

# Monographie



## Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration

Peter Bruttel

Regina Schlink

# **Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration**

Peter Bruttel  
Regina Schlink

---

Alle Rechte vorbehalten, auch die der Übersetzung  
Gedruckt bei Metrohm AG, CH-9101 Herisau, Schweiz  
8.026.5011 – 2006-02



# Inhaltsverzeichnis

1. Einführung .....	4
2. Reagenzien .....	4
3. Chemische Reaktionen .....	6
4. Volumetrie und Coulometrie .....	8
5. Detektionsmethoden (EP) .....	9
6. Geräte .....	12
7. Nebenreaktionen .....	19
8. Probenvorbereitungstechniken .....	22
9. Wasserbestimmung in Grundstoffen / Grundchemikalien .....	25
10. Wasserbestimmung in der Kosmetik und Pharmazie .....	31
11. Wasserbestimmung in Genuss- und Lebensmitteln .....	35
12. Wasserbestimmung in biologischen Proben .....	46
13. Wasserbestimmung in petrochemischen Produkten .....	47
14. Wasserbestimmung in Kunststoffen .....	49
15. Wasserbestimmung in Farben, Lacken, Lösemitteln .....	51
16. Wasserbestimmung in gasförmigen Proben .....	55
17. Wasserbestimmung in speziellen Proben .....	57

## Anhang

– Literatur .....	63
– Index .....	69

# 1. Einführung

Neben der pH-Wert Bestimmung, dem Wägen und der Säure-Base-Titration ist die Wasserbestimmung eine der weltweit in den Laboratorien am häufigsten angewandten Methoden. Neben apparativ aufwendigen Methoden wie z.B. der Infrarot-Reflexionsspektrometrie, der Gaschromatographie oder der Mikrowellenspektroskopie haben sich vorwiegend zwei Methoden durchgesetzt:

## A – Die Trocknungsmethode (Trockenschrank, Infrarotlampen und -waagen)

Die Methode ist in Normen noch weit verbreitet, hat aber folgende Nachteile:

- Es wird eigentlich der Trockenverlust und nicht unbedingt der Wassergehalt bestimmt. Neben Wasser werden auch andere flüchtige Probenbestandteile und/oder Zersetzungsprodukte mit erfasst. Es muss – um Resultate vergleichen zu können – unter streng vorgegebenen Bedingungen (Temperatur und Dauer der Trocknung) gearbeitet werden.
- Es dauert lange, bis Analysenresultate vorliegen (im Trockenschrank Stunden). Dies kann (z.B. bei Fabrikationskontrollen) zu Engpässen führen.

## B – Die Titrationsmethode

Im Gegensatz zur Trocknung handelt es sich hier um eine spezifische Methode. Wenn keine Nebenreaktionen auftreten, wird nur das Wasser erfasst. Die Methode ist schnell (normalerweise einige Minuten), kann validiert und damit auch lückenlos dokumentiert werden. Sie hat seit ihrer Einführung vor mehr als sechzig Jahren\*\* einen beispiellosen Siegeszug angetreten und ist aus vielen Laboratorien nicht mehr wegzudenken. Der Name Karl Fischer (1901–1958), kurz KF, ist in den Labors so bekannt wie diejenigen von Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) und Justus von Liebig (1803-1873).

Mit der KF-Titration kann sowohl freies als auch gebundenes Wasser bestimmt werden, z.B. in Kristallen an der Oberfläche adsorbiertes oder im Inneren eingeschlossenes Wasser. Die Methode funktioniert über einen weiten Konzentrationsbereich von ppm bis 100% und liefert reproduzierbare und richtige Resultate.

\*\* Karl Fischer

Neues Verfahren zur massanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern

*Angew. Chem.* 48, (1935) 394 – 396

# 2. Reagenzien

Karl Fischer hat bei der Entwicklung seiner neuen Analysenmethode auf die bekannte Bunsen-Reaktion zurückgegriffen, die für die Bestimmung von Schwefeldioxid in wässriger Lösung benützt wird:



Diese Reaktion liess sich auch zur Bestimmung von Wasser verwenden, wenn Schwefeldioxid im Überschuss vorhanden war und die entstehenden Säuren durch eine Base abgefangen wurden. Die Base Pyridin wurde von Karl Fischer rein zufällig gewählt weil «Pyridin eben im Gestell gestanden hat». So entstand das klassische KF-Reagenz, eine Lösung von Iod und Schwefeldioxid in einem Gemisch aus Pyridin und Methanol.

## Originalrezept nach Karl Fischer

254 g Iod werden in 5 Liter wasserfreiem Methanol gelöst. Man versetzt mit 790 g Pyridin, mischt gut und leitet 192 g flüssiges SO<sub>2</sub> ein.

1 mL KFR entspricht ca. 3 mg H<sub>2</sub>O

Der Titer dieses kombinierten Reagenzes war nicht sehr stabil – Titerbestimmungen mussten fast täglich durchgeführt werden. Abhilfe brachten da getrennte Reagenzien. Die Titrierlösung besteht aus 30 g Iod in 1 Liter Methanol. Für die Reaktionslösung werden 60 g SO<sub>2</sub> in ein Gemisch von je 300 mL Methanol und Pyridin eingeleitet. Der Titer der so hergestellten Titrierlösung nimmt innerhalb von 2 Monaten nur um ca. 1.3% ab und kann als relativ stabil bezeichnet werden (er beträgt ca. 1.7 mg H<sub>2</sub>O / mL).

Für die meisten Anwendungen ist es jedoch wünschenswert, mit einem relativ titerstabilen Einkomponenten-Reagenz zu arbeiten. Um ein solches zu erhalten, wurde Methanol durch Ethylenglykol-monomethylether (Cellosolve) ersetzt.

## Rezept nach European Pharmacopoeia 4 (2002)

Unter gutem Rühren werden zu je 700 mL Ethylenglykol-monomethylether und Pyridin 220 g fein gepulvertes Iod zugegeben. Nach dessen Auflösung (ca. 30 min) kühlt man auf -10 °C ab und leitet zügig 190 g SO<sub>2</sub> in die Lösung ein. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur 30 °C nicht übersteigt.

1 mL KFR entspricht ca. 3.5...5 mg H<sub>2</sub>O

Der üble Geruch und die Toxizität des Pyridins waren vielen Anwendern der KF-Methode ein Dorn im Auge (respektive der Nase). Es musste im Abzug gearbeitet werden, was aber nur dem Anwender, nicht aber der Umwelt Nutzen brachte. So wurde nach anderen Basen geforscht, um pyridinfreie Reagenzien zu erhalten. Dabei stellte man auch fest, dass die KF-Reaktion nur bei pH-Werten zwischen 5 und 7 schnell und stöchiometrisch abläuft.

Als Basen wurden u.a. Diethanolamin, Natriumacetat und Natriumsalicylat mit wechselndem Erfolg getestet. Schliesslich hat man mit Imidazol (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>), das dem Pyridin ähnlich aber geruchlos ist und eine höhere Basizität aufweist, eine ideale Substanz gefunden (Eugen Scholz).

Der neueste Trend geht nun dahin, dass das ebenfalls toxische Methanol durch das vergleichsweise harmlose Ethanol ersetzt wurde.

Heute unterscheidet man generell zwischen Einkomponenten- und getrennten Reagenzien; in der Volumetrie zwischen Titriermittel und Lösungsmittel, in der Coulometrie zwischen Anoden- und Kathodenlösung.

Von den verschiedenen Herstellern wird heute eine grosse Vielfalt an KF-Reagenzien und Hilfslösungen angeboten. Sie sind auf die jeweilige Anwendung ausgerichtet, d.h. massgeschneidert:

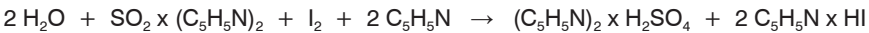
- Einkomponenten- und getrennte Reagenzien für die Volumetrie und Coulometrie.
- Pyridinhaltige und pyridinfreie Reagenzien.
- Spezielle Reagenzien für die Wasserbestimmung in Aldehyden und Ketonen.
- Volumetrische, stabile KF-Reagenzien mit einem Titer von 1 mg H<sub>2</sub>O/mL oder 2 mg H<sub>2</sub>O/mL für die Bestimmung kleiner Wassergehalte.
- Lösemittelzusätze für Fette und Öle, mit halogenierten Kohlenwasserstoffen (meist unerwünscht) oder ohne diese (z.B. mit Decanol).

- Lösemittelzusätze für polare Substanzen (z.B. Salze, Zucker).
- Puffersubstanzen/Lösungen für stark alkalische oder stark saure Proben.
- Zertifizierte Wasserstandards von 0.1...10 mg/mL H<sub>2</sub>O und der Dichte 1 g/mL.

Diese grosse Palette von Möglichkeiten erlaubt es dem Benutzer, in praktisch allen Matri- ces den Wassergehalt zu bestimmen. Ganz bestimmt lohnt es sich nicht, die Reagenzien selbst herzustellen!

### 3. Chemische Reaktionen

Karl Fischer stellte für die Wasserbestimmung mit seinem Reagenz die folgende Gleichung auf:

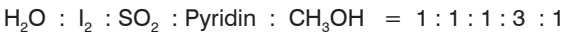


Dies ergäbe ein Molverhältnis von

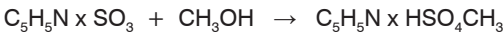
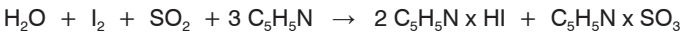


in der Annahme, dass Methanol nur als Lösungsmittel fungiert und Pyridin mit den Säuren Anlagerungsverbindungen bildet.

Dieses Molverhältnis war, wie sich durch Untersuchungen von Smith, Bryant und Mitchell herausstellte, falsch (Fischer hatte die wässrige Bunsen-Reaktion angenommen). Die drei Autoren ermittelten das Molverhältnis:

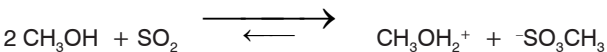


Das Wasser reagiert in einer ersten Teilreaktion und bildet das (hypothetische) Pyridin-Schwefeltrioxid, das dann mit Methanol weiter reagiert:



Zu einem späteren Zeitpunkt revidierten die Autoren diese Formel, indem Iod und SO<sub>2</sub> als Pyridin-Addukte formuliert wurden.

Aus der pH-Abhängigkeit der Reaktionskonstanten leiteten später Verhoef und Barendrecht die Erkenntnis ab, dass im KF-Reagenz nicht das SO<sub>2</sub> als reaktive Komponente fungiert sondern das Monomethylsulfite-Ion, das aus SO<sub>2</sub> und Methanol entsteht:



Sie stellten zudem fest, dass Pyridin kein Reaktionspartner ist, sondern nur eine Puffersubstanz (z.B. wird bei gleichem pH-Wert mit Natriumsalicylat dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit erreicht). Pyridin kann damit durch eine andere, geeignete Base (RN) ersetzt werden. Die zugesetzte Base bewirkt, dass sich das Gleichgewicht weitgehend nach rechts verschiebt:



So könnte jetzt die KF-Reaktion in methanolischer Lösung wie folgt formuliert werden:



#### Einfluss des Wassergehaltes

Der Wassergehalt des Arbeitsmediums beeinflusst die Stöchiometrie der KF-Reaktion. Wenn er 1 mol/L (18 g/L) übersteigt, ändert sich das Reaktionsverhalten zu Gunsten der

Bunsengleichung von wässrigen Lösungen. Das heisst, pro  $I_2$  resp.  $SO_2$  werden 2  $H_2O$  verbraucht. Einen so hohen Wassergehalt in einem grossen Probenvolumen zu titrieren ist unwirtschaftlich. Wichtig ist hier, die Probe zu verdünnen und/oder ein kleines Probeneinmass zu verwenden. Bei Verwendung getrennter KF-Reagenzien ist die Wasserkapazität des Lösungsmittels zu beachten, dies besonders bei Folgetitrationen. (Die Wasserkapazität dieser Lösungsmittel liegt in der Regel bei 5...7 mg/mL, das heisst bei einer Lösungsmittelvorlage von 25 mL bei max. 125...175 mg  $H_2O$ .)

### Einfluss des organischen Lösungsmittels

Theoretisch können auch nicht alkoholhaltige KF-Reagenzien verwendet werden. Aber auch hier ändert sich die Stöchiometrie. In protischen Lösungsmitteln, z.B. Methanol oder Ethanol, ist das Verhältnis  $H_2O : I_2 = 1 : 1$ , in aprotischen Lösungsmitteln, z.B. DMF, ist das Verhältnis  $H_2O : I_2 = 2 : 1$ . Zwischenwerte (ungerade Verhältnisse) werden z.B. bei Propanol, Butanol und anderen, länger-kettigen Alkoholen beobachtet. Dies hat mit der Reaktivität des verwendeten Alkohols zu tun. (In Methanol liegen 100%, in Propanol ca. 80% und in Butanol nur noch ca. 50% als Sulfitester vor). Bei den üblicherweise verwendeten KF-Reagenzien ist aber eine Änderung der Stöchiometrie nicht zu befürchten, weil:

- die Titerstellung und Wasserbestimmung im selben Titriermedium erfolgen und
- im Laufe der Titration der Alkoholanteil in der Vorlage dauernd erhöht wird.

### Kinetik der KF-Reaktion

Cedergren hat (als Erster?) den KF-Reaktionsablauf gründlich untersucht und herausgefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigenden Konzentrationen an  $SO_2$ ,  $I_2$  und  $H_2O$  ansteigt. Die Reaktion ist 1. Ordnung – bezogen auf jede Einzelkomponente. Für die Geschwindigkeitskonstante K aus der Gleichung:

$$- d [I_2] / dt = K [I_2] \times [SO_2] \times [H_2O]$$

fand er den Wert:

$$K = (1.2 \pm 0.2) \times 10^3 \times I_2 \times mol^{-2} \times s^{-1} \quad \log K = 3.08 \pm 0.08$$

Verhoef und Barendrecht bestätigten die Resultate von Cedergren, fanden aber gleichzeitig heraus, dass die Reaktionskonstante K vom pH-Wert der Lösung abhängt:

- Bis pH = 5 steigt log K linear mit dem pH-Wert an.
- Im Bereich zwischen pH = 5.5 und 8 ist die Reaktionsgeschwindigkeit konstant (es bildet sich ein Plateau).
- Bei pH-Werten oberhalb von 8 steigt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder leicht an (wahrscheinlich treten Nebenreaktionen auf).

Aus dem Anstieg von K im sauren Bereich schliessen die Autoren, dass nicht  $SO_2$ , sondern die Sulfitbase die reaktive Komponente ist.

Durch die Konzentration an Iodidionen wird die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls stark beeinflusst. Das Iod der KF-Lösung reagiert mit Iodid zu Triiodid, wobei das Gleichgewicht stark nach rechts verschoben wird:



Freies Iod reagiert aber bei der Oxidation des Methylsulfits sehr viel schneller als Triiodid ( $\Delta K$  ca.  $10^4$ ). Diese Reaktion ist ebenfalls pH-abhängig.



## 4. Volumetrie und Coulometrie

Wichtig für beide Verfahren ist, dass:

- das KF-Reagenz möglichst präzise, genau, reproduzierbar und mit hoher Auflösung dosiert wird und
- die Titrierzelle möglichst dicht ist. Es soll aus der Umgebungsluft so wenig Wasser wie möglich eindringen.
- Das an den Glaswänden der Zelle haftende Wasser (Wasserfilm, innen) muss durch Schwenken des konditionierten Titriergefässinhaltes heruntergespült werden.

### Volumetrie

Erst mit der Einführung der Kolbenbüretten in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts (wie sich das anhört!) durch Metrohm wurde es möglich, ohne erheblichen apparativen Aufwand volumetrisch nach Karl Fischer zu titrieren. Weitere Erleichterungen und Verbesserungen brachte die Einführung der Wechseinheiten in den 60er Jahren, ebenfalls durch Metrohm.

Metrohm-Titrinos titrieren mit einer Auflösung von 10'000 Impulsen pro Bürettenvolumen, Metrohm-Titrandos sogar mit einer solchen von 20'000 Impulsen pro Bürettenvolumen. In der Regel wird mit Kolbenbüretten von 5 mL, 10 mL oder 20 mL Inhalt titriert, das heisst die Auflösung bei den Titrinos beträgt 0.5  $\mu\text{L}$ ...2  $\mu\text{L}$  und bei den Titrandos sogar 0.25  $\mu\text{L}$  ...1  $\mu\text{L}$ .

Diese hohe Auflösung gewährt eine hohe Präzision, bedeutet aber nicht, dass bis hinunter zu dieser Auflösungsgrenze titriert werden kann. Der Eintrag von Luftfeuchte kann auch bei dichten Titrierzellen einen Verbrauch von bis zu 20  $\mu\text{L}$  Reagenz pro min verursachen. Dieser Wert wird bei Metrohm-Titratoren als Blindwert-Drift bestimmt und automatisch in die Endberechnung einbezogen.

Volumetrisch werden bevorzugt höhere (absolute) Wassergehalte titriert. Die Volumetrie bietet weiter die Vorteile, dass auch feste oder pastöse Proben direkt ins Titriergefäss eingebracht werden können und dass mit einer Vielzahl von geeigneten, der Probe angepassten organischen Lösungsmitteln gearbeitet werden kann.

Selbstverständlich lassen sich volumetrisch auch kleine Wassergehalte bestimmen, z.B. in Lösungsmitteln. Bei entsprechendem Probeneinmass und Verwendung verdünnter KF-Reagenzien liegt der untere Bestimmungsbereich bei ca. 50...100 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ .

Trotz grosser Fortschritte bei der Herstellung von KF-Reagenzien sind diese nicht titerstabil. Ein kleiner Nachteil der Volumetrie ist deshalb, dass der Titer immer wieder bestimmt werden muss.

### Coulometrie

Anstelle einer Bürette wird hier der elektrische Strom zur Reagenzerzeugung benutzt – sozusagen eine «elektronische Bürette». Der Strom setzt aus dem iodidhaltigen KF-Reagenz durch Elektrolyse die stöchiometrisch entsprechende Menge Iod frei.

Es gelten die Faradayschen Gesetze:

$$m = \frac{M \times Q}{z \times F}$$

m = Masse des umgesetzten Stoffes in g

M = molare Masse in g/mol

Q = gemessene Ladungsmenge in Ampèresekunden

z = Zahl der ausgetauschten Elektronen (Äquivalenzzahl, Ladungszahl)

F = elektrochemisches Äquivalent, 1 F = 96'485 Coulomb/mol

(1 Coulomb = 1 C = 1 Ampèresekunde = 1 A s)

Beispiel für Iod:  $2 \text{I}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$

$z = 2$ ,  $M = 253.8$  ( $\text{I}_2$ )

Durch 96'485 A werden während 1 s 126.9 g Iod freigesetzt – oder durch 100 mA werden während 10 s 1.315 mg Iod erzeugt.

Voraussetzungen für die coulometrische Titration sind:

- Der Prozess muss mit 100%iger Stromausbeute ablaufen.
- Es dürfen keine Nebenreaktionen auftreten.
- Die Oxidation oder Reduktion muss zu einer definierten Oxidationsstufe führen.

Mit den modernen coulometrischen Reagenzien erfüllen die Metrohm-KF-Coulometer diese Voraussetzungen. Sie arbeiten nach dem Prinzip der *galvanostatischen Coulometrie*, das heisst mit *konstanter Stromstärke*.

Es laufen die gleichen chemischen Prozesse wie bei der volumetrischen KF-Titration ab, das heisst, 1  $\text{H}_2\text{O}$  verbraucht 1  $\text{I}_2$ . Da das Iod aus den Iodiden der KF-Lösung elektrolytisch erzeugt wird, handelt es sich bei der coulometrischen Wasserbestimmung um eine Absolutmethode – es muss kein Titer bestimmt werden!

Zur Ioderzeugung an der Anode arbeiten Metrohm-KF-Coulometer mit variablen Stromstärken und Pulslängen (100, 200 und 400 mA – bei Zellen ohne Diaphragma mit einer konstanten Stromstärke von 400 mA). Höhere Stromstärken haben sich nicht bewährt – es können Nebenreaktionen und Wärmeentwicklung auftreten. Das Arbeiten mit variablen Pulslängen erlaubt eine präzise «Iod-Dosierung» auch in der Nähe des Titrationsendpunktes.

Das Gerät misst die Zeit und den geflossenen Strom, die nötig waren, um den Titrationsendpunkt zu erreichen. Das Produkt Zeit x Strom ist direkt proportional zur erzeugten Iodmenge respektive zur bestimmten Wassermenge.

Die coulometrische Wasserbestimmung wird vor allem für die Bestimmung kleiner Wassermengen eingesetzt. Grössere Wassermengen benötigen viel Zeit und/oder die Wasserkapazität des KF-Reagenzes kann überschritten werden, was zu fehlerhaften Resultaten führt. Metrohm-KF-Coulometer arbeiten in einem Bestimmungsbereich von 10  $\mu\text{g}$  ...200 mg  $\text{H}_2\text{O}$  mit einer Auflösung von 0.1  $\mu\text{g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

## 5. Detektionsmethoden

Um das Ende der KF-Reaktion festzustellen – das heisst den Titrationsendpunkt, an dem alles  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt ist – benötigt man Detektions- oder Indikationsverfahren. Die titrimetrische Massanalyse steht und fällt mit der Endpunktserkennung. Den Indikationsverfahren kommt somit eine grosse Bedeutung zu. Neben der Titriermitteldosierung leisten sie einen bedeutenden Beitrag zur Reproduzierbarkeit und vor allem zur Richtigkeit der Ergebnisse.

### 5.1 Visuelle oder photometrische Indikation

Karl Fischer hatte seinerzeit nur die Möglichkeit, den Titrationsendpunkt visuell festzustellen. Diese Methode bedarf einer grossen Routine und ist in der Regel nur bei ungefärbten Probelösungen anwendbar. Bei Iodüberschuss verfärbt sich die Lösung zunehmend gelb bis braun (bei grossem Iodüberschuss). Dies zeigt schon die Schwierigkeit auf, auf welchen Punkt der Verfärbung titriert werden muss. Dazu kommt, dass diese Verfärbungen in polaren (z.B. Methanol) und unpolaren (z.B. Chloroform, DMF) Lösungsmitteln verschie-

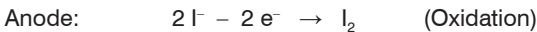
den sind. Weitere Nachteile dieser Methoden sind, dass sie kaum automatisierbar oder validierbar sind. Sie wurden denn auch schnell aufgegeben, als elektrometrische Indikationsmethoden zur Verfügung standen (gegen Ende der Vierzigerjahre).

## 5.2 Elektrometrische Indikationsverfahren

In der Zwischenzeit haben sich Indikationsmethoden mit zwei polarisierten (polarisierbaren) Elektroden durchgesetzt. Meist werden Doppel-Pt-Draht- oder Doppel-Pt-Ringelektroden verwendet.

### 5.2.1 Biamperometrische Indikation (Upol oder dead stop)

Hier wird eine konstante Spannung von max. 500 mV an die Elektroden gelegt und der resultierende Strom erfasst. Die Methode wurde zuerst vor allem für wässrige, iodometrische Titrationen angewendet. Dabei laufen an den Elektroden folgende Reaktionen ab:



Der Zusammenhang zwischen Spannung, Strom und Konzentration des Depolarisators (Iod respektive Triiodid) verhält sich analog zur Polarographie, das heisst am Anfang sind nur geringe Spannungen notwendig, um einen Stromfluss zu erzeugen. Dann steigt die Spannung – in Abhängigkeit von der Iodkonzentration – steil an und der Strom erhöht sich bei Erreichen des Diffusionsgrenzstroms nur noch geringfügig. Wird die Spannung dann weiter erhöht, kann es zur Zersetzung des Lösungsmittels oder des Leitsalzes kommen.

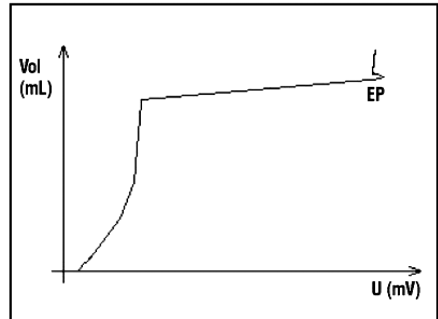
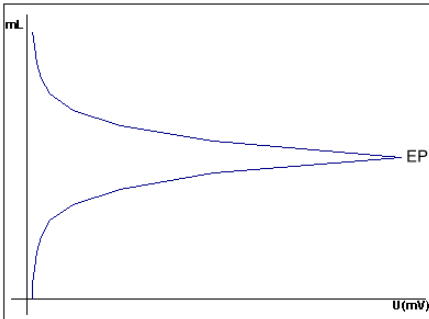
Es fliesst also ein Strom, solange Iod anwesend ist. Ist das Iod verbraucht (z.B. bei der Titration mit Thiosulfat), fällt der Strom abrupt auf 0 ab (daher der Name «dead stop»), der Widerstand zwischen den Elektroden nimmt stark zu und die Elektroden sind wieder polarisiert. Bei der KF-Titration verhält es sich umgekehrt. Bei  $\text{H}_2\text{O}$ -Überschuss fliesst nur ein Minimalstrom, der bei Iodüberschuss auf wenige  $\mu\text{A}$  ansteigt. Der dabei durch elektrochemische Umsetzung auftretende «Wasserverlust» ist unbedeutend. Er beträgt bei 50  $\mu\text{A}$  und 30 s theoretisch ca. 1  $\mu\text{g}$   $\text{H}_2\text{O}$ . Die Abbildung zeigt ein Beispiel einer biamperometrisch indizierten Titrationskurve:



Biamperometrisch indizierte Titrationskurve

### 5.2.2 Bivoltametrische Indikation ( $I_{pol}$ )

Hier wird zwischen den beiden Elektroden ein kleiner Gleich- oder Wechselstrom (AC bedeutend empfindlicher als DC, daher AC meist nur für coulometrische Titrations verwendet) angelegt und die resultierende Spannung gemessen. Das Aussehen der Titrationskurven ähnelt dem mit der Bipotentiometrie erhaltenen, die Sprünge sind aber meist ausgeprägter und «grösser». Sind Probelösung und Titriermittel elektrochemisch aktiv, entstehen Peak- oder V-förmige Titrationskurven. Ist nur ein Partner elektrochemisch aktiv (das KFR mit Iodüberschuss), entstehen L-förmige Kurven. Beispiele:



Beispiele bivoltametrisch indizierter Titrationskurven

Die resultierenden Spannungen bei Iod- respektive Wasserüberschuss sind selbstverständlich von der angelegten Strommenge ( $I_{pol}$ ) abhängig. Hier drei Beispiele (Doppel-Pt-Draht-Elektrode):

$I_{pol} = 50 \mu A$ , U ca. 100 mV bei Iodüberschuss, ca. 680 mV bei  $H_2O$ -Überschuss

$I_{pol} = 10 \mu A$ , U ca. 5 mV bei Iodüberschuss, ca. 580 mV bei  $H_2O$ -Überschuss

$I_{pol} = 1 \mu A$ , U ca. 0 mV bei Iodüberschuss, ca. 350 mV bei  $H_2O$ -Überschuss

Der Titrationsendpunkt wird ermittelt, indem man eine Abschaltspannung vorgibt, bei deren Unterschreitung die Reagenzzugabe gestoppt wird. Der «Idealendpunkt» wird am besten experimentell eruiert. Wird nämlich die Spannung zu tief gewählt, ist ein zu grosser Iodüberschuss notwendig, um den Abschaltpunkt zu erreichen. Wird sie zu hoch gewählt, startet die Titration nicht, weil zur Erreichung dieser Spannung kein freies Iod benötigt wird (Zersetzung des Lösungsmittels oder des Elektrolyten).

Bei allen Indikationsverfahren wird übertitriert (Iodüberschuss). Gegenüber der visuellen Methode haben die elektrometrischen Verfahren den Vorteil, dass immer auf den gleichen (geringen) Iodüberschuss titriert wird und so bessere Reproduzierbarkeiten und Genauigkeiten erreicht werden.

## 6. Geräte

### 6.1 Volumetrische Karl-Fischer-Titration

Metrohm bietet eine grosse Auswahl an Geräten zur volumetrischen KF-Titration, angefangen mit einfachen Geräten zur Wasserbestimmung im Routinebetrieb bis hin zu High-end-Geräten mit vielfältigen Vorteilen. Gemeinsam ist den Geräten, dass sie sich einfach bedienen lassen und schnelle, präzise und reproduzierbare Ergebnisse liefern.

Bei den Karl-Fischer-Titrinos und dem Titrando mit Karl-Fischer-Modus handelt es sich um automatisierte Titrationsysteme, welche die Titration selbsttätig ausführen, d.h. Titrationsgeschwindigkeit und Volumeninkrement werden entsprechend dem vom Indikationssystem gemessenen Signal geregelt. Zudem kann das Probengewicht über eine angeschlossene Waage direkt an das Titrationsystem geschickt werden. Resultate, Kurven, Parameter und Konfigurationsdaten können entweder ausgedruckt oder in eine PC-Datenbank übertragen werden.

Die Titratoren verfügen sowohl über die bivalentmetrische ( $I_{\text{pol}}$ ) als auch biamprometrische ( $U_{\text{pol}}$ ) Endpunktdetektion. Die Regelparameter können bei beiden Arten der Endpunktdetektion frei gewählt werden. Dies hat den Vorteil, dass die Regelparameter bei heiklen Proben und speziellen Reagenzien, z.B. bei Zusatz von Lösevermittlern, optimiert werden können. Mit den Standardeinstellungen werden in der Regel gute Resultate erzielt.

Langsam reagierende Reagenzien (z.B. pyridinhaltige) machten eine zusätzliche Abschaltverzögerung bei Erreichen des Endpunktes notwendig, d.h. der Endpunktsspannung bzw. der Endpunktstrom musste nach Erreichen des Endpunktes einige Sekunden gehalten werden. Im Laufe der Entwicklung neuer Reagenzien und der Verbesserung der Geräte wurde die Abschaltverzögerung durch das Drift-Stop-Kriterium abgelöst. Neben einer vorgegebenen Spannung (bzw. Strom) muss auch ein gewisser Driftwert erreicht werden. Die Drift gibt an, wie viel KF-Reagenz pro Zeiteinheit verbraucht wird, um die Titrierzelle trocken zu halten. Der Driftwert liegt im Allgemeinen für «trockentitrierte» Titrierzellen in der Grössenordnung einiger  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ziel bei der absoluten Drift-Stop-Korrektur ist es, den vor der Titration gemessene Driftwert zu erreichen. In der Praxis hat sich gezeigt, dass das Einstellen einer identischen Drift die Titrationszeit wesentlich verlängern kann, weshalb die Verwendung eines relativen Drift-Stop-Kriteriums empfehlenswert ist. Bei der relativen Stop-Drift wird die Titration bei einer etwas höheren Drift als der Anfangsdrift gestoppt.

Wenn sehr kleine Wassermengen bestimmt werden sollen oder wenn eine lange Titrationszeit notwendig ist, sollte mit der automatischen Driftkorrektur gearbeitet werden. Hierbei wird der Driftwert mit der Titrationszeit multipliziert und der so erhaltene Wert vom dosierten Volumen abgezogen.

Neben dem Indikationssystem trägt auch die Auflösung der Bürette zur Genauigkeit und Wiederholbarkeit der Ergebnisse bei. Metrohm-Standardbüretten dosieren mit einer Auflösung von 10'000 Schritten pro Zylindervolumen. Dies bedeutet, dass bei einer 5-mL-Bürette in der Nähe des Endpunkts mit 0.5- $\mu\text{L}$ -Schritten dosiert wird. Bei Einsatz des Titrandos in Kombination mit der intelligenten Wechseleinheit können Sie nicht nur den aktuellen Titer auf dem Datenchip der Wechseleinheit speichern, sondern dosieren auch mit einer einmaligen Auflösung von 20'000 Schritten pro Zylindervolumen.

Prinzipiell können mit den Metrohm-KF-Titratoren alle gängigen KF-Reagenzien verwendet werden. Allerdings ist zu beachten, dass die Reagenzien nicht titerstabil sind. Deshalb sollte routinemässig eine TiterEinstellung erfolgen. Der Zeitraum zwischen den Titerstel-

lungen hängt zum einen von der Wahl des Reagenzes und zum anderen von der Dichtigkeit der Titrierzelle ab.

Zur Titerstellung bieten führende Reagenzienhersteller zertifizierte Wasserstandards an. Es ist auch möglich, den Titer mit Wasser zu stellen. Hierbei ist zu beachten, dass mit sehr kleinen Volumen gearbeitet werden muss und das Handling anfangs etwas gewöhnungsbedürftig ist. Wir empfehlen deshalb die Verwendung zertifizierter Standards; hier kann die zugegebene Menge rückgewogen werden und die Volumendosierung entfällt. Festsubstanzen wie di-Natriumtartrat-Dihydrat können ebenfalls verwendet werden, allerdings ist dabei stets auf eine vollständige Auflösung in der Titriervorlage zu achten. Standardlösungen sind erhältlich mit den Wassergehalten  $10,0 \pm 0,1$  mg/g (für volumetrische Wasserbestimmungen),  $1,0 \pm 0,03$  mg/g oder  $0,1 \pm 0,005$  mg/g (für coulometrische Bestimmungen) und werden in Ampullen angeboten. Handhabung der Standards:

Gleich nach dem Aufbrechen der entsprechenden Ampulle wird die Spritze etwa zur Hälfte mit der Standardlösung gefüllt. Man spült die Spritze, indem man sie umdreht, d.h. kurze Zeit mit der Nadelspitze nach oben hält und dann den gesamten Inhalt (Luft und Standardlösung) wieder ausstösst. So ist sichergestellt, dass die Innenwand der Spritze vollständig mit der Lösung benetzt wird. Anschliessend füllt man die Spritze mit dem gesamten verbliebenen Ampulleninhalt, ohne dabei Luft anzusaugen. Nachdem die Nadel abgewischt wurde, wird die Spritze auf der Waage tariert und der KF-Titrator gestartet. Ein Teil der Standardlösung wird in einem Zug eingespritzt. Hier bestehen zwei Möglichkeiten:

- Es wird direkt unter die Oberfläche der KF-Lösung eingespritzt.
- Man spritzt ein, ohne die Nadel einzutauchen. Der letzte Tropfen wird wieder in die Spritze eingezogen.

Man zieht die Spritze heraus und wiegt sie zurück. Das Probengewicht kann direkt von der Waage zum KF-Titrator gesandt oder manuell eingegeben werden.

Besondere Aufmerksamkeit sollte auch der Titrierzelle geschenkt werden. Wasser ist allgegenwärtig: Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% enthalten 0.5 mL Luft bei 25 °C ca.  $7 \mu\text{g}$   $\text{H}_2\text{O}$ . Deshalb ist die Dichtigkeit der Titrierzelle unbedingt zu gewährleisten und sollte regelmässig überprüft werden. Den Dichtungsringen der Zelle und dem Molekularsieb sind dabei besondere Aufmerksamkeit zu schenken – Drift überprüfen! Vor und zwischen den Bestimmungen wird die Zelle durch das Titriergerät automatisch konditioniert. Es ist ratsam, sie dabei von Zeit zu Zeit zu schwenken, um auch an den Wänden haftendes Wasser zu entfernen. Wichtig dabei ist, dass ein konstanter, möglichst tiefer Driftwert erreicht wird.



Titrande 841 mit Touch Control, KF-Titrator 803 und «Reagent Organizer».

## 6.2 Coulometrie

Im Unterschied zur volumetrischen Karl-Fischer-Titration wird in der KF-Coulometrie kein Titrant zugegeben, sondern das benötigte Iod wird direkt im iodidhaltigen Elektrolyten auf elektrochemischem Wege erzeugt («elektronische Bürette»). Zwischen der elektrischen Ladungsmenge und der Menge des erzeugten Iods besteht eine streng quantitative Beziehung, die für die hochpräzise Dosierung des Iods verwendet wird.

Zur Ioderzeugung an der Anode arbeiten Metrohm-KF-Coulometer mit variablen Stromstärken und Puls-längen (100, 200 und 400 mA). Höhere Stromstärken haben sich nicht bewährt – es können Nebenreaktionen und Wärmeentwicklung auftreten. Das Arbeiten mit variablen Puls-längen erlaubt eine präzise «Ioddosierung» auch in der Nähe des Titrationsendpunktes.

Das Gerät misst die Zeit und den geflossenen Strom, die nötig waren, um den Titrationsendpunkt zu erreichen. Das Produkt Zeit x Strom ist direkt proportional zur erzeugten Iodmenge respektive zur bestimmten Wassermenge.

Die coulometrische Wasserbestimmung wird vor allem für die Bestimmung kleiner Wassermengen eingesetzt. Grössere Wassermengen benötigen viel Zeit und/oder die Wasserkapazität des KF-Reagenzes kann überschritten werden, was zu fehlerhaften Resultaten führt. Metrohm-KF-Coulometer arbeiten in einem Bestimmungsbereich von 10 µg...200 mg H<sub>2</sub>O mit einer Auflösung von 0.1 µg H<sub>2</sub>O.

Die Erzeugung des Iods erfolgt mittels einer Generatorelektrode. Es gibt zwei verschiedene Typen von Generatorelektroden:

### A) Diaphragmale Generatorelektrode:

Die diaphragmale Generatorelektrode ist einfach in der Handhabung und leicht zu reinigen. Es wird nur ein Reagenz benötigt. Es sollte aber darauf geachtet werden, dass nur Reagenzien verwendet werden, die für diaphragmale Generatorelektroden bestimmt sind. Da sich keine Feuchtigkeitsdepots im Diaphragma festsetzen können, besteht ein weiterer Vorteil darin, dass die Elektrode immer rasch arbeitsbereit ist. Bei der diaphragmalen Generatorelektrode gibt es keinen Kathodenraum, da die Reduktion an einer Platinoberfläche stattfindet.

### B) Generatorelektrode mit Diaphragma:

Die Generatorelektrode mit Diaphragma sollte dann eingesetzt werden, wenn Ihre Proben Ketone und Aldehyde enthalten, da Spezialreagenzien dafür nur für Generatorelektroden mit Diaphragma erhältlich sind. Auch bei Reagenzien mit niedriger Leitfähigkeit (so erniedrigt z.B. der Zusatz von Chloroform die Leitfähigkeit) und wenn im unteren Spurenbereich gemessen wird, sollte eine Elektrode mit Diaphragma verwendet werden. Reagenzien für die coulometrische Wasserbestimmung bestehen aus einem Anolyten, der ins Titriergefäss und einem Katholyten, der in den Kathodenraum gefüllt wird. Der Stand beider Flüssigkeiten sollte etwa gleich sein, um zu verhindern, dass durch den Druckausgleich Anolyt in den Kathodenraum gelangt und umgekehrt.

Die Endpunktserkennung erfolgt durch eine Doppel-Platin-Elektrode und entspricht weitgehend derjenigen der volumetrischen Karl-Fischer-Titration.

Da es sich bei der coulometrischen KF-Methode um eine Absolutmethode handelt, muss kein Titer bestimmt werden. Es muss nur sichergestellt sein, dass die Reaktion welche das Iod erzeugt zu 100% abläuft. Bei den derzeit erhältlichen Reagenzien ist dies der Fall, es empfiehlt sich aber, ab und zu das Gesamtsystem mit Hilfe zertifizierter Wasserstandards



mit Wassergehalten von  $1,0 \pm 0,03$  mg/g oder  $0,1 \pm 0,005$  mg/g zu überprüfen. Die Handhabung der Standards ist unter 6.1 «Volumetrische KF-Titration» beschrieben.

In der Coulometrie werden Ganzglaszellen als Titrierzellen verwendet, da Titrierzellen mit Kunststoffdeckel eine gewisse Durchlässigkeit gegenüber Wasserdampf haben. Dies hat wenig Einfluss bei volumetrischen KF-Titrationen, da allgemein höhere Wassergehalte bestimmt werden als in der KF-Coulometrie. Natürlich ist auch hier darauf zu achten, dass die Zelle so dicht wie möglich ist.



Metrohm-KF-Coulometer 756



Generatorzellen für Metrohm-KF-Coulometer:  
links ohne, rechts mit Diaphragma

### 6.3 Der Karl-Fischer-Ofen

Viele Substanzen geben ihr Wasser nur sehr langsam oder erst bei hohen Temperaturen ab. Sie sind daher für die direkte Karl-Fischer-Titration nicht geeignet. Ein weiteres Problem ist die geringe Löslichkeit gewisser Proben in Alkoholen. Traditionelle Methoden empfehlen hier die Verwendung gesundheitsschädlicher Lösungsvermittler oder eine aufwendige Probenvorbereitung. Andere Substanzen reagieren mit den KF-Reagenzien unter Wasserfreisetzung oder Iodverbrauch, wodurch das Ergebnis verfälscht wird.

Die genannten Probleme können durch Anwendung der Ausheizmethode umgangen werden. Dabei wird die zu untersuchende Substanz in einem vorgeschalteten Ofen erhitzt, das freigesetzte Wasser mit einem trockenen Trägergasstrom in die Titrierzelle überführt und dort durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Da nur das Wasser in die Vorlage gelangt, die Probe selbst dagegen nicht mit dem KF-Reagenz in Kontakt kommt, sind unerwünschte Nebenreaktionen und Matrixeffekte ausgeschlossen.

Gearbeitet wird entweder mit dem konventionellen Röhrenofen oder mit Öfen, welche die Vial-Technik verwenden:

Beim KF-Ofen 768 handelt es sich um einen konventionellen Röhrenofen. Die Proben werden mittels Wägelöffel in das Probeschiffchen eingebracht, welches dann nach Start der Bestimmung automatisch in den Ofen transportiert wird.



Der KF-Thermoprep 832 ist die Weiterentwicklung des konventionellen Karl-Fischer-Trockenofens. Die Proben werden nicht mehr mittels Probenschiffchen in den Ofen eingebracht, sondern es kommt die Vial-Technik zum Einsatz. Die zu untersuchenden Substanzen werden direkt in Probenvials eingewogen, diese dicht verschlossen und so im Ofen positioniert. Eine Doppelhohnadel durchsticht das Septum des Gefässes. Über die Einlassnadel wird ein trockener Trägergasstrom (Luft oder Inertgas) durch die erhitzte Probe geleitet. Das mit der ausgetriebenen Feuchtigkeit beladene Trägergas strömt dann durch die Abluftnadel weiter über einen beheizten Transferschlauch direkt in die Titrierzelle, in der die Karl-Fischer-Wasserbestimmung erfolgt. Diese kann je nach Wassergehalt der Probe volumetrisch oder, im Spurenbereich, coulometrisch durchgeführt werden. Durch das Arbeiten mit den Vials kann der Ofen nicht durch die Probe kontaminiert werden, folglich können auch keine Verschleppungs- und Memory-Effekte auftreten. Zusätzlich verhindert der hermetische Verschluss der Gefässe mit PTFE-beschichteten Septen zuverlässig Verfälschungen des Wassergehalts durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der Umgebungsluft.

#### **6.4 Automation in der Karl-Fischer-Titration**

Bei grossen Probenmengen lohnt sich der Einsatz eines Probenwechslers. Die Vorteile liegen nicht nur im Zeitgewinn des Laborpersonals: Automatisierte Systeme kontrollieren Bedienungsabläufe und verbessern Reproduzierbarkeit und Genauigkeit. Bei der automatisierten KF-Titration ergibt sich zusätzlich die Schwierigkeit, dass in handelsüblichen KF-Probenwechslern nicht in dicht geschlossenen Systemen gearbeitet und somit ein Eindringen von atmosphärischer Feuchtigkeit nicht vermieden werden kann. Bei Wassergehalten  $> 1\%$  lassen sich diese Störeinflüsse durch den Abzug eines Blindwerts, der zuvor bestimmt wurde, korrigieren. Der Einsatz solcher Wechsler empfiehlt sich grundsätzlich nur bei volumetrischen Bestimmungen.

Der Easy Sample Changer 824 erlaubt durch seine vordefinierten Methoden das problemlose und einfache Abarbeiten von Probenserien. Die umfangreiche Karl-Fischer-Ausrüstung ermöglicht die Wasserbestimmung in flüssigen und festen Substanzen. Die Proben werden in Glasgefässe eingewogen und mit einer Aluminiumfolie abgedeckt. Für die Bestimmung transportiert der Easy Sample Changer 824 die jeweilige Probe zur Titrierstation und bringt den Titrierkopf in Arbeitsposition. Über ein Remote-Signal wird erst die Zugabe des Lösemittels und anschliessend die Titration gestartet.

Metrohm bietet Ihnen aber auch die Möglichkeit, Proben mit Wassergehalten  $< 1\%$  automatisch zu bestimmen:

Der Sample Processor XL 789 ist der erste Probenwechsler weltweit, der zuverlässige und reproduzierbare Resultate in Kombination mit dem KF-Coulometer liefert. Hier werden, wie bei der Ofentechnik, die Proben in Vials eingewogen, danach mittels Septen hermetisch verschlossen und auf dem Probenrack platziert. Mit Hilfe eines Pipettiersystems, welches auf die speziellen Bedingungen der KF-Titration (Minimierung des Eindringens der atmosphärischen Feuchtigkeit) angepasst ist, wird ein definiertes Volumen der Probe in die Coulometerzelle transportiert, wo dann der Wassergehalt bestimmt wird.

Durch den Einsatz des Oven Sample Processor 774 wird auch die Automatisierung der Ausheizmethode ermöglicht. Das Prinzip entspricht dem des KF-Thermoprep 832, nur dass die Probenvials auf dem Rack des Oven Sample Processors platziert werden. Bei der Analyse wird das Probengefäss vom Drehteller oberhalb des Ofens positioniert und dann automatisch in den Heizblock abgesenkt.

Der Oven Sample Processor bietet darüber hinaus die Möglichkeit, Temperaturgradienten zu fahren. Anhand der registrierten Wasserfreisetzungskurve kann die für die jeweilige Probe optimale Ausheiztemperatur bestimmt werden. Die Kurve erlaubt zudem Aussagen über die Kinetik der Wasserfreisetzung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Titration kann je nach Wassergehalt der Probe volumetrisch oder, im Spurenbereich, coulometrisch durchgeführt werden.



Oven Sample Processor 774 mit KF-Coulometer 756



Seitenansicht des Oven Sample Processors 774 mit coulometrischer KF-Zelle



KF-Titratorstand 803

## 6.5 Zubehör zur Karl-Fischer-Titration

Eine reiche Auswahl an Zubehör erleichtert die praktische Durchführung der Karl-Fischer-Titration im Labor:

Nutzen Sie den KF-Titrierstand 703 zum Rühren und zum manuellen Austauschen des verbrauchten Arbeitsmediums. Mit der integrierten Membranpumpe kann Lösemittel abgesaugt und zugefügt werden, ohne dass die Zelle geöffnet werden muss. Dies verkürzt die Konditionierzeit wesentlich und minimiert den Umgang des Anwenders mit Chemikalien. Der Ti-Stand 803 entspricht dem Ti-Stand 703, ist aber in seiner Funktionalität und im Design an den Titrande angepasst.

Bei den KF-Coulometern und dem Titrande ist der Reagenzwechsel mittels eines Dosinos noch komfortabler durchzuführen. Sie definieren den Zeitpunkt und das Gerät führt den Austausch automatisch durch.

Sind spezielle zusätzliche Schritte, wie z.B. Titration in der Wärme oder Homogenisieren der Probe in der Titrierzelle notwendig, gibt es speziell auf Ihre Applikation zugeschnittenes Zubehör. Hier einige Beispiele:



Wägelföfel zur Zugabe fester Proben



Heizbare Zelle zur Titration in der Wärme

## 6.6 Software

Alle KF-Titrinos und KF-Coulometer werden inklusive der Software Vesuv ausgeliefert, welche das simultane Sammeln und Abspeichern von Resultaten von mehreren gleichzeitig angeschlossenen Geräten erlaubt. Vesuv unterstützt das Verifizieren der in der Datenbank abgelegten Titrationsdaten und -kurven sowie den Export an ein Labordatensystem.

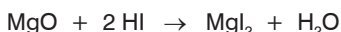
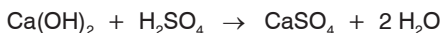
Bei automatisierten Systemen empfiehlt sich der Einsatz der Titrationssoftware **tiamo**<sup>TM</sup>. Neben einer Datenbank bietet **tiamo** auch die Möglichkeit, selbst komplexe Systeme vom PC aus zu steuern. Zudem ist **tiamo** FDA-konform. Der Oven Sample Processor wird automatisch mit **tiamo** ausgeliefert, kann aber natürlich auch als «Stand-alone»-System genutzt werden.

## 7. Nebenreaktionen

Die KF-Wasserbestimmung ist nur spezifisch, wenn keine Nebenreaktionen mit den KF-Reagenzien ablaufen. Es darf also durch Nebenreaktionen kein Wasser freigesetzt werden oder die Probe darf kein Iod verbrauchen, respektive freisetzen. Durch geeignete Massnahmen können die meisten (unerwünschten und störenden) Nebenreaktionen unterdrückt werden. Die wichtigsten dieser Störsubstanzen sind:

### 7.1. Carbonate, Hydroxide und Oxide

Während der KF-Titration entstehen Methylschwefelsäure und Iodwasserstoffsäure. Diese sind zwar an die Base angelagert, bilden aber immer noch schwache Säuren, die mit den oben genannten Verbindungen unter Wasserabspaltung Salze bilden:

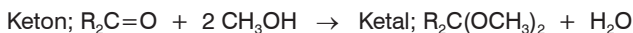
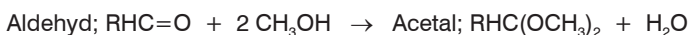


Bei den Oxiden gehen nicht alle eine Säurereaktion ein. Eine Reaktion ergeben neben den Alkali- und Erdalkalioxiden  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$  und  $\text{ZnO}$ .

Wir empfehlen, das  $\text{H}_2\text{O}$  in diesen Verbindungen mit der Ofenmethode zu bestimmen.

### 7.2. Aldehyde und Ketone

Diese beiden Verbindungsklassen bilden mit dem Methanol des KFR unter Wasserabspaltung Acetale respektive Ketale.



Bei Aldehyden nimmt die Reaktivität mit steigender Kettenlänge ab. Aromatische Aldehyde reagieren langsamer als aliphatische Aldehyde. Acetaldehyd reagiert am schnellsten und bereitet die meisten Probleme. Auch hier keine Regel ohne Ausnahme, Formaldehyd und Chloral bilden keine Acetale und können störungsfrei titriert werden.

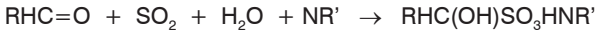
Ketone sind weniger reaktiv als Aldehyde. Auch hier nimmt die Reaktivität mit zunehmender Kettenlänge ab. Am schnellsten verläuft die Ketalbildung bei Aceton und Cyclohexanon. Als stabil gelten (keine Ketalbildung) Diisopropylketon, Benzophenon, Desoxybenzoin, Benzil, Benzoin, Campher, Alizarin, Dibenzalacetone und Dichlortetrafluoracetone.

Die Acetal- und Ketalbildung wird auch durch den vorhandenen Alkohol beeinflusst. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Dies bedeutet, dass Methanol am schnellsten reagiert.

Um Acetal- respektive Ketalbildungen zu verhindern, bestehen mehrere Möglichkeiten:

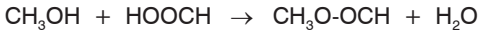
- Man verwendet spezielle, dafür bezeichnete KF-Reagenzien.
- Man arbeitet mit methanolfreien KF-Reagenzien. Methanol wird durch einen höheren Alkohol, z.B. 2-Methoxyethanol, ersetzt.
- Man nützt die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten aus und verlangsamt die Acetal- respektive Ketalbildung so stark, dass sie während der Titration nicht stört. Dies wird erreicht, indem man bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  titriert. Dabei wird auch die Bisulfidaddition eingefroren (siehe nachfolgenden Abschnitt).

Bei Aldehyden kann eine zweite Reaktion – die Bisulfitaddition – stören. Hier wird aber H<sub>2</sub>O verbraucht, so dass die gefundenen Wassergehalte zu niedrig sein können.



### 7.3. Starke Säuren

Starke Säuren können mit dem im KF-Reagenz enthaltenen Methanol reagieren und dabei Wasser freisetzen:

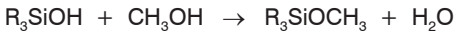


Von den organischen Säuren verestert Ameisensäure am stärksten, Essigsäure verestert nur noch teilweise. Methanol wird am schnellsten verestert. Mit Propanol und/oder 2-Methoxyethanol werden langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht.

Durch die starken Säuren wird aber auch der pH-Wert der Reaktionslösung so stark erniedrigt, dass die KF-Reaktion nicht mehr oder ungenügend abläuft. Durch Zusatz einer Base (z.B. Imidazol) kann man das Reaktionsgemisch abpuffern und den pH-Wert wieder in den optimalen Bereich bringen. Mit dieser Massnahme treten dann auch bei starken Mineralsäuren (z.B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub>) keine Veresterungen mehr auf.

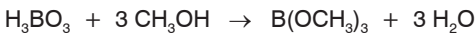
### 7.4. Silanole/Siloxane

Die endständigen Silanolgruppen verestern mit dem in den KF-Reagenzien enthaltenen Methanol, dabei wird Wasser freigesetzt. Zur H<sub>2</sub>O-Bestimmung in diesen Substanzen müssen methanolfreie KF-Reagenzien verwendet werden.



### 7.5. Borverbindungen

Borsäure reagiert mit Methanol unter Veresterung und Wasserabgabe:



Ebenso verhalten sich Bortrioxid (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Metaborsäure (HBO<sub>2</sub>) und Borax / Natriumtetraborat (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>).

Die Veresterungsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols ab (Methanol verestert am schnellsten).

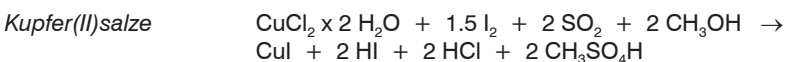
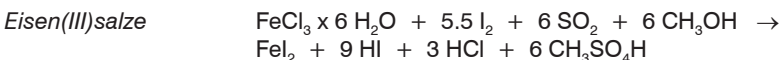
### 7.6. Metallperoxide

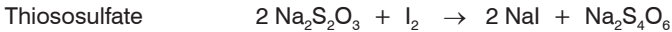
Diese bilden mit KF-Lösungen Wasser und können nicht direkt titriert werden. In einigen Fällen kann die Ofenmethode eingesetzt werden (sofern die Substanzen ihr H<sub>2</sub>O bei <250 °C abgeben).

### 7.7. Reduktionsmittel

Reduktions- bzw. Oxidationsmittel können direkt oder indirekt mit dem Iod der KF-Reagenzien reagieren und so einen zu hohen bzw. zu niedrigen Wassergehalt vortäuschen.

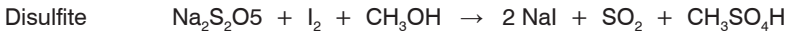
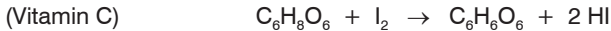
0.5 mol H<sub>2</sub>O / mol Substanz in der Probe täuschen vor:



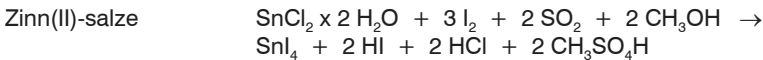
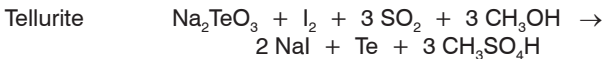
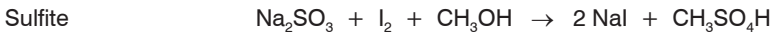
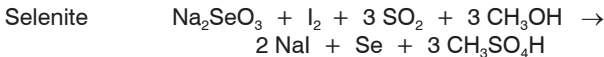


1 mol H<sub>2</sub>O / mol Substanz in der Probe täuschen vor:

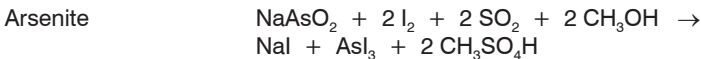
Ascorbinsäure



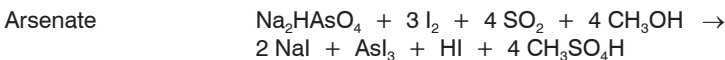
Hydrazin und



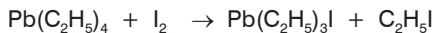
2 mol H<sub>2</sub>O / mol Substanz in der Probe täuschen vor:



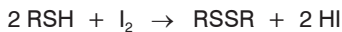
3 mol H<sub>2</sub>O / mol Substanz in der Probe täuschen vor:



In Mineralölprodukten können ebenfalls störende Substanzen enthalten sein. Das Additiv Bleitetraethyl täuscht einen erhöhten Wassergehalt vor:



Dasselbe gilt für Mercaptane, die zu Disulfiden oxidiert werden:



In Salzen kann der Wassergehalt meist nach der Ofenmethode bestimmt werden. Für den Wassergehalt in Ascorbinsäure und Hydrazinen empfehlen wir das folgende Vorgehen:

Die Probe wird in Methanol gelöst und mit methanolischer Iodlösung titriert. Dabei wird sie oxidiert und stört die KF-Wasserbestimmung nicht mehr. In der gleichen Lösung kann anschließend mit einer kombinierten KF-Lösung titriert werden. Der H<sub>2</sub>O-Gehalt des verwendeten Methanols muss separat bestimmt und vom Resultat abgezogen werden.

## 7.8. (Starke) Oxidationsmittel

Diese setzen aus den Iodiden der KF-Reaktion elementares Iod frei und täuschen so einen zu niedrigen Wassergehalt vor.

7.8a) Dialkylperoxide, Diacylperoxide und Perester bilden Iod. Die Reaktion verläuft aber langsam und kann bei tiefen Temperaturen «eingefroren» werden. Die zu wählende Titrationstemperatur ist produktspezifisch und kann bis zu -60 °C betragen.

Hydroperoxide – z.B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – bilden zwar Iod, aber auch eine äquivalente Menge H<sub>2</sub>O. Die KF-Titration erfolgt daher störungsfrei.

- 7.8b) Elementares Chlor und Brom setzen ebenfalls Iod frei. Hier wird die Probe in einen Überschuss von  $\text{SO}_2$  eingeleitet und zu Chlorid respektive Bromid reduziert, die nicht mehr stören.
- 7.8c) In Dichromaten, Chromaten und Permanganaten wird der Wassergehalt nach der Ofenmethode bestimmt.

## 8. Probenvorbereitungstechniken

Jeder Probenvorbereitung geht die **Probenahme** voraus. Besonders bei inhomogenen Proben – und das sind viele, auch wenn man es ihnen nicht ansieht – spielt schon dieser Schritt eine entscheidende Rolle für die Korrektheit und Richtigkeit der Ergebnisse. Eine korrekte Probenahme ist daher eine unabdingbare Voraussetzung für die nachfolgende Analytik!

In vielen normierten Vorschriften werden zu diesem Thema detaillierte Vorschriften gegeben. Dies mag auch für betriebsinterne Vorschriften zutreffen. Sind keine Anleitungen vorhanden, gilt es folgende Punkte zu beachten:

- Die Probe muss einen Wassergehalt aufweisen, der dem durchschnittlichen Wassergehalt der Probe entspricht – Durchschnittsprobe.
- Luftfeuchtigkeit stellt eine allgegenwärtige Kontaminationsquelle dar, dies nicht nur in tropischen Ländern.
- Hygroskopische Proben haben an ihrer Oberfläche einen grösseren Wasseranteil.
- Proben, die leicht Wasser abgeben oder verwittern, haben an ihrer Oberfläche einen geringeren Wasseranteil.
- Flüssigkeiten können Wasser ausscheiden, wenn das Wasser nicht gelöst, sondern dispers verteilt ist (Absetzen oder Aufschwimmen, Haften an den Gefässwänden – z.B. petrochemische Produkte, aber auch Margarine). Das Gleiche gilt für Proben, wenn beim Abkühlen die Löslichkeitsgrenze für Wasser unterschritten wird.
- Die Probe sollte umso grösser sein, je heterogener das Wasser in ihr verteilt ist.
- Die Probenahme muss möglichst rasch erfolgen und der Wassergehalt der Probe darf bei ihrem Transport und ihrer Aufbewahrung nicht verändert werden.

### Allgemeines

Viele Proben können direkt ins Titriergefäss oder die Titrierzelle eingewogen und/oder eingespritzt werden unter der Voraussetzung, dass sie im vorgelegten Lösungsmittel löslich sind und mit dem KFR keine Nebenreaktion eingehen.

Andere Proben hingegen bedürfen einer Vorbereitung. Die wichtigsten Probenvorbereitungstechniken werden nachfolgend beschrieben. Weitere Hinweise finden Sie bei den einzelnen Substanzklassen.

Sehr wichtig ist, dass durch die angewandte Probenvorbereitungstechnik kein zusätzliches Wasser in die Probe eingebracht wird oder Wasserverluste durch zu starkes Erwärmen auftreten.

#### A) Verdünnen

Aus Genauigkeitsgründen (Einwaage) empfehlen wir, Proben mit einem hohen Wassergehalt (>40%) vor der Bestimmung mit einem inerten, trockenen Lösungsmittel zu verdünnen. Normalerweise kann dafür Methanol verwendet werden. Enthalten die Proben



emulgierte Fette und/oder Öle, wird ein trockenes Gemisch aus 60% Methanol und 40% Decanol (oder wenn erlaubt Chloroform) verwendet. Die Vorgehensweise ist wie folgt:

In einen trockenen Erlenmeyerkolben mit Septumstopfen wird ca. 1 g Probe genau eingewogen. Man versetzt mit ca. 20...25 g des trockenen Lösungsmittel(gemisches), verschliesst den Kolben und mischt. Mit einer trockenen Spritze wird ein Teil des Gemisches aufgezogen und die Spritze samt Inhalt tariert. Dann wird ein Teil des Gemisches ins Titriergefäss eingespritzt und titriert. Die eingespritzte Menge wird durch Rückwägung der Spritze ermittelt. Wird ein trockenes Lösungsmittel verwendet, braucht dessen Blindwert nicht unbedingt berücksichtigt zu werden. Hier ein Beispiel:

Probeneinwaage	1.575 g
Methanoleinwaage	22.725 g
Eingespritzte Mischung	1.500 g
Titer KFR	4.855 mg H <sub>2</sub> O / mL
Verbrauch KFR	6.255 mL

### *Berechnung*

Verdünnte Probe	$22.725 \text{ g} + 1.575 \text{ g} = 24.300 \text{ g} (100\%)$
Probenanteil	$1.575 \text{ g} : 24.3 \text{ g} = 0.0648$
Probeneingabe	$0.0648 \times 1500 \text{ mg} = 97.22 \text{ mg}$
H <sub>2</sub> O gefunden	$6.255 \text{ mL} \times 4.855 \text{ mg/mL} = 30.37 \text{ mg}$
H <sub>2</sub> O in der Probe	$30.37 \times 100 / 97.22 = 31.24\%$

Die folgenden Proben können so behandelt werden:

- Bohr- und Schneidölemulsionen
- Lotionen und Emulsionen der Kosmetik
- Spirituosen
- Milch und Rahm, gebrauchsfertige Salatsaucen, Flüssigwürzen.

### *B) Lösungsmittelextraktion*

Diese kann auf zwei Arten erfolgen – extern oder während der Titration im Titriergefäss. Meist wird sie warm oder heiss, seltener bei Zimmertemperatur durchgeführt. Bei der externen/separaten Extraktion muss darauf hingewiesen werden, dass nie alles Wasser extrahiert werden kann, es bildet sich ein mittlerer Wassergehalt zwischen dem Lösungsmittel und der Probe aus. Beispiel:

10 g Probe mit einem Wassergehalt von 10% werden mit 50 mL Methanol (Dichte ca. 0.8 g/cm<sup>3</sup>) mit einem Wassergehalt von 100 ppm extrahiert. Der H<sub>2</sub>O-Gehalt des Gemisches beträgt 1004 mg / 50 g, entsprechend 20.08 mg H<sub>2</sub>O / g oder 2.008% H<sub>2</sub>O.

Das heisst auch, je grösser das Verhältnis Probe zu trockenem Lösungsmittel ist, desto weniger Wasser wird aus der Probe extrahiert. Selbstverständlich muss der Blindwert des Lösungsmittels bei der Berechnung der Wassergehalte berücksichtigt werden.

Bessere Werte erhält man, wenn direkt im Titriergefäss extrahiert und das Wasser sofort abtitriert wird. Man verwendet ein Titriergefäss mit Heizmantel und Rückflusskühler und titriert beispielsweise bei 50 °C. Dabei kann je nach Bedarf mit und ohne Extraktionszeit (am Titrator eingestellt) gearbeitet werden (bei der Extraktionszeit darauf achten, dass für den EP eine genügend lange Zeitverzögerung eingehalten wird).

Die Methode wird vor allem für Getreidemehle angewendet.



### *C) Homogenisierung*

In Flüssigkeiten kann Wasser aufschwimmen, an den Innenwänden der Probeflasche haften oder sich am Boden absetzen. Dies besonders, wenn die Probe bei höheren Temperaturen gezogen wurde und sich vor der Analyse auf Raumtemperatur abgekühlt hat. Durch Einbringen der Probeflasche in ein Ultraschallbad kann das Wasser wieder homogen verteilt werden.

Das abgeschiedene Wasser kann auch durch Zugabe einer genau abgewogenen Menge eines Lösungsvermittlers (z.B. Isopropanol) dessen Wassergehalt genau bestimmt wurde (Blindwert) wieder gelöst werden. Diese Methode eignet sich für Pasten und zähe Flüssigkeiten.

Feststoffe sind meist inhomogen und müssen gut zerkleinert und homogenisiert werden. Die Vorgehensweise richtet sich nach der Beschaffenheit der Probe:

#### *Grobkörnig, hart und zäh*

Kugelmühle oder Analysenmühle (geschlossen) mit Wasserkühlung. Die Methode eignet sich für Kaffee, Getreide, Griess, Teigwaren, Bohnen, Linsen, Pillen, Gewürze\* und Tee\*.

\* anschliessend Hochfrequenz-Zerkleinerung.

#### *Grob, fettreich*

Raspeln und Hochfrequenz-Zerkleinerung, z.B. für Nüsse, Samen und Mandeln.

#### *Grob, weich, inhomogen*

Zerkleinern mit dem Fleischwolf oder Messer, anschliessend Hochfrequenz-Zerkleinerung. Geeignet für Trockenfrüchte, Fleisch- und Wurstwaren, Früchte und Gemüse.

#### *Pastös, inhomogen*

Homogenisierung mit dem Mixer, anschliessend eventuell Hochfrequenz-Zerkleinerung. Für Marmeladen, Senf, Fertigspinat.

#### *Suspensionen*

Hochfrequenz-Zerkleinerung, z.B. für Frucht- und Gemüsesäfte, Fruchtmarmelade, Konzentrate und Tomatenpüree.

Die Hochfrequenz-Zerkleinerung ist die einzige Methode die gewährleistet, dass auch pflanzliche Proben gut homogenisiert werden. Durch diese Methode werden die Zellen aufgebrochen und auch das im Zellinnern vorhandene Wasser extrahiert. Die Zerkleinerung wird meist extern in einem trockenen Erlenmeyer- oder Rundkolben unter Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels (meist Methanol) durchgeführt.

Auch das Zerkleinern im Titriergefäss ist möglich, dabei wird der Mixstab dann meist als Rührer eingesetzt (Magnetrührstab aus dem Titriergefäss entfernen).

### *D) Ausheizmethode*

Hier wird die Probe in einem trockenen Gasstrom (Luft oder Stickstoff) erhitzt respektive ein trockener Gasstrom durch die erhitzte Probe geleitet und das abgegebene Wasser ins Titriergefäss geleitet und dort sofort titriert. Dabei ist die Heiztemperatur so hoch wie möglich einzustellen – gerade so hoch, dass die Probe nicht zersetzt wird oder keine störenden Nebenbestandteile überdestilliert werden. Die Heiztemperatur und Heizedauer werden durch Vorversuche optimiert. Entsprechende Blindwerte müssen abgezogen werden.

Diese Methode wird für Proben angewandt, die nicht oder nur unvollständig durch ein geeignetes Lösungsmittel extrahiert werden oder die mit dem KFR Nebenreaktionen eingehen. Beispiele sind:

- Kunststoffe, Mineralien, Carbonate und Metalloxide, Kohlepulver
- Erdölprodukte, die Additive enthalten (Motorenöle, Schmierfette und -öle)
- Ausgangsstoffe für die Pharmazie, z.T. gefriergetrocknete Proben.

## 9. Wasserbestimmung in Grundstoffen / Grundchemikalien

### 9.1 Anorganische Salze

Salze können anhaftende oder eingeschlossene Feuchtigkeit enthalten. Für die Bestimmung des anhaftenden Wassers muss so vorgegangen werden, dass sich das Salz nicht löst. Das Arbeitsmedium besteht aus Methanol/Chloroform 1:3 und es muss schnell titriert werden.

Für die Bestimmung des Gesamtwassers bestehen zwei Möglichkeiten:

- In einem Lösungsmittelgemisch, das die Salze vollständig löst. Dazu ist ein Gemisch aus Methanol/Formamid 2:1 geeignet. Oft hilft dabei die Titration bei erhöhter Temperatur (z.B. 50 °C), um die Wasserabgabe resp. das Auflösen der Probe erheblich zu beschleunigen.
- Nach der Ausheizmethode (Ofenmethode). Mit einem trockenen Gasstrom wird in der Hitze das Wasser in die Titrierzelle überführt.

#### 9.1.1 Halogenide

Alkalihalogenide kristallisieren ohne Hydratwasser, enthalten aber meistens eingeschlossene Feuchtigkeit, die sie nur langsam abgeben. In diesen Fällen empfiehlt es sich, am Titrator eine Extraktionszeit einzustellen. Beispiele sind: NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, KI, CsI und KF. Für KHF<sub>2</sub> wird als Arbeitsmedium Eisessig verwendet.

Erdalkalihalogenide hingegen kristallisieren bevorzugt als Hydrate, in denen das Wasser problemlos bestimmbar ist. Beispiele sind MgCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O, BaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O und SrCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O. CaF<sub>2</sub> ist unlöslich, nur das anhaftende Wasser wird bestimmt.

Ebenfalls problemlos titrierbar sind: AlCl<sub>3</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub> x 4 H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub> x 4 H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, CdCl<sub>2</sub> x 2.5 H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>4</sub> x 5 H<sub>2</sub>O, KF x 2 H<sub>2</sub>O und NaClO<sub>4</sub>.

Weitere Halogenide, bei denen Probleme für die Direkttitration bestehen, sind:

- CuCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O. Wegen der folgenden Nebenreaktion findet man «nur» 1.5 H<sub>2</sub>O:  
$$\text{CuCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O} + 1.5 \text{I}_2 + 2 \text{SO}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CuI} + 2 \text{HCl} + 2 \text{HI} + 2 \text{HSO}_4\text{CH}_3$$
- FeCl<sub>3</sub> ergibt eine Reduktionsreaktion (Iodverbrauch)
- SnCl<sub>2</sub> ist ein starkes Reduktionsmittel (Iodverbrauch)
- TiCl<sub>3</sub> und VCl<sub>3</sub> sind ebenfalls starke Reduktionsmittel.

Für diese Halogenide ist die Ausheizmethode oder eine azeotrope Destillation mit Toluol oder Xylol angezeigt. In KClO<sub>3</sub> wird das Wasser ebenfalls nach der Ausheizmethode bestimmt (300 °C).

### 9.1.2 Schwefelverbindungen

Sulfate kristallisieren oft als Hydrate, die sich relativ leicht in Methanol lösen. Beispiele sind:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Die folgenden Sulfate müssen nach der Ausheizmethode analysiert werden, da sie ihr Wasser nicht oder nur unvollständig abgeben:

$\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$  ergibt bei der Direkttitration eine Nebenreaktion, es werden scheinbar nur  $4.5 \text{H}_2\text{O}$  gefunden (siehe auch bei  $\text{CuCl}_2$ ).

Hydrosulfate (z.B.  $\text{KHSO}_4$ ) sind stark sauer. Bei grösseren Probeneinmassen ist eine Neutralisation (Zusatz von Imidazol) notwendig.

Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), Natriumdisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) und Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) reagieren quantitativ mit Iod. Diese Substanzen werden in Pyridin/Methanol gelöst und zuerst mit Iodlösung titriert. Dann setzt man die Pyridin-Schwefeldioxid-Komponente zu und titriert das Wasser ab.

Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) reagiert in methanolischer Lösung nicht mit Iod. Das Wasser ist in diesem Salz bestimmbar.

Lösliche Sulfide werden durch das KF-Reagenz zu Schwefel oxidiert. Da die Reaktion nicht stöchiometrisch verläuft, ist die Wasserbestimmung nach Karl Fischer nicht möglich.

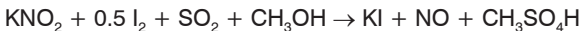
### 9.1.3 Stickstoffverbindungen

Nitrate sind in der Regel leicht analysierbar. Beispiele sind:

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HgNO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$ .

Das Wasser in KCN wird nach der Ausheizmethode ( $280...300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und das Wasser in Kaliumhexacyanoferrat in Methanol/Formamid 2:1 bestimmt.

Nitrite reagieren mit dem Iod des KF-Reagenzes und können nicht titriert werden:



### 9.1.4 Phosphorverbindungen

Phosphate ergeben normalerweise keine Probleme. Da tertiäre Phosphate stark alkalisch reagieren, muss vorneutralisiert werden (Zusatz von Salicylsäure). Sekundäres Calciumphosphat  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ist unlöslich. Sein Wassergehalt muss nach der Ausheizmethode bestimmt werden. Das Gleiche gilt für Natriumpolyphosphate ( $280...300 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Noch einige Beispiele:

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{MgHPO}_4 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4$  und Kaliumhexafluorophosphat.

Hypophosphite reagieren nicht mit dem KF-Reagenz und können analysiert werden.

### 9.1.5 Weitere Verbindungen

- Alkalisilikate sind direkt nicht titrierbar. Sie reagieren wie Alkalihydroxide und setzen bei der Neutralisation Wasser frei – Ausheizmethode.
- Selenite, Tellurite, Arsenate, Arsenite, Borate und Tetraborate ergeben Nebenreaktionen und sind nicht direkt titrierbar. Siehe dazu Kapitel 7.

## 9.2 Anorganische Oxide, Peroxide und Persalze

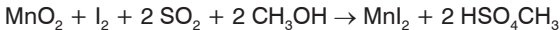
### 9.2.1 Oxide

Viele Oxide reagieren mit den Säuren, die bei der Titration des Wassers mit KF-Reagenz entstehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt allerdings stark von der Struktur der Oxide ab. Mineralische Oxide reagieren oft langsam und unvollständig. Beispiele sind:

$\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{HgO}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Bleioxid ( $\text{PbO}_2$ ) und Mennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) reagieren mit dem KF-Reagenz, allerdings unvollständig, da die Oxidpartikel vom gebildeten Bleiiodid eingeschlossen werden.

Mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ ) reagiert ebenfalls mit dem KF-Reagenz:

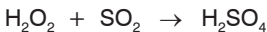


Wegen den genannten Reaktionen wird das Wasser in den oben aufgeführten Oxiden am besten nach der Ausheizmethode bestimmt.

Unlösliche Oxide, z.B. geglühtes Eisen(III)-oxid oder Aluminiumoxid verhalten sich inert. Sie gehen mit den KF-Reagenzien keine Reaktion ein.

### 9.2.2 Peroxide / Persalze

Wasserstoffperoxid und seine Additionsprodukte reagieren mit dem Schwefeldioxid des KF-Reagenzes nach dem folgenden Schema:



Es wird also weder Wasser noch Iod verbraucht und auch nicht gebildet. Die Wasserbestimmung wird nicht beeinflusst. Da aber mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  Schwefelsäure entsteht, sollte diese neutralisiert werden (Imidazol-Zusatz).

Metallperoxide und Persalze verhalten sich ähnlich. Enthalten die Peroxide aber Oxide, Hydroxide oder Carbonate, reagieren diese mit dem KF-Reagenz. Siehe dazu 9.2.1 und 9.3.

In Metallperoxiden und Anlagerungsverbindungen wird der Wassergehalt nach der Ausheizmethode bestimmt. Beispiele sind:

$\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{CaO}_2$ , sowie  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaBO}_2 \times \text{H}_2\text{O}_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}_2$ .

Für Peroxodisulfate (Persulfate) gilt die folgende Vorschrift mit getrennten Reagenzien:

Eine 1:1 Mischung aus Formamid und KF-Lösungsmittel wird auf ca.  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt und trocken titriert. Als «Rührer» wird dabei ein Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) verwendet. Die Mischung wird trocken titriert, 1...1.5 g Probe zugegeben und die Titration mit Iodlösung gestartet. Extraktionszeit 2 min. Nach diesem Verfahren wurde das Wasser in  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  bestimmt.

## 9.3 Anorganische Hydroxide und Carbonate

Während der KF-Titration entstehen Methylschwefelsäure und Iodwasserstoffsäure. Diese sind zwar an die Base angelagert aber immer noch schwache Säuren, die mit den oben genannten Verbindungen unter Wasserabspaltung Salze bilden – siehe Kapitel 7, «Nebenreaktionen». In Hydroxiden und Carbonaten wird deshalb das Wasser nach der Ausheizmethode bestimmt. Beispiele:

$\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Eine Ausnahme bildet Kalk/Kreide ( $\text{CaCO}_3$ ). Das Wasser kann hier durch volumetrische Direktbestimmung in Methanol titriert werden – allerdings nur, wenn nach jeder Bestimmung die Vorlage gewechselt wird, da sonst die Nebenreaktion auftritt.

#### 9.4 Anorganische Säuren

Diese ergeben bei der Wasserbestimmung keine Probleme. Voraussetzung ist allerdings, dass sie vorneutralisiert werden (Veresterung und hauptsächlich «pH-Verschiebung»). Dem Methanol wird deshalb in mindestens äquivalenter Menge Imidazol (oder Pyridin) zugesetzt. Das Wasser wurde so in  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bestimmt.

HBr und HF werden in Pyridin absorbiert und titriert. Bei HF werden transparente Kunststoffgefäße verwendet und der Titrationsendpunkt visuell oder photometrisch ermittelt (HF greift Glas an).

#### 9.5 Organische Salze

Für Carbonsäuresalze gelten die gleichen Grundsätze wie für anorganische Salze – siehe Kapitel 9.1. Folglich ist die Bestimmung bei löslichen Salzen problemlos, denn sie verschieben den pH-Wert des KF-Systems nicht.

Formamid verbessert das Lösungsvermögen für polare Substanzen erheblich, beschleunigt die Extraktion von Feuchtigkeit aus Feststoffen und den Reaktionsablauf. Die KF-Titration wird schneller. Allerdings beeinflusst es die KF-Stöchiometrie, wenn mehr als 50 Vol.-% zugesetzt werden. Ideal sind Vorlagen im Verhältnis von Methanol/Formamid 2:1. Ebenfalls beschleunigt wird die Bestimmung, wenn in der Wärme titriert wird (z.B. bei 50 °C).

In der Regel wird der Wassergehalt organischer Salze volumetrisch bestimmt. Beispiele untersuchter Substanzen sind:

Natriumacetat, Natriumtartrat, Trinatriumcitrat, Trikaliumcitrat, Kaliumnatriumtartrat, Natriumglutamat, Magnesiumaspartat-Hydrochlorid, Magnesiumdiaspartat, EDTA-Dinatriumsalz, Calciumfolinat, Calciumgluconat, Calciumglycerophosphat, Calciumsorbat, Kaliumacetat, Natriumbenzoat, Natriumpropionat, Natriumsalicylat, Bariumacetat, Ammoniumoxalat, Kaliumoxalat, Cadmiumacetat und Magnesiumacetat.

Das Wasser in Zinkdiamyldithiocarbamat wird coulometrisch nach der Ausheizmethode (120...140 °C, Probeneinwaage 2...3 g) bestimmt.

Natriummethylat reagiert stark alkalisch. In 30 mL Methanol (in der Vorlage) werden 5 g Benzoesäure gelöst, trocken titriert und dann ca. 2 g Probe zugegeben.

#### 9.6 Organische Peroxide

Die wichtigste Voraussetzung für die Analytik organischer Peroxoverbindungen ist ein genügend grosser Überschuss an  $\text{SO}_2$  im KF-System. Ist dies nicht der Fall, wird die KF-Reaktion durch einen Mangel an  $\text{SO}_2$  unterbunden. Da auch starke Säuren entstehen können, muss auch ein genügender Vorrat an Basen vorhanden sein (Pufferung).

Das Wasser in diesen Verbindungen wird deshalb generell volumetrisch und mit getrennten Reagenzien bestimmt.

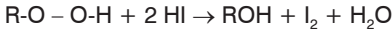
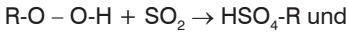
Organische Peroxide reagieren verschieden schnell und unterschiedlich mit KF-Reagenzien. Um sie trotzdem titrieren zu können, wird bei tiefen Temperaturen gearbeitet, um mögliche Nebenreaktionen «einzufrieren».

### Allgemeine Vorschrift:

Im Titriergefäß werden 25...30 mL KF-Lösungsmittel vorgelegt, auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und mit Iodlösung trocken titriert. Man gibt die Probe zu und titriert bei der gleichen (tiefen) Temperatur deren Wassergehalt.

Und hier noch einige Reaktionsgleichungen:

#### Alkylperoxide



#### Diacylperoxide



#### Dialkylperoxide

reagieren träge und beeinflussen die KF-Titration in der Regel nicht.

- Benzoylperoxid / Dibenzoylperoxid,  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 0,3 g Probe
- Butylhydroperoxid / tert. Butylhydroperoxid,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 0,1 g Probe
- Dicyclohexyl-peroxidicarbonat,  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 0,2 g Probe
- Diethylhexyl-peroxidicarbonat,  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 g Probe
- Methylethylketonperoxid / Butanonperoxid,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 0,3 g Probe

## 9.7 Organische Basen

Alle organischen Basen sind Stickstoffverbindungen. Sie umfassen aliphatische und aromatische Amine, Heterocyclen, Amide und Imine.

Nach ihrem Verhalten kann man drei Gruppen unterscheiden:

Schwache Basen, starke Basen und Substanzen, die chemische Störungen verursachen.

Schwache Basen mit  $\text{pK}_\text{B}$ -Werten  $>8$  bereiten normalerweise keine Probleme. Sie verhalten sich wie Kohlenwasserstoffe und können wie diese titriert werden (Löslichkeit in Methanol beachten, eventuell als Lösungsvermittler Propanol oder Decanol zugeben). Beispiele sind:

Pyridin, Picolin, Chinolin, Imidazol, Benzimidazol, Benzothiazol, Nicotin, N',N'-Dimethylanilin und Diphenylamin.

Starke Basen mit  $\text{pK}_\text{B}$ -Werten  $<8$  können dadurch Schwierigkeiten bereiten, dass sie den pH-Wert des KF-Systems erhöhen. Dadurch kann die Titration verzögert oder gar unmöglich werden. Es ist daher von Vorteil, wenn sie vorneutralisiert werden. Dazu gibt man in die Vorlage einen Überschuss an Benzoesäure (z.B. 5 g), titriert trocken und setzt dann die Probe zu (auch grosse Überschüsse an Benzoesäure stören die Titration nicht). Beispiele analysierter Substanzen:

- Propylamin, Butylamin, Hexylamin, Methoxypropylamin, TRIS, Aminoethanol, Cyclohexylamin, Dipentylamin, Dicyclohexylamin, Diethanolamin, Triethylamin, Diethylethanolamin, Triethanolamin, Dimethylcyclohexylamin.
- Diaminoethan, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dimethylaminopropylamin, Hexamethyldiamin.

- Pyrrolidin, Piperidin, Methylpiperidin, Piperazin, Morpholin.
- Anilin, Toluidin, Anisidin, Aminophenol, Naphthylamin, Methylanilin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Diphenylamin.
- Methylimidazol, Triazin, Triazol, Carbazol, Hydroxychinolin, Aminopyridin und Aminobenzothiazol.

Langkettige Amine lösen sich meist unvollständig in Methanol. Abhilfe bringt ein Zusatz von Trichlorethylen und die Titration bei erhöhter Temperatur.

Chemische Störungen verursachen: 1,2-Diaminoethan (Titration erst bei zehnfachem Überschuss an Essigsäure möglich), Anilin, m-Toluidin, Aminophenol, 1,2-Diaminopropan und 1,2-Phenylendiamin. Diese Substanzen werden in Methylglycol mit einem methanol-freien Titriermittel analysiert.

Nicht titrieren lässt sich der Wassergehalt (wegen unbekannter Einflüsse oder Nebenreaktionen) in Pyrrol, Methylpyrrol, Indol und N',N'-Diethyl-p-phenylendiamin.

Säureamide bereiten hingegen keinerlei Probleme. Beispiele:

Formamid, N,N-Dimethylformamid, Chloracetamid, Dimethylacetamid und Harnstoff.

Bewährt haben sich vor allem volumetrische Gehaltsbestimmungen. Bei coulometrischen Titrationen sind die Störungen stärker ausgeprägt. Oft beobachtet man «vergiftete»\*\* Anoden. Dieser unerwünschte Effekt tritt vermehrt bei Zusätzen von Benzoe- oder Salicylsäure, aber auch von chlorierten Kohlenwasserstoffen auf.

\*\* Anode wird durch Überzüge passiviert – ein ungehinderter Stromfluss ist nicht mehr gewährleistet und das Gerät zeigt eine Fehlermeldung an (Spannung reicht nicht mehr aus, um die erforderliche Stromstärke zu erreichen).

## 9.8 Organische Säuren

Die Wasserbestimmung in Carbonsäuren ist meistens problemlos durchführbar. Stärkere Säuren müssen vor der Titration neutralisiert werden (z.B. durch Zusatz von Imidazol in der Vorlage), damit der pH-Wert des KF-Systems nicht zu stark absinkt.

Essigsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure und Bromessigsäure neigen zu Veresterung – es entsteht Wasser. Als Vorlage wird für diese Säuren z.B. Methylglycol verwendet und sie werden mit einem methanol-freien Titriermittel titriert.

Die meisten organischen Säuren können volumetrisch oder coulometrisch titriert werden. (Ausnahme Propionsäure – diese zeigt bei der coulometrischen Titration eine deutliche Veresterung). Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Veresterungstendenz ab.

*Langkettige Carbonsäuren/Fettsäuren* sind bei Raumtemperatur in Methanol zu wenig löslich. Um das Lösungsverhalten zu verbessern, kann in der Wärme (z.B. bei 40..50 °C) oder unter Zusatz von Lösungsvermittlern (Propanol, Chloroform) titriert werden, z.B. für Stearin- und Palmitinsäure.

Die folgenden organischen Säuren wurden titriert:

Propionsäure, Buttersäure, 2-Ethylhexansäure, Mandelsäure, Zimtsäure, Milchsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Naphthalincarbonsäure, Indolcarbonsäure, Nicotinsäure, Äpfelsäure, Brenztraubensäure, Lävulinsäure und Sulfanilsäure.

*Ameisensäure* bildet eine Ausnahme. Neben der Veresterung tritt auch eine Iodoxidation durch das KF-Titriermittel auf. Aus diesem Grund werden Reagenzien für Ketone und Al-

dehyde benötigt. Die Probenmenge darf maximal 1 mL betragen. Bei grösseren Probenmengen treten Nebenreaktionen auf.

*Terephthalsäure* ist schwer löslich und ihr Wassergehalt wird am besten nach der Ausheizmethode (200 °C) bestimmt. Das gleiche gilt für die meisten Aminosäuren (Ausheiztemperatur 140...160 °C) (werden unlösliche Substanzen in Suspension titriert, wird nur das Oberflächenwasser erfasst).

## 10. Wasserbestimmung in der Kosmetik und Pharmazie

### 10.1 Kosmetische Produkte

#### 10.1.1 Fett- und ölhaltige Produkte

Diese Fett(Öl)-in-Wasser-Emulsionen enthalten neben Fetten, Ölen und Emulgatoren einen erheblichen Wasseranteil von 40...95%. Wegen dieses hohen Wasseranteils ist eine direkte Titration dieser Substanzen nicht sinnvoll – durch die kleinen Probeneinmassen würde der Wägefehler zu gross. Aus diesem Grund werden diese Proben vorverdünnt. Wegen der Fett- und Ölanteile geschieht dies mit einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol/Chloroform 2:1.

In einen trockenen Erlenmeyerkolben mit Septumstopfen werden ca. 2 g Probe eingewogen (für Cremes am besten direkt aus der Tube oder über eine Spritze ohne Nadel). Dazu gibt man ca. 50 g Methanol/Chloroform 2:1 und einen Magnetrührstab. Man verschliesst den Kolben, schüttelt ihn kräftig durch und stellt ihn für 5...10 min auf den Magnetrührer. Auf die gleiche Art wird eine Blindprobe mit 50 g Lösungsmittelgemisch in einem zweiten Kolben angesetzt.

Im Titriergefäss werden 25 mL Methanol vorgelegt und trocken titriert. Zuerst wird der Blindwert des Lösungsmittelgemisches ermittelt. Dazu entnimmt man dem «Blindwertkolben» mit einer trockenen Spritze (mit Nadel) ca. 5 mL und ermittelt den Blindwert von ca. 2 mL. Spritze vor und nach der Dosierung wägen, um das genaue Einmass zu ermitteln. Berechnung des Blindwerts in mg H<sub>2</sub>O / 2 g.

Mit der Probelösung geht man anschliessend genau gleich vor.

Berechnungsbeispiel:

$$\% \text{ Wasser} = (\text{EP1} - \text{C30}) \times \text{C01} \times \text{C02} \times \text{C03} / \text{C00}$$

EP1 = mL KF-Lösung für die Probe

C00 = Probeneinwaage in g

C01 = Titer der KF-Lösung (mg H<sub>2</sub>O / mL)

C02 = 100 (für %)

C03 = 25 (Verdünnungsfaktor, 2 g auf 50 g)\*

C30 = Blindwert (mg H<sub>2</sub>O / 2 g)\*

\* Genau genommen nicht ganz richtig. Wegen des hohen Wasseranteils der Proben aber nicht relevant.

In den folgenden Proben wurde so der Wasseranteil bestimmt:

Handcreme, Fussbalsam, Körperlotion, Salben, Gesichtsmilch, Nachtcreme, Tagescreme, Teintmilch, Moisturizer, Sonnencreme, Sonnenmilch und Haarpomade.

#### 10.1.2 Flüssigseifen, Duschbäder, Badezusätze, Shampoos, Haargels

Auch diese enthalten grosse Wasseranteile. Sie können problemlos analysiert werden, da sie pH-neutral bis leicht sauer sind. Allerdings empfehlen wir auch hier eine Vorverdün-



nung, wie sie unter 10.1.1 ausführlich beschrieben wird. Dazu reicht aber trockenes Methanol aus – ein Chloroformzusatz ist auch bei ölhaltigen Produkten nicht notwendig.

### 10.1.3 Alkoholhaltige Produkte

Dazu gehören Eau de Cologne, After Shaves (Rasierwässer), Haar- und Gesichtswässer. Diese können direkt analysiert werden. Das Probeneinmass richtet sich dabei nach dem Wassergehalt und nach der Titrationsmethode (Volumetrie oder Coulometrie).

### 10.1.4 Sprays

In Körper-, Fuss- und Haarsprays aus Druckdosen kann der Wassergehalt wie folgt bestimmt werden:

Im Titriergefäss werden 25 mL Methanol (Wassergehalt max. 0.01%) vorgelegt und mit einem verdünnten KF-Reagenz (Titer z.B. 2 mg H<sub>2</sub>O / mL) trocken titriert. Am Dosenventil wird ein dünner Schlauch befestigt und die Dose kräftig geschüttelt. Dann drückt man ca. 3 s auf das Ventil, um den Schlauch zu spülen. Die Dose wird gewogen und durch den Schlauch ca. 1.5...3.5 g Spray in die Vorlage gegeben und deren Wassergehalt titriert (genaue Probeneinwaage durch Rückwägung der Dose).

### 10.1.5 Produkte der Zahnpflege und Mundhygiene

*Mundwässer* enthalten, wie ihr Name sagt, hauptsächlich Wasser. Am besten werden sie wie unter 10.1.1 beschrieben mit Methanol vorverdünnt und volumetrisch titriert.

*Zahnpasten* enthalten oft Schmirgelpigmente (z.B. CaCO<sub>3</sub>), die mit den KF-Reagenzien reagieren können. Sie können wie folgt auf ihren Wassergehalt analysiert werden:

In einen trockenen Erlenmeyerkolben mit Septumstopfen werden ca. 1 g Probe und ca. 40 mL Methanol eingewogen. Man gibt einen Magnetrührstab zu, verschliesst den Kolben und schüttelt ihn kräftig durch. Dann stellt man ihn für 5 min auf den Magnetrührer und lässt die Lösung anschliessend absetzen. Mit einer trockenen Spritze werden durch das Septum ca. 5 mL der überstehenden Lösung aufgezogen und ca. 3 mL davon ins konditionierte Titriergefäss eingespritzt. Mit einer Blindprobe wird ebenso verfahren. Die Probeneinwaage wird durch Rückwägung der Spritze ermittelt. Berechnung des Wassergehaltes siehe unter 10.1.1

*Gebissreinigungstabletten* (für dritte Zähne) enthalten Hydrogencarbonate, die mit den KF-Reagenzien unter Wasserabspaltung reagieren. Wir haben ihren Wassergehalt mit der Ausheizmethode (70 °C\*\*, Stickstoff als Trägergas) bestimmt. Einige Tabletten werden im Mörser zerkleinert und gemischt. Davon werden 0.2...0.5 g für die Analyse verwendet.

\*\* Bei höheren Temperaturen wurde aus den Hydrogencarbonaten in Reaktion mit anderen Inhaltsstoffen Wasser abgespalten.

### 10.1.6 Weitere Produkte

*Körperpuder und Make-ups* können Talk oder Oxide enthalten, die mit den KF-Reagenzien unter Wasserabspaltung reagieren. Bei der Ausheizmethode haben wir bei diesen Produkten ebenfalls Störungen beobachtet. Darum haben wir nach der Extraktionsmethode mit Methanol gearbeitet. Vorschrift unter Zahnpasten, 10.1.5

*Lippenstifte und Lippenpomaden* enthalten Paraffine, die sich in Methanol nicht oder nur schwer lösen. Ihren Wassergehalt haben wir wie folgt bestimmt:

In einen trockenen Erlenmeyerkolben mit Septumstopfen werden ca. 0.2 g Probe und ca. 25 g Methanol/Chloroform 1:1 eingewogen. Der Kolben wird verschlossen und die Probe

unter Aufwärmen auf ca. 30 °C gelöst. In einem Anteil von 5...10 mL (mit trockener Spritze entnehmen und vor respektive nach der Dosierung wägen) wird der Wasseranteil bestimmt. Vorlage 20 mL Methanol/Chloroform 2:1. Eine Blindprobe wird gleich behandelt, Berechnung siehe 10.1.1.

Der Wassergehalt in festen Seifen (Körperseife, Handseife) wird mit getrennten Reagenzien in der Wärme volumetrisch bestimmt. In der Vorlage werden 25 mL Arbeitsmedium auf 40 °C erwärmt und trocken titriert. Man gibt ca. 0.5 g Seifenspäne zu und titriert deren Wassergehalt bei der gleichen Temperatur. Am Gerät wird eine Extraktionszeit von 5...15 min programmiert (Probe muss gelöst sein).

*Wimperntusche und Wimperntusche-Entferner* werden mit Methanol/Chloroform 2:1 verdünnt und ihr Wassergehalt gemäss 10.1.1 bestimmt.

Nagellacke und Nagellack-Entferner können Ketone enthalten. Sie werden wie Ketone mit Spezialreagenzien volumetrisch titriert und direkt ins Titriergefäss gegeben. Siehe Kapitel 15.6.

*Babyöle und Mandelöl* enthalten sehr wenig Wasser. Ihr Wassergehalt wird am besten coulometrisch bestimmt. Der Zusatz eines Lösungsvermittlers (Decanol oder Chloroform) zur Anodenlösung ist zu empfehlen (siehe dazu Kapitel 15.6).

## 10.2 Wasserbestimmung in der Pharmazie

Seit vielen Jahren wird die KF-Titration als Standard-Methode zur Wasserbestimmung in Ausgangsstoffen für pharmazeutische Produkte vorgeschrieben. Die für uns wichtigsten Vorschriften sind:

- European Pharmacopoeia (Pharm.Europe) 4th Edition & Supplements 2002
- U.S. Pharmacopeia, USP 25 NF-20, 2002 and USP 26 NF 21, 2003

Bei beiden werden detaillierte Angaben über das Probeneinmass / die Probeneinwaage, die Titrationsmethode (>95% direkte, volumetrische Titration), die Bandbreite des erlaubten Wasseranteils und die zu verwendenden Reagenzien angegeben. Da es sich von Natur aus bei den vorgegebenen Methoden auch um validierte Methoden handelt, wird die Verwendung von modernen, pyridinfreien Reagenzien z.T. erheblich eingeschränkt: Werden moderne Reagenzien verwendet, muss der Anwender die Methode selber validieren und beweisen, dass er auf die gleichen Resultate kommt. Um unnötige Arbeit zu vermeiden, lohnt sich in diesen Fällen eine Anfrage beim Reagenzienhersteller. Diese Bemerkungen treffen vor allem auf Pharm.Europe zu. Es wird ein pyridinhaltiges Reagenz für die KF-Volumetrie beschrieben, das im freien Handel nirgends mehr erhältlich ist – also selbst hergestellt werden muss! Die USP ist da bedeutend weniger restriktiv. Zwar wird auch in ihr ein pyridinhaltiges Reagenz beschrieben, erlaubt sind aber auch handelsübliche Reagenzien, die andere Lösungsmittel oder Basen als Pyridin oder andere Alkohole als Methanol enthalten.

In der *Pharm.Europe* werden 442 Substanzen, in der *USP* 285 Substanzen beschrieben, bei denen der Wassergehalt nach Karl Fischer bestimmt wird. Es hat keinen Sinn, die 727 Substanzen hier aufzuführen. Sie sind alle im *Pharm PAC 6.6042.00X* beschrieben.

Durch direkte volumetrische Titration in Methanol als Vorlage haben wir den Wassergehalt in den folgenden Substanzen bestimmt:

*Pyrazolon, Ciprofloxacin-Hydrochlorid, Effortil, Folsäure, Nicotinsäure und Scopolamin-Hydrobromid.*

Und in Methanol bei 50 °C:

*Glucose, Hyaluronsäure-Na-Salz, Lysin-Acetylsalicylat, Acetylsalicylsäure, Ca-folinat und Lactose-Monohydrat.*

Der Wassergehalt der folgenden Substanzen wurde in Lösungsmittelgemischen, eventuell unter Erwärmen auf 50 °C, bestimmt:

*Mannitol und Sorbitol* (Methanol/Formamid 2:1), *Erythromycin* (Pyridin), *Isomalt, Glucosylmannitol/Glucosylsorbitol* (Methanol/Formamid 1:1, Probe gemahlen), *Mg-aspartat, Mg-lactat, Ca-glycerophosphat, Coffein* (Methanol/Formamid 2:1, 50 °C), *Glycerinmonostearat und Suppositorien* (Methanol/Chloroform 2:1, verdünntes Titriermittel mit 2 mg H<sub>2</sub>O/mL), *Lanolin* (Methanol/Chloroform 1:1), *Serinphosphorsäure* (Methanol/Formamid 2:1, 50 °C) und *Kräuterextrakte* (Methanol/ Formamid 2:1).

Bei einigen Produkten/Substanzen können Nebenreaktionen auftreten, wenn sie direkt in Methanol titriert werden (pH-Veränderungen des KF-Systems, Oxidation durch Iod, schlechte Löslichkeit in Methanol etc.). Wenn diese Proben nicht nach der Ausheizmethode bestimmt werden, haben wir die folgenden Vorschläge:

*Salben und Cremen* werden mit Methanol/Chloroform vorverdünnt.

In einen trockenen Erlenmeyerkolben mit Septumstopfen werden ca. 1.5 g Probe eingewogen. Man gibt ca. 50 g Methanol/Chloroform 1:1 und einen Magnetrührstab zu, verschliesst den Kolben und schüttelt ihn kurz kräftig durch. Dann wird er für 5 min auf den Magnetrührer gestellt. In der Vorlage werden 25 mL Methanol/Chloroform 2:1 trocken titriert. Mit einer trockenen Spritze wird durch den Septumstopfen Probelösung entnommen und ca. 1 mL davon ins Titriergefäß eingespritzt. Probeneinwaage durch Differenzwägung der Spritze. Ein Blindwert des Lösungsmittelgemisches wird auf die gleiche Art bestimmt. Berechnung siehe Kapitel 10.1.1.

In *Pastillen* haben wir das Wasser auf die gleiche Art (Salben) bestimmt. 3 g vorzerkleinerte Probe werden in 20 g Formamid unter leichtem Erwärmen gelöst und ca. 1 g davon mit getrennten KF-Reagenzien für Aldehyde und Ketone titriert.

*Bismut-subnitrat* wurde ebenso behandelt (5 g Probe in ca. 50 g Methanol, 2...3 g der abgesetzten, überstehenden Lösung titrieren).

Vom sehr viskosen *Pentanol* wird ca. 1 g mit ca. 10 g Methanol verdünnt und ca. 2 g der Mischung mit getrennten KF-Reagenzien für Aldehyde und Ketone titriert.

Bei *Amoxicillin, Penicillin G, Dobutamin-Hydrochlorid-Monohydrat, Arginin-Aspartat, und Norepinephrin-Hydrochlorid* wurden in der Vorlage 30 mL Methanol + 5 g Salicylsäure trocken titriert, dann die Probe zugegeben und ihr Wassergehalt bestimmt.

Für *S-Carboxymethyl-L-Cystein* wurden im Titriergefäß 20 mL Methanol/Formamid 1:1 plus 5 mL KF-Pufferlösung trocken titriert. Nach Zugabe von ca. 1 g Probe wurde darin der Wassergehalt bestimmt.

Bei *Adenosin-5'-Triphosphorsäure-Dinatriumsalz* wird dem Methanol in der Vorlage Imidazol (ca. 3 g) zugesetzt, um den pH-Wert des KF-Systems zu stabilisieren.

*Vitamin C (Ascorbinsäure)* und *Ascorbate* werden durch das Iod der KF-Reagenzien oxidiert und es wird ein erhöhter Wassergehalt vorgetäuscht. Die folgende Vorschrift – mit getrennten Reagenzien – wird für diese Substanzen vorgeschlagen:

Im Titriergefäß werden 25 mL Methanol vorgelegt und die Probe darin gelöst. Dann titriert man mit der methanolischen Iodlösung das Vitamin C oder die Ascorbate (der Titriermittelverbrauch braucht nicht notiert zu werden). Dann gibt man 10 mL Arbeitsmedium (SO<sub>2</sub>

plus Base in Methanol) zu und titriert mit dem gleichen Titriermittel den Wassergehalt. Von 25 mL Methanol + 10 mL Arbeitsmedium (ohne Probe) wird der Blindwert bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt.

*Lindan* enthält freies Chlor und muss ebenfalls mit getrennten KF-Reagenzien auf seinen Wassergehalt analysiert werden:

Im Titriergefäß werden 25 mL Arbeitsmedium (SO<sub>2</sub> + Base in Methanol) vorgelegt und ca. 2 g Probe zugegeben. Man rührt 5 min und bestimmt anschließend den Wassergehalt durch Titration mit Iodlösung. Der Blindwert in 25 mL Arbeitsmedium muss separat (ohne Probe) bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt werden.

Für *N-Acetylcystein* werden im Titriergefäß 20 mL Methanol + 5 mL KF-Pufferlösung + 1 g *N-Methylmaleinimid* mit KF-Lösung trocken titriert. Dann gibt man ca. 1 g Probe zu, rührt 5 min und titriert den Wassergehalt.

Viele Substanzen/Proben können nach der Ausheizmethode (Ofenmethode) auf ihren Wassergehalt analysiert werden. Bei Tabletten empfiehlt es sich, eine Mischprobe zu Pulver zu zerkleinern. Application Bulletin Nr. 280 enthält genaue Arbeitsvorschriften unter Verwendung des 774 Oven Sample Processor. Generell sollte trockener Stickstoff als Trägergas verwendet werden. Die Ofentemperatur sollte so eingestellt werden, dass sich die Probe noch nicht zersetzt, aber ihr Wasser möglichst schnell abgibt (im Vorversuch Temperaturrampe fahren). Hier einige Beispiele, bei denen diese Methode angewandt wurde:

*Stärkehaltige Tabletten* (150 °C), *Gelatinekapseln* (120 °C), *Antibiotikatabletten* (180 °C, getrennte KF-Reagenzien für Aldehyde und Ketone – enthielten Glutaraldehyd), *Brausetabletten* (90 °C), *Ca-methyltetrahydrofolat* (120 °C), *N-(Omega)nitro-L-Arginin* (160 °C), *Stärke-Stearinsäure-Mischungen* (140 °C), *Fe-fumarat und Fe-gluconat* (140 °C), *Gummistopfen* (250 °C), *Lyophilisate und Vaccine* (70...140 °C), *Filmtabletten* (130 °C), *Aminosäure-Mischungen* (140 °C), *Serotonin* (200 °C), *Cimicifuga-Trockenextrakte* (90 °C) und *Multivitamin-tabletten* (120 °C).

Application Bulletin Nr. 282 beschreibt sehr ausführlich die Wasserbestimmung nach der Ausheizmethode (774 Oven Sample Processor) in den folgenden Substanzen:

*Bupivacain-Hydrochlorid* (200 °C), *Carbidopa* (150 °C), *Chinidinsulfat* (180 °C), *Chinin-Hydrochlorid* (135 °C), *Chininsulfat* (130 °C), *Cyproheptadin-Hydrochlorid* (150 °C), *Cystein-Hydrochlorid-Monohydrat* (150 °C), *Dihydralazinsulfat-2.5-Hydrat* (120 °C), *Ethacridinlactat-Monohydrat* (180 °C), *Histidin-Hydrochlorid-Monohydrat* (200 °C), *Levothyroxin-Natrium* (150 °C), *Metamizol-Natrium* (150 °C), *Metixen-Hydrochlorid* (180 °C), *Morphin-Hydrochlorid* (180 °C) und *Niclosamid-Monohydrat* (130 °C).

## 11. Wasserbestimmung in Genuss- und Lebensmitteln

In dieser Gruppe sind Substanzen zusammengefasst, welche die unterschiedlichsten Strukturen aufweisen. Sie reichen von gut definierten Verbindungen (z.B. Gebrauchszucker, alkoholische Getränke) bis hin zu komplexen zellulären Strukturen (z.B. Trockenfrüchte, Fleischwaren), bei denen das Wasser z.T. sorptiv an der Oberfläche und kapillar zwischen den Partikeln gebunden ist. Zudem kann Wasser fest in den Zellen eingeschlossen sein, aus denen es sehr schwer zu «befreien» ist. Dementsprechend sind die unterschiedlichsten Proben(vor)behandlungstechniken anzuwenden. Wir haben deshalb dieses Kapitel in 11 Unterkapitel eingeteilt.

Bei Lebensmitteln kann davon ausgegangen werden, dass chemische Nebenreaktionen (Bildung von Wasser) kaum auftreten. Substanzen wie Aldehyde und Mercaptane sind,

wenn überhaupt, nur in kleinen Mengen vorhanden und ihr Anteil kann bei den üblicherweise hohen Wasseranteilen vernachlässigt werden.

In den meisten Lebensmitteln ist das Wasser inhomogen verteilt. Die Probe muss deshalb so ausgewählt werden, dass sie dem tatsächlichen Durchschnitt entspricht. Eine grössere Probenmenge wird (wenn nötig) vorzerkleinert und gemischt und das Wasser in einem Aliquot davon bestimmt.

### 11.1 Getränke

In dieser Klasse bereitet die eigentliche KF-Titration keine Schwierigkeiten. Zu beachten ist allerdings, dass der Wasseranteil 40...98% betragen kann. Wegen dieser hohen Wasseranteile ist eine direkte Probeneingabe ins Titriergefäss nicht unbedingt sinnvoll – durch die kleinen Probeneinwaagen würde der Wägefehler zu gross. Aus diesem Grund werden die Proben am besten mit trockenem Methanol vorverdünnt.

In einen trockenen Erlenmeyerkolben mit Septumstopfen werden ca. 2 g Probe eingewogen. Dazu gibt man ca. 50 g Methanol, verschliesst den Kolben und mischt gründlich. Auf die gleiche Art wird eine Blindprobe mit 50 g Methanol in einem zweiten Kolben angesetzt.

Im Titriergefäss werden 25 mL Methanol vorgelegt und trocken titriert. Zuerst wird der Blindwert des Lösungsmittels (Methanol) ermittelt. Dazu entnimmt man dem «Blindwertkolben» mit einer trockenen Spritze ca. 5 mL Lösung und bestimmt den Blindwert von ca. 2 mL. Die Spritze wird vor und nach der Dosierung gewogen, um die genaue Probeneinwaage zu ermitteln. Berechnung des Blindwertes in mg H<sub>2</sub>O / 2 g.

Mit der verdünnten Probelösung geht man anschliessend genau gleich vor.

Berechnungsbeispiel:

$$\% \text{ Wasser} = (EP1 - C30) \times C01 \times C02 \times C03 / C00$$

EP1 = mL KF-Lösung für die Probe

C00 = Probeneinwaage in g

C01 = Titer der KF-Lösung (mg H<sub>2</sub>O / mL)

C02 = 100 (für %)

C03 = 25 (Verdünnungsfaktor, 2 g auf 50 g)\*\*

C30 = Blindwert (mg H<sub>2</sub>O / 2 g)\*\*

\*\* Genau genommen nicht ganz richtig. Wegen des hohen Wasseranteils der Proben aber nicht relevant.

In den folgenden Proben wurde so der Wasseranteil bestimmt:

Cognac, Fruchtsaft, Gemüsesaft, Gin, Kirschwasser, Likör, Sirup, Spirituosen, Traubensaft, Wein und Whiskey.

### 11.2 Fette und Öle

Wegen der geringen Wasseranteile der reinen Fette und Öle ist die coulometrische Methode vorzuziehen. Für Butter und Margarine, die einen hohen Wasseranteil von 15...19% aufweisen können, sollte die volumetrische Methode verwendet werden.

#### *Coulometrische Methode*

Die Titrierzelle wird mit KF-Reagenz gefüllt (im Anodenraum eventuell 70 mL Anolyt plus 30 mL 1-Decanol). Zuerst wird die Zelle trocken titriert (conditioning), bis eine konstante Drift (typisch <10 µg H<sub>2</sub>O/min) erreicht ist.

Man füllt eine trockene Spritze (mit nicht zu dünner Nadel) dreimal mit Probe und verwirft diese. Dann füllt man erneut, gibt ca. 0.5 bis 1 g Probe in die Titrierzelle und titriert den Wassergehalt. Hartfette werden zuerst geschmolzen.

Nach dieser Methode wurde das Wasser in den folgenden Proben bestimmt:  
Frittieröl, Bratfett, Olivenöl, Erdnussöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl und Distelöl.

#### *Volumetrische Methode*

Um die Proben vollständig zu lösen, wird ein Lösungsmittelgemisch von Methanol/1-Decanol 2:1 verwendet.

In Butter und Margarine ist das Wasser nicht gleichmässig verteilt, sie müssen deshalb vor der Bestimmung homogenisiert werden. Dabei darf nicht über 25 °C erwärmt werden, da sonst Phasentrennung erfolgen kann.

Ins Titriergefäss gibt man ca. 30 mL Lösungsmittelgemisch und stellt dieses trocken (konditioniert), bis eine konstante Drift von ca. 10...20  $\mu\text{L}/\text{min}$  erreicht ist. Die homogenisierte Probe wird in eine trockene Spritze (ohne Nadel) eingefüllt. Ca. 0.3 g Probe werden ins Titriergefäss gegeben und abtitriert.

Nach dieser Methode haben wir den Wassergehalt in Vorzugs-, Tafel- und Kochbutter, sowie in verschiedenen Margarinesorten bestimmt.

Für Lecithin gilt eine besondere Vorschrift. Mit einem Zusatz von Formamid wird verhindert, dass die Elektroden belegt werden.

Im Titriergefäss werden 30 mL Methanol/Chloroform/Formamid 2:3:1 trocken gestellt (konditioniert). Man füllt die Probe in eine trockene Spritze ohne Nadel. Davon werden ca. 0.3 g ins Titriergefäss gegeben und der Wassergehalt darin titriert.

### **11.3 Molkereiprodukte, eiweisshaltige Produkte, Fleischwaren**

Formamid ist ein relativ gutes Lösungsmittel für Eiweisse. Es wird in Mischungen mit Methanol eingesetzt. Für fetthaltige Proben werden Lösungsmittelgemische mit Methanol/Chloroform oder Methanol/1-Decanol verwendet. Proben, die ihr Wasser schlecht freisetzen, werden bei 50 °C titriert. Wegen der meist hohen Wasseranteile und Verschmutzungsfahr der Coulometriezelle ist die volumetrische Methode vorzuziehen.

#### *Butter*

In Butter ist das Wasser nicht homogen verteilt – sie muss vor der Analyse homogenisiert werden. Die Wasserbestimmung in Butter ist im Kapitel 11.2 ausführlich beschrieben.

#### *Milch (Vollmilch), Sahne und Yoghurt*

Milch und Yoghurt neigen dazu, sich zu entmischen. Es ist deshalb notwendig, sie vor der Wasserbestimmung zu homogenisieren. Wegen der hohen Wassergehalte wird die Probe mit trockenem Methanol vorverdünnt. Die Bestimmung ist im Kapitel 11.1 ausführlich beschrieben.

#### *Frischkäse und Quark*

Diese werden in eine Spritze ohne Nadel eingefüllt und ca. 0.1 g davon in das konditionierte Titriergefäss (ca. 30 mL Methanol) dosiert.

## *Käse*

Das Wasser ist aus diesen Proben schwer extrahierbar. Die Probe wird möglichst fein zerteilt und davon ca. 0.2 g als Probeneinwaage genommen.

Im Titriergefäß werden ca. 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert. Man gibt die Probe zu und titriert ihren Wasseranteil bei der gleichen Temperatur (nicht zu schnell titrieren, damit alles Wasser extrahiert werden kann).

## *Milchpulver*

Diese geben das Wasser nur zögernd ab. Es wird deshalb bei 50 °C titriert. Zur besseren Verteilung der Fette (bei Vollmilchpulver) wird in einem Lösungsmittelgemisch von Methanol/Chloroform oder Methanol/1-Decanol 1:1 gearbeitet.

Im Titriergefäß werden 30 mL Lösungsmittelgemisch auf 50 °C erwärmt und trocken titriert. Man gibt ca. 1 g Probe zu und titriert deren Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

## *Hefe (frisch und trocken)*

Das Wasser ist in diesen Proben heterogen verteilt und zum Teil in den Zellen eingeschlossen.

Eine grössere Probemenge wird vorgemischt. Die Titration erfolgt in der Wärme bei 50 °C. Dabei wird ein Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) direkt im Titriergefäß als «Rührer» verwendet.

Frischhefe: Probeneinwaage ca. 0.1 g, Lösungsmittel Methanol

Trockenhefe: Probeneinwaage ca. 0.5 g, Lösungsmittel Methanol/Formamid 2:1

## *Mayonnaise*

Diese löst sich nur bedingt in Methanol. Es wird deshalb ein Lösungsmittelgemisch aus Methanol/Chloroform oder Methanol/1-Decanol 1:1 verwendet.

30 mL des Lösungsmittelgemisches werden im Titriergefäß trocken titriert (konditioniert). Mit einer Spritze ohne Nadel gibt man ca. 0.3 g Probe zu und titriert deren Wassergehalt.

## *Eigelb, getrocknetes Eiweiss und Gelatine*

Um das Wasser möglichst schnell zu extrahieren, wird in der Wärme bei 50 °C und in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol/Formamid 2:1 titriert.

30 mL Lösungsmittelgemisch werden auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Von Eigelbproben werden mit einer Spritze höchstens 0.1 g, von Eiweisspulver und Gelatinepulver ca. 0.5 g Probe ins Titriergefäß gegeben und der Wassergehalt bei der gleichen Temperatur bestimmt.

## *Fleisch und Fleischwaren*

Neben Eiweissen und Fetten enthalten diese Proben meist relativ hohe Wasseranteile, die zudem noch in Zellen eingeschlossen sind. In diesen Proben kann das Wasser wie folgt bestimmt werden:

In einen trockenen Kolben werden ca. 2 g mit dem Messer zerkleinerte Probe eingewogen. Man gibt ca. 50 g Methanol/Chloroform 5:1 zu und zerkleinert mit einem Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) für ca. 3...5 min. Eine Blindprobe des Lösungsmittelgemisches wird genau gleich behandelt und darin der Blindwert bestimmt.

Von der überstehenden Probelösung wird ca. 1 g für die Titration verwendet. Zur Berechnung des Wassergehaltes siehe Kapitel 11.1.

Nach dieser Methode haben wir den Wassergehalt in geräuchertem Fisch (Forelle, Lachs), Schweinefleisch und Wurst bestimmt.

#### **11.4 Honig, Melasse, Zucker**

Zucker lösen sich nur schlecht in Methanol. Aus diesem Grund wird ihr Wassergehalt meist in Methanol-Formamid-Gemischen titriert. In einigen Fällen bringt die Titration bei 50 °C eine erhöhte Löslichkeit und kürzere Titrationszeiten. Einige Produkte zersetzen sich aber bereits bei dieser Temperatur – es werden dann zu hohe Wassergehalte gefunden oder der Endpunkt wird nicht erreicht.

Bei Saccharose interessiert neben dem Gesamtwassergehalt oft auch die anhaftende Feuchtigkeit. Da sich in diesem Fall die Probe nicht lösen darf, wird in einem Lösungsmittelgemisch von Methanol/Chloroform 1:4 gearbeitet.

##### *Honig*

Im Titriergefäß werden ca. 30 mL Methanol vorgelegt und trocken titriert (konditioniert). Mit einer Spritze ohne Nadel gibt man ca. 0.2 g Probe zu und titriert deren Wassergehalt.

##### *Melasse*

Diese löst sich in Methanol nur sehr langsam auf. Es wird deshalb in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol/Formamid 2:1 bei 50 °C gearbeitet.

Im Titriergefäß werden 30 mL Lösungsmittelgemisch auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Dann dosiert man mit einer Spritze ohne Nadel ca. 0.2 g Probe und titriert deren Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

##### *Verschiedene Zuckerarten*

Für diese werden die folgenden Lösungsmittel, Titrierbedingungen und Einwaagen vorgeschlagen:

<i>D(-)-Fructose</i>	30 mL Methanol/Formamid 2:1, Raumtemperatur, 2 g
<i>D(-)-Mannit</i>	30 mL Methanol/Formamid 2:1, 50 °C, 2 g
<i>D(+)-Galactose</i>	30 mL Methanol/Formamid 2:1, 50 °C, 3 g
<i>D(+)-Glucose, Monohydrat</i>	30 mL Methanol, 50 °C, 0.3 g
<i>D(+)-Lactose</i>	30 mL Methanol/Formamid 2:1, Raumtemperatur, 0.5 g
<i>D(+)-Saccharose</i>	Für anhaftendes Wasser 25 mL Methanol/Chloroform 1:4, Raumtemperatur, 5 g (schnell titrieren, Abschaltzeit 10 s). Für Gesamtwasser 30 mL Methanol/Formamid 2:1, 50 °C, 1 g.

##### *Gebrauchszucker/*

*Kristallzucker* Wie Saccharose.

#### **11.5 Bonbons und Süßwaren**

Auch diese Substanzklassen lösen sich meist ungenügend in Methanol. Die meisten Proben werden deshalb in 30 mL Methanol-Formamid-Gemisch gelöst und bei 50 °C titriert.



Zur Probenvorbereitung werden sie zerkleinert: harte Massen im Mörser oder in der Mühle, weiche Massen mit einem Messer in feine Schnitzel zerteilen.

Die folgenden Proben können nach dieser Methode analysiert werden (Zerkleinerung, Lösungsmittel, Titrationsbedingungen, Einwaage):

<i>Bonbons</i>	Mörser, Methanol/Formamid 2:1, 50 °C, 0.5 g
<i>Fruchtgummi</i>	Messer, Methanol/Formamid 2:1, 50 °C, 0.3 g
<i>Gelee-Früchte</i>	Messer, Methanol/Formamid 2:1, 50 °C, 0.2 g
<i>Karamel</i>	Messer, Methanol/Formamid 4:3, 50 °C, 0.3 g
<i>Kaubonbons</i>	Messer, Methanol/Formamid 2:1, 50 °C, 0.5 g
<i>Lakritzenstengel</i> /Mörser	oder Messer, Methanol/Formamid 2:1, Raumtemperatur; hart 0.5 g, weich 0.1 g
<i>Toffee</i>	Messer, Methanol/Formamid 2:1, Raumtemperatur, 0.5 g

Die folgenden Produkte werden mit dem Messer in kleine Schnitzel geschnitten und ins Titriergefäß eingebracht; dabei wird als «Rührer» ein Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) eingesetzt:

*Gummibärchen* Methanol/Formamid 4:3, Raumtemperatur, 0.2 g

*Marzipan* Methanol/Formamid 2:1, 50 °C, 0.3 g

Für Kaugummi und Konfitüre gelten besondere Vorschriften:

#### *Kaugummi*

In einen trockenen Erlenmeyerkolben mit Septumstopfen werden 5 g zerkleinerte Probe eingewogen. Man gibt 50 g trockenes Methanol und einen Magnetrührstab dazu und verschliesst den Kolben mit dem Stopfen. Nun stellt man für 3...5 h auf einen Magnetrührer und extrahiert das Wasser. Eine Blindprobe des verwendeten Methanols wird in einem zweiten Kolben genau gleich behandelt.

Mit einer trockenen Spritze entnimmt man z.B. 5 mL des abgesetzten Extraktes und bestimmt in einem Teil davon den Wassergehalt. Berechnungsbeispiele siehe Kapitel 11.1 oder 11.3.

#### *Konfitüren*

Die Probe wird zuerst in einem Mixer homogenisiert und in eine trockene Spritze ohne Nadel eingefüllt.

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 0.1 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

### **11.6 Schokolade, Kaffee, Kakao**

Diese Proben sind in Methanol nicht löslich. Sie enthalten zum Teil beträchtliche Fett- und Zuckeranteile. Wichtig für diese Gruppe ist eine möglichst feine Zerkleinerung der Proben. Dies verkürzt deren Wasserabgabe wesentlich. Zur Zerkleinerung verwendet man am besten eine Labormühle mit Kühlmantel, um Überhitzung und dadurch Wasserverluste zu vermeiden. Die Titration erfolgt in der Regel in der Wärme und in Methanol-Formamid-Gemischen. Für die Wasserbestimmung wird generell die volumetrische Methode empfohlen.

### *Schokolade*

Die Probe wird mit einem Messer in kleine Stücke oder Späne zerteilt resp. zerschabt. Für die Wasserbestimmung werden zwei Methoden vorgeschlagen:

- a) Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 1 g Probe zu und titriert bei der gleichen Temperatur deren Wassergehalt.
- b) Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Chloroform 1:1 trocken titriert. Nach Zugabe von ca. 1 g Probe wird deren Wassergehalt bestimmt.

### *Kakaobohnen*

werden vor der Analyse fein gemahlen. Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert. Man gibt ca. 0.5 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

### *Kakaopulver*

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert. Man gibt ca. 0.5 g Probe zu und titriert deren Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

### *Instantkaffee*

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 1 g Probe zu und titriert deren Wassergehalt.

### *Röstkaffee*

wird vor der Analyse möglichst fein gemahlen. Das Titriergefäß wird mit einem Rückflusskühler versehen und mit 30 mL trockenem Methanol versetzt. Man erhitzt zum Sieden (ca. 65 °C) und titriert zur Trockne (konditioniert). Man unterbricht das Erhitzen, fügt ca. 1 g Probe zu und titriert deren Wassergehalt ebenfalls bei Siedehitze. Abschaltverzögerung 20 s.

### *Rohkaffee*

wird vor der Analyse möglichst fein gemahlen. Im Titriergefäß werden 30 mL Formamid/Methanol 3:1 trocken titriert (konditioniert). Dabei dient ein Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) als «Rührer». Man gibt ca. 0.5 g Probe zu und titriert deren Wassergehalt – ebenfalls Hochfrequenzmischer verwenden.

### *Capuccinopulver*

Für diese Probe(n) müssen getrennte Reagenzien verwendet werden. Im Titriergefäß werden 25 mL Arbeitsmedium (Methanol, SO<sub>2</sub> und Base) mit Iodlösung trocken titriert. Man gibt ca. 0.25 g Probe zu und titriert deren Wassergehalt mit Iodlösung.

## **11.7 Nüsse, Trockenfrüchte, Trockengemüse, Tabakwaren**

In pflanzlichen Materialien ist der grösste Teil des Wassers in den Zellen eingeschlossen und lässt sich daher nur schwer extrahieren. Eine gründliche Probenzerkleinerung und die Titration in der Wärme sind Voraussetzungen für gute Ergebnisse. Wegen Verschmutzungsgefahr der coulometrischen Titrierzelle und weil spezielle Lösungsmittel zu verwenden sind, empfehlen wir die volumetrische Methode.

### *Trockenfrüchte/Dörrfrüchte*

werden am besten im Fleischwolf vorzerkleinert und gleichzeitig gemischt.

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 trocken titriert (konditioniert). Dabei wird als «Rührer» ein Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) eingesetzt. Nach Zugabe von ca. 0.2 g Probe wird deren Wassergehalt titriert – Hochfrequenzmischer zum Rühren verwenden. Beispiele:

Aprikosen, Birnen, Datteln\*\*, Feigen, Pflaumen\*\*, Rosinen und Sultaninen.

\*\* entsteint

### *Nüsse, Mandeln und Kerne*

werden in der gekühlten Labormühle fein gemahlen. Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert. Man gibt ca. 0.5 g Probe zu und titriert deren Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

Beispiele: Baumnüsse, Erdnüsse (geröstet), Haselnüsse, Paranüsse, Pinienkerne, Sonnenblumenkerne und Mandeln (geschält).

### *Trockengemüse*

muss ebenfalls fein zerteilt werden (Mörser oder gekühlte Labormühle). Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert. Nach Zugabe von ca. 0.25 g Probe wird deren Wassergehalt bei der gleichen Temperatur bestimmt.

### *Tabak*

Genau gleiches Vorgehen wie beim Trockengemüse.

### *Pfeifentabak/Zigarettentabak*

wird mit einem Messer oder einer Schere in kleine Stücke zerschnitten. Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid trocken titriert. Dabei wird als «Rührer» ein Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) eingesetzt. Nach Zugabe von ca. 0.2 g Probe titriert man deren Wassergehalt – Hochfrequenzmischer zum Rühren verwenden.

## **11.8 Obst und Gemüse**

Frischobst und Frischgemüse enthalten naturgemäss viel Wasser. Das meiste davon ist in den Zellen eingeschlossen und muss daraus «befreit» werden. Dies geschieht am besten mit einem Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax).

Um eine Durchschnittsprobe zu erhalten, wird ein angemessener Probenanteil (z.B. 10 g) geraffelt, mit einem Messer zerschnitten und gemischt. 2 g davon werden in einen trockenen Kolben eingewogen. Dann gibt man 50 g trockenes Methanol dazu, zerkleinert mit dem Hochfrequenzmischer während 3..5 min und lässt absetzen. Für die Blindwertbestimmung wird in einem zweiten Kolben mit 50 g Methanol genau gleich vorgegangen. Der Blindwert wird zuerst bestimmt.

Im Titriergefäß werden 25 mL Methanol trocken titriert. Mit einer trockenen Spritze werden ca. 5 mL Probelösung aufgezogen. Davon werden ca. 2 mL ins Titriergefäß gegeben und der Wassergehalt bestimmt. Probeneinwaage durch Differenzwägung der Spritze.

Die Berechnung des Wassergehaltes ist im Kapitel 11.1 ausführlich beschrieben.

## 11.9 Getreideprodukte, Mehl, Stärke

Das meiste Wasser in diesen Produkten ist zellulär gebunden und nur schwer extrahierbar. Grobkörniges Material wird in einer gekühlten Labormühle gemahlen. Die Extraktion des Wassers in der Wärme und ein Zusatz von Formamid beschleunigt diesen Vorgang und verkürzt die Titrationsdauer.

*Gerste, Griess, Mais, Reis, Roggen, Sojaschrot, Weizen und Weizenschrot*

Diese Produkte werden in der gekühlten Labormühle zu Mehl gemahlen.

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Dann gibt man ca. 0.3 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

*Kartoffel-, Mais-, Reisstärke, Soja- und Weizenmehl*

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Dann gibt man 0.3...0.5 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

*Stärkesirup*

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Die Probe wird in eine trockene Spritze ohne Nadel eingefüllt und ca. 0.2 g davon ins Titriergefäß dosiert. Dann titriert man den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

*Pflanzengummis (Pektin, Guar-Gum)*

Wenn nicht schon in Pulverform vorhanden, werden diese in der gekühlten Labormühle gemahlen. Die Analyse erfolgt auf die gleiche Art wie beim Getreide beschrieben. Proben-einwaage ca. 0.2 g.

*Frühstücksflocken, Haferflocken, Popcorn*

Die Proben werden z.B. mit einem Messer vorzerkleinert, so dass sie vom Schneidwerk des Hochfrequenzmischers (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) erfasst werden. Dieser dient gleichzeitig als Rührer.

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 trocken titriert (konditioniert). Dann gibt man ca. 0.2 g Probe zu und titriert den Wassergehalt – Hochfrequenzmischer als Rührer.

## 11.10 Back-, Brot- und Teigwaren

Die Probenvorbereitung richtet sich nach der Festigkeit der Proben. Harte Proben werden möglichst fein und schonend gemahlen (gekühlte Labormühle). Weichere Proben werden in feine Stücke geschnitten.

Generell geben diese Proben ihr Wasser schlecht ab. Auch ist bei einigen Proben mit Zersetzung (unter Wasserabgabe) zu rechnen, wenn sie in der Wärme titriert werden.

Für die Wasserbestimmung nach Karl Fischer liegt für diese Produkte wenig Literatur vor, sei dies nun wegen der zu erwartenden (oder gegebenen) Schwierigkeiten oder wegen mangelndem Interesse.

### *Teigwaren (Nudeln, Spaghetti etc.)*

werden in der gekühlten Labormühle möglichst fein gemahlen.

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 0.5 g Probe zu und bestimmt bei der gleichen Temperatur den Wassergehalt.

### *Paniermehl, Zwieback*

Genau gleiches Vorgehen wie bei den Teigwaren. Probeneinwaage ca. 1 g.

### *Brot, Kuchen*

Diese werden mit einem Messer fein zerteilt und gemischt. In einen trockenen Erlenmeyerkolben mit Septumstopfen werden 3 g Probe eingewogen. Man gibt 50 g trockenes Methanol und einen Magnetrührstab zu, verschliesst den Kolben und stellt ihn für 15...30 min auf den Magnetrührer. Dann lässt man absetzen. Mit 50 g Methanol wird eine Blindprobe in einem separaten Kolben genau gleich behandelt.

Im Titriergefäß werden 25 mL Methanol vorgelegt und trocken titriert (konditioniert). Mit einer trockenen Spritze entnimmt man dem Kolben ca. 5 mL Extrakt. 2...3 mL davon werden ins Titriergefäß gegeben und der Wassergehalt titriert. Genaue Probeneinwaage durch Differenzwägung der Spritze.

Ein Berechnungsbeispiel für den Wassergehalt findet sich im Kapitel 11.1.

### *Kekse*

Diese werden mit einem Messer vorzerkleinert, so dass sie vom Schneidwerk des Hochfrequenzmischers (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) erfasst werden. Dieser dient gleichzeitig als Rührer.

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Dann gibt man ca. 0.5 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur (und dem Hochfrequenzmischer als Rührer).

### *Biskuits, Plätzchen*

Diese werden mit einer gekühlten Labormühle gemahlen.

Bei Raumtemperatur wird nicht alles Wasser extrahiert. Bei 50 °C neigen einige Proben (je nach Zusammensetzung und enthaltenen Zuckerarten) dazu, sich zu zersetzen. Diese Zersetzung wird bemerkt, wenn der Titrator keinen Endpunkt erreicht oder zu hohe, unglaubwürdige Resultate gefunden werden. Bei Proben, die keine Zersetzung zeigen, wird wie folgt vorgegangen:

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Dann gibt man ca. 0.5 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

### *Kartoffel-Chips*

In diesen Proben haben wir den Wassergehalt nach der Ausheizmethode (Ofenmethode) bei 140 °C Ofentemperatur und mit Stickstoff als Trägergas bestimmt. Die Chips wurden vorher etwas zerkleinert.

## **11.11 Gewürze, sonstige Lebensmittel, Tiernahrung**

### *Gewürze*

Mit der Karl-Fischer-Methode steht eine präzisere und selektivere Alternative zur oft noch angewandten Trocknungsmethode zur Verfügung. Zum einen erfasst sie auch das hartnäckig in den Zellen gebundene Wasser (bei entsprechender Probenbehandlung), zum anderen wird nur das Wasser und nicht die Summe aller flüchtigen Bestandteile erfasst. Untersuchungen haben auch gezeigt, dass die etherischen Öle die KF-Titration nicht beeinflussen.

Voraussetzung für eine gute Wasserextraktion ist, dass das Pflanzenmaterial möglichst fein vorliegt (gekühlte Labormühle, Mörser) und die Zellen aufgespalten werden.

Im Titriergefäß werden 50 mL Methanol oder 50 mL Methanol/Formamid 2:1 trocken titriert (konditioniert). Dabei wird ein Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) als «Rührer» verwendet. Dann gibt man 0.2...0.4 g der Probe zu, startet den Titrator mit einer Extraktionszeit von 180 s und titriert den Wassergehalt.

Alternativ zu dieser Methode wurden auch gute Ergebnisse mit der Titration in der Wärme (50 °C oder in siedendem Methanol, ohne Hochfrequenzmischer) erzielt.

Beispiele analysierter Proben: Basilikum, Ingwer, Koriander, Majoran, Muskat(nuss), Rosmarin, schwarzer und weisser Pfeffer, Thymian.

*Streuwürze* wurde wie folgt analysiert:

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 0.3 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

### **Sonstige Lebensmittel**

#### *Kartoffelmehl, Kartoffelpüree*

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 0.3 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

#### *Säuglingsnahrung*

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 1 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

#### *Instantsuppe, Tütensuppe*

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 0.3 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

### **Tiernahrung**

#### *Dosenfutter für Hunde und Katzen*

Die Proben werden zuerst durch den Fleischwolf passiert. Ca. 2 g der so zerkleinerten Probe werden in einen trockenen Kolben eingewogen. Dazu gibt man 50 g Methanol/Chloroform 4:1, mischt mit dem Hochfrequenzmischer (Polytron oder Ultra-Turrax) wäh-

rend 2...3 min und lässt absetzen. Für die Blindwertbestimmung des Lösungsmittelgemisches wird genau gleich vorgegangen.

Im Titriergefäß werden 25 mL Methanol trocken titriert (konditioniert). Dann gibt man ca. 1 g des Extraktes (Spritze) zu und titriert den Wassergehalt. Berechnungsbeispiel siehe Kapitel 11.1.

#### *Fischmehl*

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 0.5 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

#### *Hundebiskuits*

Die Proben werden in der gekühlten Labormühle gemahlen.

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 0.2 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

#### *Hundeflocken*

Die Proben werden mit einem Messer so zerkleinert, dass sie vom Schneidwerk des Hochfrequenzmischers (Polytron oder Ultra-Turrax) erfasst werden. Dieser dient gleichzeitig als Rührer.

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/Formamid trocken titriert (konditioniert). Dann gibt man ca. 0.2 g Probe zu und titriert den Wassergehalt.

## **12. Wasserbestimmung in biologischen Proben**

Das meiste Wasser ist in den Zellen fest eingeschlossen und wird nur sehr langsam extrahiert. Mit der Trockenschrankmethode wird nie der ganze Wasseranteil gefunden. Die KF-Methode hat sich deshalb auch für diese Proben als schnelle und präzise Absolute Methode bewährt. Um schnell zu einem richtigen Ergebnis zu kommen, wird oft in der Wärme titriert. Ein Zusatz von Formamid beschleunigt in der Regel sowohl die Extraktion des Wassers als auch die KF-Reaktion. Allerdings darf dabei der Formamid-Anteil 50% nicht übersteigen, da sich sonst die Stöchiometrie der KF-Reaktion ändert.

*Getrocknetes Pflanzenmaterial* wird in einer gekühlten Mühle gemahlen. Im Titriergefäß werden 20 mL Methanol und 10 mL Formamid vorgelegt, auf 50 °C erwärmt und volumetrisch trocken titriert. Dann gibt man 0.1...0.2 g der pulverförmigen Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

*Frischpflanzen* werden mit einem Messer zerkleinert. In einem externen Gefäß (Erlenmeyer- oder Rundkolben) werden 50 mL Methanol vorgelegt. Man gibt 1...2 g des vorzerkleinerten Probenmaterials zu und spaltet die Zellen mit einem Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) während 5...10 min. In einem Teil dieser Mischung, z.B. 5 mL, wird der Wassergehalt volumetrisch bestimmt.

*Fleisch- und Serumproben* enthalten neben viel Wasser auch Proteine, die sich in Methanol nicht lösen. Auch hier hat sich die Zerkleinerung mit dem Hochfrequenzmischer bewährt. Ca. 2 g der vorzerkleinerten Probe (Fleischwolf) werden zu 50 g Methanol/Chloroform 4:1 gegeben. Dann wird mit dem Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) während 2...3 min zerkleinert. In ca. 1 g des Extraktes wird der Wassergehalt volumetrisch bei Raumtemperatur titriert. Berechnungsbeispiel siehe Kapitel 11.1.

In biologischen *Standardreferenzmaterialien* ist die Kenntnis des Totalwassergehaltes von grosser Bedeutung. Veränderungen des Wassergehaltes beeinflussen die Haltbarkeit der Materialien sowie die Ergebnisse weiterer Analysen, da diese auf Trockenmasse umgerechnet werden. In einer interessanten Publikation – Rückold, S., Grobecker, K.H., Isegard, H.D.; Fresenius J. Anal. Chem. 370, (2001) 189...193 – beweisen die Autoren, dass nur mit der KF-Methode der wahre Wassergehalt gefunden wird. Die Trocknungsmethode ergibt falsche Werte.

Zwei Möglichkeiten stehen für die KF-Titration zur Verfügung (beide ergaben übereinstimmende Werte):

- Die Ausheizmethode (Ofenmethode) bei 130 °C und
- die Titration in Methanol bei 50 °C (dabei muss «Drift Stop» als Abschaltkriterium angewandt werden).

Die folgenden Standardreferenzmaterialien wurden verglichen:

- *Thunmuskel* CRM 669, lyophilisiert, gepulvert
- *Plankton* CRM 414, gefriergetrocknet, gepulvert
- *Dorschmuskel* CRM 422, gefriergetrocknet, gepulvert

In *Eiweissen und Gelatine* kann der Wassergehalt wie folgt bestimmt werden:

Im Titriergefäss werden 20 mL Methanol und 10 mL Formamid auf 50 °C erwärmt und trocken titriert. Dann gibt man die zerkleinerte\* Probe zu und titriert deren Wassergehalt volumetrisch bei der gleichen Temperatur.

\* Je kleiner die Partikel sind, desto schneller läuft die Bestimmung ab.

In *Kollagen* haben wir den Wassergehalt nach der Ausheizmethode bei 160 °C bestimmt.

*Lyophilisate und Vaccine* werden am besten ebenfalls nach der Ausheizmethode (70...120 °C) auf ihren Wassergehalt analysiert.

*Gefriergetrocknetes Immunglobulin G* wurde nach der gleichen Methode wie die Eiweisse (siehe weiter oben) analysiert. Literatur dazu: Kluss, Mester, *Ärztl. Lab.* 23, (1977) 339-343.

*Die Steroidhormone Pregnenolon-acetat, Androstendion-enoletther und D.H.A. Bromhydrin* haben wir nach der folgenden Methode analysiert, wobei getrennte Spezialreagenzien für Aldehyde und Ketone verwendet wurden\*\*:

Im Titriergefäss werden 20 mL Arbeitslösung und 2 mL Chloroform vorgelegt und trocken titriert. Der Titer des KF-Titriermittels wird darin dreifach mit je 10 µL dest. H<sub>2</sub>O bestimmt. Dann werden ca. 200 mg Probe zugegeben und deren Wassergehalt bestimmt. Nach jeder Titration wird Driftkonstanz abgewartet (ca. 5 min), bevor eine neue Probe zugegeben wird. Nach der Bestimmung von 5 Proben muss die Vorlage ausgewechselt werden.

\*\* Wegen unbekannter Nebenreaktionen wurden diese Reagenzien gewählt – die Störungen traten nicht mehr auf.

## 13. Wasserbestimmung in petrochemischen Produkten

### 13.1 Kohlenwasserstoffe

Die Wasserbestimmung in diesen Produkten ist relativ einfach. Sie enthalten in der Regel wenig Wasser, so dass meist die coulometrische Methode angewandt wird. Um ihre Löslichkeit zu verbessern, sollte bei langkettigen Kohlenwasserstoffen ein Lösungsvermittler



(Propanol, Decanol oder Chloroform) zugesetzt werden. Störungen durch Doppelbindungen treten praktisch nie auf. Beispiele von Substanzen, in denen das Wasser bestimmt wurde:

Pentan, Hexan, Dimethylbutan, Methylbutadien, Benzol, Toluol, Xylol, Ethyltoluol, Dimethylstyrol, Octan, Dodecan, Tetradeceen, Eicosan, Octacosan, Petrolether, Benzin, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cycloheptan, Vinylcyclohexan, Cyclododecan, Decylcyclohexan, Dicyclopentadien, Dimethylnaphthalin, Trimethylstyrol, Biphenyl, Acenaphthen, Fluoren, Methylenphenanthren, Allocymol und Norbornadien.

### **13.2 Hydraulik-, Isolier-, Transformatoren- und Turbinenöle**

Hier wird der Wassergehalt praktisch immer coulometrisch (Zelle mit Diaphragma) bestimmt. Da sich diese Produkte nur ungenügend im Anodenelektrolyten lösen, wird diesem Chloroform oder Trichlorethylen zugesetzt (70 mL Elektrolytlösung + 30 mL Lösungsvermittler).

Wegen der sehr geringen Wassergehalte ist die folgende Arbeitsweise angebracht:

Während der Konditionierung wird die Titrierzelle von Zeit zu Zeit von Hand umgeschwenkt, um auch an den Wänden haftendes Wasser zu erfassen. Sehr wichtig ist, dass ein möglichst tiefer und vor allem konstanter Driftwert erreicht wird.

Eine trockene Spritze wird mindestens dreimal mit Probe gefüllt, wobei die ersten zwei Füllungen verworfen werden. Von der Probe werden dann 2...5 mL in die Titrierzelle gegeben.

Je nach Probe beginnen sich nach einigen Zugaben im Anodenraum zwei Phasen zu bilden. In diesem Fall wird die Rührung abgestellt und die obere, ölhaltige Phase abgesaugt. Wird die Drift instabil und steigt sie auch noch an, müssen beide Elektrolyte (Anoden- und Kathodenraum) ausgewechselt werden.

### **13.3 Motorenöle, Schmieröle und Schmierfette**

Diese enthalten praktisch immer Additive, die mit den KF-Reagenzien Nebenreaktionen eingehen und einen zu hohen Wassergehalt vortäuschen. Für diese Proben wird deshalb die Ausheizmethode (Ofenmethode) benützt – Ausheiztemperatur 120...160 °C, je nach Produkt.

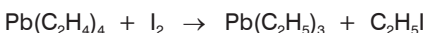
### **13.4 Erdöl (Rohöl, Schweröl)**

In diesen Produkten ist das Wasser nicht homogen verteilt. Sie müssen deshalb vor der Analyse homogenisiert werden (Ultraschallbad oder Hochfrequenzmischer). Ebenfalls enthalten sie Teere, welche die Elektroden und die Titrierzelle verschmutzen. Aus diesem Grund ist die volumetrische Titration vorzuziehen und dem Methanol in der Titrierzelle ein Lösungsvermittler zuzusetzen:

- Rohöl allgemein      10 mL Methanol + 10 mL Chloroform + 10 mL Toluol
- Schweröl              10 mL Methanol + 10 mL Chloroform + 20 mL Toluol.

### **13.5 Kraftstoffe, Treibstoffe**

Chemische Störungen werden durch Mercaptane verursacht, die durch Iod oxidiert werden und einen höheren Wassergehalt vortäuschen. Auch Bleitetraethyl reagiert mit Iod:



Um die Störung durch Mercaptane zu beseitigen, empfehlen Francis und Persing (Talanta 25, 1978, 282-283) ihre Anlagerung an N-Maleinimid in Gegenwart von Pyridin. Eine andere Methode besteht darin, ihren Anteil durch potentiometrische Titration mit  $\text{AgNO}_3$  separat zu bestimmen und bei der Berechnung des Wassergehaltes zu berücksichtigen (1 ppm Mercaptan-S entspricht ca. 0.5 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Beispiele von Produkten:

*Benzin bleifrei, Petrol, Flugpetrol, Kerosin, Diesel*

In der Regel wird der Wassergehalt in diesen Produkten durch coulometrische Titration bestimmt. Bei volumetrischen Titrationen sind dem Methanol Lösungsvermittler (Chloroform, Toluol) zuzusetzen.

## 14. Wasserbestimmung in Kunststoffen

Die meisten Kunststoffe lösen sich nicht oder nur zaghaf in organischen Lösungsmitteln. Wir empfehlen deshalb, für diese Proben die Ausheizmethode (Ofenmethode) zu verwenden. Da einige Substanzen bei 100...300 °C oxidationsempfindlich sind, empfehlen wir, als Trägergas trockenen Stickstoff zu verwenden. Der Stickstoff wird durch Molekularsieb getrocknet (eventuelle Vortrocknung mit Kieselgel). Dadurch wird eine Restfeuchte von  $<10 \mu\text{g H}_2\text{O} / \text{L}$  erreicht.

Kunststoffproben mit sehr geringem Wassergehalt sind ausserordentlich hygroskopisch und nehmen aus der Umgebungsluft sofort Wasser auf. Daher sind sie sofort nach dem Öffnen des Behältnisses zu analysieren.

Das Wasser ist in Kunststoffen meist sehr fest eingeschlossen. Wegen der meist geringen Wassergehalte empfehlen wir die coulometrische Titration. Dabei sollen pro Bestimmung ca. 500...3000  $\mu\text{g H}_2\text{O}$  freigesetzt werden (zu geringe Wassermengen erhöhen die Standardabweichung, zu hohe Wassermengen können in den Schläuchen kondensieren).

Die Ausheiztemperatur sollte bei 100...300 °C liegen und wird durch Anlegen einer Temperaturrampe für die einzelnen Kunststoffklassen optimiert. Sie sollte möglichst hoch gewählt werden, um die Analysenzeit zu verkürzen.

Die Gasmenge wird auf 100...500 mL/min (5...30 L/h) eingestellt – an den Geräten 774 und 832 auf 40...60 mL/min. Geringere Gasmengen verringern die Menge an Fremdfuchtigkeit (Drift) und verbessern die Absorption des Wassers in der Titrierzelle. Grössere Gasmengen können die Gefahr der Kondensation in den Schläuchen verhindern. Besser ist es jedoch, diese zu beheizen.

Da über längere Zeiträume analysiert wird (5...20 min), muss die ganze Apparatur in einem stabilen Gleichgewichtszustand sein. Die Drift muss nämlich über den ganzen Zeitraum möglichst konstant sein, denn sie wird als Korrekturwert für die nachfolgenden Bestimmungen benutzt. Dabei muss natürlich auch der Gasstrom konstant gehalten werden.

Für die einzelnen Kunststofftypen können Sie die ungefähren Ofentemperaturen aus der Tabelle entnehmen.

## Ausheizmethode für Kunststoffe

Typ	Ofentemperatur/°C
ABS	160
Caprolactam	100...120
Epoxyharze	120
Gummistopfen	250
Harnstoff-Formaldehyd-Harze	100
Melaminharze	160
Nylon 6 / Nylon 66	160...230
Phenol-Formaldehyd-Harze	200
Polyacrylamid	200
Polyamid	160...230
Polycarbodiimid	150
Polycarbonat	140...160
Polyester	140...240
Polyether	150
Polyethylen	200
Polyethylenterephthalat	180...200
Polyimid	160
Polyisobutylen	250
Polymethylmethacrylat	180
Polyoxymethylen	160
Polypropylen	160...200
Polystyrol	120
Polyurethan	180
Polyvinylacetat	170
Polyvinylbutyrol (PVB)	150
PTFE	250
Silicongummi	250
Styrolacrylat	170
Teflon	250
Terephthalsäureester	150
Weich-PVC	140...160

In  $\beta$ -Caprolactam kann der Wassergehalt auch durch volumetrische Direkttitration bestimmt werden. Lösungsmittel ist Methanol (max. 0.01%  $H_2O$ ) und als Titriermittel wird ein verdünntes KFR mit einem Titer von 2 mg  $H_2O$  / mL verwendet. 2.5...5 g Probe werden mittels einer trockenen Spritze (ohne Nadel) in das Titiergefäß gegeben. Die coulometrische Titration ist nicht zu empfehlen (Verschmutzung der Zelle).

## 15. Wasserbestimmung in Farben, Lacken, Lösemitteln

### 15.1 Alkohole

In dieser Produktgruppe verlaufen die Wasserbestimmungen problemlos. Um die Löslichkeit von langkettigen Alkoholen (z.B. Stearylalkohol) zu verbessern, kann dem Methanol etwas Propanol zugesetzt werden. Sowohl coulometrische als auch volumetrische Verfahren sind geeignet. Bei höheren Wassergehalten empfehlen wir die volumetrische Titration. In den folgenden Alkoholen wurde der Wassergehalt bestimmt:

Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Glycerin, Pentandiol, Hexanol, Methyl-pentanol, Cyclohexanol, Methyl-pentandiol, Heptanol, Hexantriol, Dimethyl-pentanol, Octanol, Ethyl-hexanol, Nonanol, Geraniol, Dodecanol, Benzylalkohol, Phenoxyethanol, Phenylpropanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol, Ethylenglycol, Sorbitol und Mannitol.

### 15.2 Halogenkohlenwasserstoffe

Auch hier verläuft die Wasserbestimmung meist problemlos. Wegen der niedrigen Wassergehalte wird meist die Coulometrie vorgezogen. Zusätze von Chloroform sind erst bei langkettigen Verbindungen notwendig.

Durch Fabrikationsprozesse bedingt können chlorierte Kohlenwasserstoffe freies Chlor enthalten. Da dieses Iod freisetzt, würden zu niedrige Wassergehalte gefunden. Chlor kann aber an Doppelbindungen angelagert werden und stört dann nicht mehr. Arbeitsvorschrift:

20 mL der chlorhaltigen Probe werden in einem trockenen Erlenmeyerkolben mit 2 mL 1-Tetradecen versetzt, der Kolben verschlossen, sein Inhalt gemischt und für 10 min stehen gelassen. Die chlorfreie Probe kann anschliessend titriert werden. Der Wassergehalt des 1-Tetradecen wird separat bestimmt und bei der Berechnung als Blindwert berücksichtigt.

In den folgenden Halogenkohlenwasserstoffen wurde der Wassergehalt bestimmt:

Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethan, Dichlorethan, Bromoform, Iodmethan, Tetrachlorethan, Dibrommethan, Tetrabrommethan, Iodethan, Allylchlorid, Cyclohexylchlorid, Difluorbenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Chlortoluol, Benzylchlorid, Benzylbromid, Iodnaphthol, Chloroctan, Bromdecan, Bromtetradecan, Bromhexadecan und Chlorbenzhydrylchlorid.

### 15.3 Phenole

In dieser Klasse befinden sich Substanzen, die sich unterschiedlich titrieren lassen. Während die einen problemlos titrierbar sind, gehen andere Nebenreaktionen ein, die sich jedoch bei optimierter Arbeitsweise unterdrücken lassen. Bei der volumetrischen Titration werden in der Regel kombinierte Reagenzien eingesetzt. Nicht alle Phenole lassen sich coulometrisch titrieren. Die Nebenreaktionen treten hier verstärkt auf und in einigen Fällen verunmöglichen Belegungen der Anode eine Bestimmung. Die Nebenreaktionen erzeugen in der Regel einen erhöhten Iodverbrauch (Oxidation der Substanz), der einen zu hohen Wasseranteil vortäuscht. Dieser Iodverbrauch ist pH-abhängig und lässt sich in einigen Fällen durch die Zugabe von Salicylsäure unterdrücken. Bei einigen Phenolen ist aber die Salicylsäurezugabe unwirksam. Zugewetztes Wasser zeigt Wiederfindungsraten von 120...140%. Wir empfehlen Ihnen deshalb, bei kritischen Phenolen die Bestimmung mittels Wasserzusatz zur autitrierten Probe zu verifizieren.

Phenole, die *problemlos coulometrisch* und *volumetrisch* bestimmbar sind:

Phenol, Kresol, Fluorphenol, Chlorphenol, Dichlorphenol und Nitrophenol.

*Nur volumetrisch* mit kombinierten KF-Reagenzien lassen sich titrieren:

Bromphenol, Brenzkatechin, Naphthol, Hydroxychinolin, Guajakol, Resorcin, Dimethylphenol und Trimethylphenol.

Bei *Pyrogallol* und den *Aminophenolen* beträgt die maximale Probeneinwaage 1 g respektive 0.1 g.

#### 15.4 Ester

Diese bereiten in der Regel keine Probleme. Sie können sowohl coulometrisch als auch volumetrisch titriert werden. In einigen Fällen empfiehlt es sich, zur Verbesserung der Löslichkeit etwas Lösungsvermittler (Chloroform oder Propanol) zuzusetzen.

Beispiele:

Acetessigsäureethylester, Essigsäureethylester, Acrylsäureethylester, Carbazinsäuremethylester, Ethylpropionat, Ethylhexylnitrat, Amylacetat, Butylacetat, Glycerinmonostearat, Lävulinsäureethylester, Brom-isobuttersäureester, Hydroxybenzoesäuremethylester, Salicylsäuremethylester und Terephthalsäuredimethylester.

#### 15.5 Ether

Diese Substanzklasse verursacht keine Probleme. Ether verhalten sich wie Kohlenwasserstoffe. Die KF-Coulometrie ist vor allem für kurzkettige Ether geeignet. In einigen Fällen empfiehlt es sich, zur Verbesserung der Löslichkeit etwas Lösungsvermittler (Chloroform oder Propanol) zuzusetzen. Beispiele:

Diethylether, Dioxan, Diethylenglycolmonomethylether, Diethylenglycoldiethylether, Polyethylenglycol(e), Anisol, Fluoranisol, Iodanisol, Guethol, Resorcindimethylether, Dicycylether, Diheptylether und Trioxan.

#### 15.6 Aldehyde und Ketone

Wegen ihrer *Nebenreaktionen* (Acetal- und Ketalbildung unter Wasserabspaltung, respektive Sulfitaddition an Aldehyde unter Wasseraufnahme – siehe Kapitel 7.2) waren Aldehyde und Ketone lange Zeit die Sorgenkinder der KF-Titration. Viele Versuche wurden unternommen, diese Nebenreaktionen zu unterdrücken (Titration in alkoholfreien Medien, bei tiefen Temperaturen etc., etc.). In der Zwischenzeit ist es mit speziell entwickelten Reagenzien gelungen, den Wassergehalt in diesen Proben mit einigermaßen befriedigender Genauigkeit zu bestimmen.

Einzelne *Aldehyde* reagieren mit unterschiedlicher Geschwindigkeit – am schnellsten reagiert Acetaldehyd. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab und aromatische Aldehyde reagieren langsamer als aliphatische. *Chloral und Formaldehyd* sind Ausnahmen. Sie bilden keine Acetale und ihr Wassergehalt kann störungsfrei titriert werden.

*Ketone* sind nicht so reaktiv wie Aldehyde. Mit steigender Kettenlänge nimmt auch hier die Reaktivität ab. Am schnellsten werden Ketale mit Aceton und Cyclohexanon gebildet. Als stabile Ketone gelten:

Diisopropylketon, Benzophenon, Desoxybenzoin, Benzil, Benzoin, Campfer, Alizarin, Dibenzalacetone und Dichlortetrafluoracetone.

Für Aldehyde und Ketone wird die volumetrische Methode vorgezogen, da entsprechend bewährte KF-Reagenzien zur Verfügung stehen. Die folgende Arbeitsweise hat sich bewährt:

Im Titriergefäß werden 25...50 mL des speziellen Arbeitsmediums vorgelegt und mit dem speziellen Titriermittel auf einen stabilen Endpunkt trocken titriert (konditioniert). Man startet die eigentliche Titration, gibt sofort Probe zu und titriert wiederum auf einen stabilen Endpunkt (z.B. Drift).

Wegen ihrer unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit sind je nach Probe unterschiedliche maximale Probeneinmasse zulässig. Wenn diese 10 mL respektive 10 g unterschreiten, sind sie in Klammern hinter den einzelnen Substanzen angegeben. In den folgenden Substanzen wurde, neben den z.T. erwähnten, der Wassergehalt bestimmt:

*Aliphatische Aldehyde* wie Acetaldehyd (2), Propionaldehyd (2), Butyraldehyd (5), Crotonaldehyd (5), Caprylaldehyd (5), Glycolaldehyd (1), Chloral, Chloralhydrat (0.5), Paraldehyd, Cyclohexancarbaldehyd (5), Diphenylacetaldehyd, Acetaldehyddiethylacetal und Bromacetaldehyddiethylacetal.

*Aromatische Aldehyde* wie Benzaldehyd (5), Brombenzaldehyd (2), Salicylaldehyd, Hydroxybenzaldehyd (5), Anisaldehyd, Dimethylaminobenzaldehyd und Phenylglyoxal (0.5).

*Aliphatische Ketone* wie Aceton, Methyl-n-propylketon, Methylisobutylketon, Ethylisobutylketon, Allylacetone, Octanon, Decanon, Dihexylketon (5), Cyclohexanon, Trifluoracetone und Hexachloracetone (2).

*Aromatische Ketone* wie Acetophenon, Fluoracetophenon, Dihydroxyacetophenon (5), Aminoacetophenon, Benzylmethylketon, Benzylacetone, Benzophenon (5) und Benzoin (2).

*Heterocyclische Ketone* wie Acetylpyridin, Pyrrolidon, Methylpyrrolidon, Benzoylpyridin und Acetylindol (2).

*Diketone* wie Diacetyl (1), Acetylacetone, Hexandion, Cyclohexandion (1), Benzoylacetone, Benzil und Dibenzoylmethan.

Bei *Ketocarbonsäuren* muss gepuffert werden, da sonst der pH-Wert des KF-Systems zu stark abfällt. Dazu wird dem Arbeitsmedium Imidazol zugesetzt.

Beispiele sind:

Brenztraubensäure (1), Oxobuttersäure (1), Lävulinsäure, Benzoylpropionsäure (5), Acetylbenzoesäure (5) und Benzoylbenzoesäure.

## 15.7 Farben und Lacke

Farben enthalten Pigmente, die in organischen Lösungsmitteln und KF-Reagenzien meist unlöslich sind. Latex-Farben ballen mit Methanol zusammen und geben dann ihr Wasser nur unvollständig ab. Einige Lacke und Farben enthalten Ketone und müssen methanolfrei titriert werden (Nebenreaktion). In einigen Fällen muss bei Klebern und Lacken Chloroform als Lösungsvermittler zugesetzt werden. Wiederum können Farben und/oder Lacke reaktive Amine enthalten, die den pH-Wert des KF-Systems zu stark erhöhen. Hier wird die Vorlage mit Salicylsäure versetzt, um den pH-Wert zu stabilisieren. Einige anorganische Pigmente reagieren mit dem KF-Reagenz unter Wasserabspaltung. Dies betrifft vor allem  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (Mennige) und  $\text{ZnO}$ . Hingegen sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  in dieser Hinsicht problemlos.

Aus all diesen Gründen empfehlen wir, die Wasserbestimmungen in diesen Produkten nur mit der volumetrischen Methode durchzuführen (Verschmutzung der coulometrischen Titrierzelle, Spezialreagenzien fehlen zum Teil).

In Farben ist das Wasser meist ungleichmässig verteilt. Sie müssen deshalb vor der Probenahme resp. vor dem Einspritzen ins Titriergefäss homogenisiert werden.

#### *Wässrige Dispersionsfarben*

die Polyvinylacetat, Acrylate oder Mischpolymerisate aus Polyvinylchlorid oder Acrylaten enthalten, bereiten keine Probleme. Im Titriergefäss werden 20 mL Methanol und 10 mL Formamid vorgelegt und trocken titriert. Mit einer Spritze gibt man ca. 0.1 g Probe zu und titriert deren Wassergehalt.

#### *Latex-Farben*

Diese ballen in Methanol zusammen. Für die meisten dieser Proben hat sich eine Methode bewährt, die auch in der ASTM D 4017-96 beschrieben wird. Zum Rühren und Homogenisieren wird dabei ein Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) eingesetzt. Ins Titriergefäss wird so viel Methanol eingemessen, dass der Mischkopf vollständig eintaucht. Dann wird das Methanol durch Titration trocken gestellt. Mit einer Spritze werden 0.1...0.15 g Probe zudosiert und ihr Wassergehalt unter den folgenden Bedingungen titriert:

Extraktionszeit 60 s, Rührgeschwindigkeit «minimal», Abschaltverzögerung 20 s.

*Farbpasten* mit einem Wassergehalt von <0.5% haben wir wie folgt analysiert:

In einen trockenen Erlenmeyerkolben werden ca. 20 g Probe eingewogen. Dazu gibt man einen Magnetrührstab und ca. 70 g eines 1:1:1 Lösungsmittelgemisches aus Methanol, p-Xylol und Chloroform. Der Kolben wird sofort verschlossen und für 1 h auf den Magnetrührer gestellt. Man lässt absetzen und spritzt ca. 5 g des Probenextraktes ins Titriergefäss (Vorlage: trocken gestelltes Methanol). Alternativ zum Magnetrührer kann der Kolben auch für 20 min ins Ultraschallbad gestellt werden. Der Blindwert des Lösungsmittelgemisches muss ebenfalls bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt werden.

Unlösliche *Farbpigmente* wurden wie folgt analysiert:

In einen trockenen Erlenmeyerkolben werden ca. 2 g der vorher zerkleinerten Probe eingewogen und mit ca. 75 g trockenem Methanol versetzt. Der Kolben wird verschlossen, sein Inhalt kurz gemischt und für 20 min ins Ultraschallbad gestellt. Anschliessend werden 1...2 g Probenextrakt ins Titriergefäss eingespritzt (Blindwert ebenfalls bestimmen und bei der Berechnung berücksichtigen).

Lacke, die Ketone als Lösungsmittel enthalten, werden mit Spezialreagenzien für Aldehyde und Ketone titriert (siehe Kapitel 15.6)

Einen *Mehrkomponentenlack* auf der Basis von Polyolen, Isocyanathärter und Verdüner haben wir gemäss der nachfolgenden Vorschrift analysiert:

Im Titriergefäss werden 20 mL Pyridin und 1 mL 1-Ethylpyridin vorgelegt und trocken titriert. Mittels einer Spritze werden 1...3 g Probe zugegeben und deren Wassergehalt titriert.

*Klebstoffe* können ebenfalls auf ihren Wassergehalt analysiert werden.

Für *Polyurethan-Kleber* genügt die Titration in Methanol. Für *Polyurethan-Chlorkautschuk-Kleber* und *Cyanacrylat-Klebstoffe* (Schnellkleber) werden im Titriergefäss 10 mL Methanol und 20 mL Chloroform vorgelegt.

## 16. Wasserbestimmung in gasförmigen Proben

Die Karl-Fischer-Titration ist eine elegante Methode für die Bestimmung von Wasser in gasförmigen Proben. Da diese Proben in der Regel wenig H<sub>2</sub>O enthalten, ist die coulometrische Titration vorzuziehen. Wird die volumetrische Methode benützt, sollte als Absorptionslösung ein Lösungsmittelgemisch aus gleichen Volumenanteilen von Methanol und Ethylenglycol verwendet werden.

Der Probenahme sollte auch hier besondere Beachtung geschenkt werden. Oft empfiehlt es sich, das Titriergerät am Ort der Probenahme aufzustellen oder dort die Probe ins demontierte, aber konditionierte Titriergefäss einzuleiten.

### Generelle Arbeitsvorschrift

Am besten wird das Gas direkt in die Titrierzelle geleitet. Man verwendet dazu eine Kapillare, die möglichst tief in die KF-Lösung eintaucht. In die Gasleitung wird ein Durchflussmesser (flow meter) installiert und die Strömungsgeschwindigkeit mit einem Regelventil eingestellt. Der Gasfluss sollte zwischen 50 mL/min und maximal 250 mL/min liegen (3...15 L/h).

Um eine stabile Gleichgewichtseinstellung zu erreichen, müssen die Zuleitungen mit der Gasprobe gründlich gespült werden (10...30 min). Dazu wird vor dem Einleitungsrohr ein Dreiweghahn eingebaut und während der Spülphase die Gasprobe nicht durch die Titrierzelle geleitet.

Die Zeit, während der Probe in die Zelle geleitet wird, muss bestimmt werden, um später die nötigen Gehaltsberechnungen vornehmen zu können.

Die Probemenge richtet sich vor allem nach dem Wassergehalt, der verwendeten Methode (coulometrische oder volumetrische Titration) und nach der angestrebten Genauigkeit. Bei grösseren Probenmengen ist zu beachten, dass verdunstetes Methanol von Zeit zu Zeit nachgefüllt wird. Handelt es sich um verflüssigte Proben aus einem Druck(proben)behälter, muss die Probe immer in flüssiger Form entnommen werden – den Probenbehälter umdrehen, das heisst Entnahme aus der Flüssigphase – die Gasphase ist immer ärmer an Wasser, da dieses beim Verdampfen zum grössten Teil in der Flüssigphase verbleibt.

Üblicherweise wird der Wassergehalt in µg/L oder mg/L berechnet:

Gasvolumen = Durchlaufzeit x Gasfluss

Beispiel: 15 min mit 100 mL/min ergeben 1.5 Liter Gasprobe

Wassergehalt Coulometrie =  $A / V$

Wassergehalt Volumetrie =  $(A \times t) / V$

A = Ablesung am Titrator (µg H<sub>2</sub>O respektive mL KFR)

t = Titer der KF-Lösung (mg H<sub>2</sub>O/mL)

V = Gasvolumen

Soll der Wasseranteil in % berechnet werden, muss die Masse des eingeleiteten Gases bekannt sein. Dies kann durch Differenzwägung (Probengefäss vor und nach der Gasentnahme) oder durch Berechnung erfolgen.

Die molare Masse eines Gases nimmt bei 273 K ein Volumen von 22.4 L ein. Da aber generell bei höheren Temperaturen gearbeitet wird, muss die Temperaturexpansion der Probe berücksichtigt werden.



Beispiel:

In 0.75 L Methan wurde das Wasser bei 22 °C bestimmt. Am KF-Coulometer wurden 240 µg H<sub>2</sub>O abgelesen.

$M(\text{CH}_4) = 16.043 \text{ g/mol}$

Gewicht Methanprobe =  $0.75 \times 16.043 \times 273 / 22.4 / 295 = 0.497 \text{ g} = 497 \text{ mg}$

Diese 497 mg CH<sub>4</sub> enthielten 0.24 mg (240 µg) H<sub>2</sub>O

Der Wasseranteil der Probe lag somit bei  $0.24 / 497 = 0.048 \text{ 10}^{-2} = 0.048\%$

Nach dieser generellen Methode wurde der Wasseranteil in den folgenden gasförmigen Proben bestimmt:

*Butan, Erdgas, Freone, Kohlendioxid, Methan, Propan, Sauerstoff, Stickstoff.*

Und hier noch einige spezielle Proben:

*Ammoniak, flüssig*

Im Abzug arbeiten! In einen trockenen Erlenmeyerkolben gibt man 10 g getrocknetes Ethylenglycol und kühlt auf ca. -80 °C ab. Nun gibt man 25...50 mL Probe zu, mischt und erlaubt dem Ammoniak, zu verdampfen (langsam auf Zimmertemperatur erwärmen lassen). Mit einer trockenen Spritze werden ca. 5 mL des Ethylenglycols ins Titriergefäß gegeben und der Wasseranteil darin bestimmt. Vom verwendeten Ethylenglycol wird der Blindwert auf die gleiche Art bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt.

*Chlor*

Dieses würde das im KF-Reagenz enthaltene Iodid zu Iod oxidieren, wodurch Wasser verbraucht und ein zu niedriger Wassergehalt vorgetäuscht würde.

Die Probe wird in ein Gemisch aus gleichen Volumenteilen Pyridin, Schwefeldioxid und Methanol eingeleitet und anschließend in einem Aliquot davon das Wasser bestimmt. (Schwefeldioxid reduziert dabei das Chlor zu inertem Chlorid). Ein Blindwert des Lösungsmittelgemisches muss separat bestimmt werden.

Die gleichen Bemerkungen gelten für flüssiges und gasförmiges Brom.

*Chlorwasserstoff*

In einen trockenen Erlenmeyerkolben gibt man ca. 50 mL Pyridin (max. 0.01% H<sub>2</sub>O) und leitet ca. 5 g der zu untersuchenden Probe ein. Nach dem Abkühlen füllt man mit trockenem Methanol auf 100 mL auf und mischt. Dabei werden die ausgefallenen Pyridiniumsalze wieder gelöst. In einem aliquoten Teil dieser Lösung wird der Wassergehalt titriert. Blindwerte berücksichtigen!

Wegen Erwärmung und Salzbildung wird ein direktes Einleiten der Probe in die Titrierzelle nicht empfohlen. Zudem kann gasförmige HCl mit Methanol unter Wasserabspaltung reagieren, womit zu hohe Wassergehalte vorgetäuscht würden.

*Ethylenoxid, Propylenoxid*

Die Probendosierung erfolgt aus einer druckfesten Gasmasse von der Flüssigseite. Sie kann schnell erfolgen, da sich die Probe rasch im KF-Reagenz löst. Die Zelle wird trocken titriert, bis sich eine stabile Drift einstellt. Anschließend wird die Probe zudosiert und ihr Wasseranteil bestimmt. Es können innerhalb von 30 min maximal 20 g Probe titriert werden. Danach muss das Reagenz ausgewechselt werden. Da die Probendosierung einige Zeit dauert, sollte am Gerät eine Mindest-Titrationsdauer von 5 min programmiert werden.

### *Hydrogensulfid (Schwefelwasserstoff)*

H<sub>2</sub>S wird durch das Iod des KF-Reagenzes zu Schwefel oxidiert. Da diese Reaktion nicht stöchiometrisch verläuft, ist die Wasserbestimmung nach Karl Fischer hier nicht möglich!

### *Methylchlorid*

Der Siedepunkt von Methylchlorid liegt bei -23 °C. Hier empfiehlt sich die volumetrische Titration mit Zweikomponenten-Reagenzien bei tiefen Temperaturen. Methanol wird in der Titrierzelle auf -30 °C vorgekühlt und trocken titriert. Dann gibt man die Probe zu und titriert ihren Wasseranteil ebenfalls bei dieser Temperatur.

### *Schwefeldioxid flüssig*

Die Probendosierung erfolgt aus einer druckfesten Gasmaus von der Flüssigseite. Sie kann schnell erfolgen, da sich die Probe rasch im KF-Reagenz löst. Die Zelle wird trocken titriert, bis sich eine stabile Drift einstellt. Anschliessend wird die Probe zudosiert und ihr Wasseranteil bestimmt. Da die Probendosierung einige Zeit dauert, sollte am Gerät eine Mindest-Titrationsdauer von 5 min programmiert werden.

### *Vinylchlorid*

Die Probendosierung erfolgt aus einer druckfesten Gasmaus von der Flüssigseite. Sie kann schnell erfolgen, da sich die Probe rasch im KF-Reagenz löst. Die Zelle wird trocken titriert, bis sich eine stabile Drift einstellt. Anschliessend wird die Probe zudosiert und ihr Wasseranteil bestimmt. Da die Probendosierung einige Zeit dauert, sollte am Gerät eine Mindest-Titrationsdauer von 5 min programmiert werden.

## **17. Wasserbestimmung in speziellen Proben**

Metrohm stellt seit einem halben Jahrhundert KF-Titratoren her. Während dieser Zeit hat sich entsprechendes Applikationswissen angehäuft, von dem auch Sie als Kunde profitieren können. In den vorangegangenen Kapiteln wurden Ihnen die Wasserbestimmungen in über 800 Substanzen präsentiert. In diesem Kapitel folgen noch weitere, von denen wir glauben, dass sie von Interesse sein könnten. Sollten Sie Ihr Produkt oder Ihre Substanz im Index nicht finden, fragen Sie doch einfach bei Metrohm an.

### **17.1 Tenside**

Im Titriergefäss werden 25 mL Methanol trocken titriert (konditioniert). Man gibt 0.3...0.5 g Probe zu und titriert den Wassergehalt. So wurden analysiert:

*Betaine, Benzalkoniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid, Didecyl-methylimidazoliumchlorid, Hyamine 1622 und Nonylphenol.*

Für *Dodecylbenzolsulfonsäure* (und auch deren Gemische mit restlicher Schwefelsäure) gilt die folgende Vorschrift:

Im Titriergefäss werden 30 mL Methanol plus 5 g Imidazol trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 1 g Probe zu und titriert den Wassergehalt.

*Natriumdodecylsulfat (Natriumlaurylsulfat)* und *Seifen* können in der Wärme titriert werden:

Im Titriergefäss werden 30 mL Methanol/Formamid 2:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 0.5 g (eventuell zerkleinerte) Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

Bei *Cocosfettaminoxid* und *Talgfettamin* muss das Arbeitsmedium gepuffert werden:

Im Titriergefäß werden 25 mL Methanol/Chloroform 4:1 mit ca. 5 g Benzoesäure versetzt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt 1...2 g Probe zu und titriert den Wassergehalt.

Nach der Ausheizmethode (Ofenmethode) haben wir den Wassergehalt in Natriumpolyphosphat (300 °C), in Seifenflocken und Waschpulver (120 °C) bestimmt.

*Bemerkung:*

Enthalten die Proben hohe Wasseranteile, empfehlen wir, diese mit trockenem Methanol zu verdünnen. Über Methodik und Berechnung siehe Kapitel 10.1.

## 17.2 Technische Produkte

- Kohlepulver, Kohlestaub, Russ und Spektralkohlepulver haben wir nach der Ausheizmethode bei einer Ausheiztemperatur von 200...270 °C coulometrisch titriert. Proben-einwaage 0.3...1 g. Bei voluminösen, sehr feinen Teilchen den Trockenofen 768 verwenden.
- Aerosil, ein sehr voluminöses und leichtes SiO<sub>2</sub>, kann auf zwei verschiedene Arten analysiert werden:
  - a) In Methanol, Einwaage ca. 0.2 g
  - b) Nach der Ausheizmethode im Trockenofen 768 (200 °C), Einwaage ca. 50...100 mg, Titration coulometrisch.
- Bei Glasfaserwolle und Glaspulver wird nur das anhaftende Wasser erfasst. Die Bestimmung erfolgt nach der Ausheizmethode mittels coulometrischer Titration. Glasfaserwolle; ca. 1 g, 180...200 °C. Glaspulver; ca. 0.5 g, 280 ... 300 °C.
- Nitriersäure (Gemische aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub>)  
In einen trockenen Erlenmeyerkolben mit Septumstopfen werden 50 g Pyridin eingewogen. Dazu gibt man unter Umschwenken vorsichtig ca. 1 g Probe, verschliesst den Kolben und mischt.

Im Titriergefäß werden 25 mL Methanol trocken titriert (konditioniert). Mit einer trockenen Spritze werden 4...5 g Probelösung ins Titriergefäß dosiert (Probeneinwaage durch Differenzwägung) und der Wassergehalt titriert. Ein Blindwert des Pyridins wird ebenfalls bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt.

- Gips, Stuckgips  
Gips (CaSO<sub>4</sub> x 2 H<sub>2</sub>O) gibt sein Wasser unvollständig ab. Er muss nach der Ausheizmethode bei 200 °C coulometrisch titriert werden. Probeneinwaage ca. 50...100 mg.  
Stuckgips enthält ca. 0.5 mol H<sub>2</sub>O. Im Titriergefäß werden 25 mL Methanol auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 1 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.
- Schnellzement  
Im Titriergefäß werden 25 mL Methanol auf 50 °C erwärmt und trocken titriert. Man gibt ca. 0.2 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.
- Wasserglas  
Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol mit ca. 7 g Salicylsäure versetzt und trocken titriert (konditioniert). Mit einer Spritze gibt man ca. 0.1 mL Probe (genaue Einwaage durch Differenzwägung) zu und titriert den Wassergehalt. Für diese Proben wird anstelle des Magnetrührers ein Hochfrequenzmischer (z.B. Polytron oder Ultra-Turrax) verwendet.

### 17.3 Anorganische Verbindungen

- In Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) haben wir den Wassergehalt gemäss Kapitel 16, «Wasserbestimmung in gasförmigen Proben», coulometrisch bestimmt.

$$M(\text{SF}_6) = 146.05 \text{ g/mol}$$

- Nach der Ausheizmethode wurde der Wassergehalt in den folgenden Salzen bestimmt (Probeneinwaage, Ausheiztemperatur):

Kaliumcyanid (KCN)	1 g	280...300 °C
Lithiumcobaltit ( $\text{LiCoO}_2$ )	0.5...1 g	100 °C
Magnesiumstearat	0.1 g	140...160 °C
Meersalz	0.5 g	150 °C.

- Volumetrisch, in der Wärme wurden titriert:  
Ammoniumhydrogenfluorid ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ). 0.3 g in 30 mL Methanol/Formamid 2:1 plus ca. 3 g Imidazol.  
Natriumhypophosphit-Monohydrat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ). 0.3 g in Methanol/Formamid 2:1.  
Im Titriergefäss wird die Vorlage auf 50 °C erwärmt und trocken titriert. Dann gibt man die Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.
- Antimon(III)chlorid ( $\text{SbCl}_3$ ). Im Titriergefäss werden 30 mL Arbeitslösung (für Aldehyde und Ketone) vorgelegt und trocken titriert. Man gibt ca. 1 g Probe zu und titriert den Wassergehalt.

### 17.4 Landwirtschaft

- In Düngemitteln (Düngemittelgranulat, Kunstdünger) bestimmt man vor allem das anhaftende Wasser. Aber auch die Kenntnis des Gesamtwassers kann von Interesse sein.  
Anhaftendes Wasser: Im Titriergefäss werden 30 mL Methanol/Chloroform 1:2 trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 0.5...1 g Probe zu und titriert den Wassergehalt (schnell titrieren). Vorlage nach jeder Bestimmung auswechseln.  
Gesamtwasser: Im Titriergefäss werden 30 mL Methanol plus ca. 7 g Salicylsäure auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 0.5 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur. Abschaltzeit 15 s.
- In Harnstoff lässt sich der Wassergehalt problemlos bestimmen.  
Im Titriergefäss werden 25 mL Methanol trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 2 g Probe zu und titriert den Wassergehalt. Nach jeder Bestimmung wird die Vorlage ausgetauscht.
- In den Pestiziden Dimethoat und/oder Domethoat (gelöst in Cyclohexanon) wurde der Wassergehalt wie folgt bestimmt: 30 mL Arbeitsmedium (für Aldehyde und Ketone) werden im Titriergefäss trocken titriert (konditioniert). Mit einer trockenen Spritze gibt man ca. 2 g Probelösung (genaue Einwaage durch Differenzwägung) zu und titriert den Wassergehalt.

### 17.5 Leder, Papier, Textilien

Der Wassergehalt dieser Produkte hängt in hohem Masse von deren Lagerung und der Luftfeuchtigkeit ab. Praktisch alle in der Literatur gefundenen Hinweise benützen für die KF-Wasserbestimmung die externe Extraktion mit trockenem Methanol, die bis zu einer Stunde dauern kann. In einem Aliquot des Extraktes wird dann das Wasser bestimmt. Die

Wasserbestimmung nach Karl Fischer bringt immer höhere H<sub>2</sub>O-Gehalte als die Trockenschrankmethode, die nie alles Wasser erfasst.

Wir haben für die meisten Proben die Ausheizmethode gewählt und damit zuverlässige Werte erreicht, dies bei kürzeren Analysenzeiten.

Die Proben werden wenn nötig mit einem Messer oder einer Schere in kleine Stücke zerteilt. Probeneinwaage ca. 0.1...0.3 g, Ausheiztemperatur 150 °C.

Beispiele analysierter Proben:

*Baumwolle, Cellulose, Isolierpapier, Karton, Klebeband, Leinen, Lichtpauspapier, Papier, Pressholz und Trafoboard (190 °C), Viskose und Zellstoff.*

Für *Leder, Seide und Wolle* wird wie folgt vorgegangen (Probe in kleine Stücke zerschneiden): Im Titriergefäß werden – bei aufgesetztem Rückflusskühler – 50 mL Methanol zum Sieden erhitzt (ca. 65 °C) und trocken titriert (konditioniert). Man lässt etwas abkühlen, gibt ca. 0.2...0.5 g Probe zu und titriert den Wassergehalt ebenfalls in der Siedehitze.

In *Tinte* (gelöst in Tripropylenglycol-monoethylether) haben wir den Wassergehalt auch bestimmt:

Im Titriergefäß werden 25 mL Methanol trocken titriert (konditioniert). Mittels einer trockenen Spritze gibt man ca. 3 g Probe (Einwaage durch Differenzwägung) zu und titriert den Wassergehalt.

## 17.6 Pharma

Wie schon im Kapitel 10.2 «Wasserbestimmung in der Pharmazie» erwähnt, lässt sich H<sub>2</sub>O in sehr vielen Ausgangsstoffen nach Karl Fischer bestimmen. Hier noch die Analyse einiger Substanzen:

*Cefalexin, Penicillin und Penicillin-G-Kalium* werden wie folgt analysiert:

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol plus ca. 5 g Salicylsäure trocken titriert (konditioniert). Man gibt 1...3 g Probe zu und titriert den Wassergehalt.

In *Serotonin* haben wir den Wassergehalt nach der Ausheizmethode coulometrisch titriert. Probeneinwaage 25...75 mg, Ausheiztemperatur 200 °C, Stickstoff als Trägergas.

*Natriumnitroprussiat und Pyrazolon* werden in Methanol titriert.

Im Titriergefäß werden 25 mL Methanol trocken titriert (konditioniert). Man gibt die Probe zu (Nitroprussiat 0.1...0.2 g, Pyrazolon 0.2...0.4 g) und bestimmt den Wassergehalt. Beim Pyrazolon muss die Vorlage nach drei Bestimmungen ausgewechselt werden.

*2-Methyl-5-mercaptopthiadiazol* zeigt unter normalen KF-Bedingungen eine störende Nebenreaktion. In dieser Substanz kann das Wasser wie folgt bestimmt werden:

Im Titriergefäß werden 30 mL Arbeitsmedium (Reagenz für Aldehyde und Ketone) und ca. 5 g Salicylsäure vorgelegt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 2 g Probe zu und bestimmt den Wassergehalt.

## 17.7 Organische Verbindungen

Hier noch einige Substanzen, die im Kapitel 9 nicht oder nur allgemein aufgeführt sind:

### *Allgemeines Vorgehen*

Die Lösungsmittelvorlage wird im Titriergefäß trocken titriert (konditioniert). Dann gibt man die Probe zu und titriert den Wassergehalt.

Vorlage 30 mL Methanol

<i>Polyvinylpyrrolidon</i>	Einwaage ca. 0.1...0.2 g
<i>Tributylzinnchlorid</i>	Einwaage ca. 1...2 g
<i>Vinylacetat</i>	Einwaage ca. 3 g (sehr schnell titrieren).

Vorlage 30 mL Methanol/1-Decanol 1:2

<i>2-Methyl-1,3-butadien</i>	Einmass ca. 5 mL (Titrant 2 mg H <sub>2</sub> O/mL)
<i>2,5-Norbornadien</i>	Einmass ca. 5 mL (Titrant 2 mg H <sub>2</sub> O/mL)
<i>Dicyclopentadien</i>	Einmass ca. 5 mL

Vorlage 30 mL Methanol plus 5 g Salicylsäure

<i>Mercaptopurin</i>	Einwaage ca. 0.3 g
<i>N-Methylpyrrolidon</i>	Einwaage ca. 2 g

Vorlage 30 mL Methanol plus 3 g Imidazol

<i>Chlortoluolsulfonylchlorid</i>	Einmass ca. 5 mL (Titrant 2 mg H <sub>2</sub> O/mL)
-----------------------------------	---

Vorlage 30 mL Arbeitsmedium (für Aldehyde und Ketone)

<i>N-Vinyl-2-pyrrolidon</i>	Einwaage ca. 5 g
<i>Panthenol</i>	Einwaage ca. 0.5 g (Spritze ohne Nadel verwenden)
<i>Zitronenöl</i>	Einmass ca. 1 mL (bei -10 °C titrieren).

*Methansulfonsäurechlorid* enthält in der Regel (störendes) freies Chlor, dass zuerst reduziert werden muss. Die eigentliche Titration findet in Methanol statt.

In einen trockenen Erlenmeyerkolben mit Septumstopfen werden ca. 50 g Probe eingewogen. Man versetzt mit 5 g einer Lösung, die in 100 mL Methanol 5 g SO<sub>2</sub> und 10 g Imidazol enthält. Der Kolben wird verschlossen, der Inhalt gemischt und für die vollständige Reaktion 5 min beiseite gestellt. In einem Aliquot (mit Spritze entnehmen) wird der Wassergehalt titriert. Ein Blindwert der Reaktionslösung muss ebenfalls bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt werden.

Bei den folgenden drei Substanzen stört die SH-Gruppe. Sie wird an N-Ethylmaleinimid angelagert. Darauf kann der Wassergehalt störungsfrei titriert werden.

*Ethylthioglycolat und Thioglycolsäure*

Vorlage 30 mL Methanol + 3 g Imidazol + 1 g N-Ethylmaleinimid trocken titrieren. Ca. 0.3 g Probe zugeben, unter Rühren 5 min reagieren lassen und den Wassergehalt titrieren.

*Thiokol*

Vorlage 30 mL 2-Chlorethanol + 3 g Imidazol + 1 g N-Ethylmaleinimid trocken titrieren. Mit einer Spritze ohne Nadel ca. 0.3 g Probe zugeben, unter Rühren 5 min reagieren lassen und den Wassergehalt titrieren.

## 17.8 Sonstige

Zum Schluss noch einige Proben/Substanzen, die in den bisherigen Kapiteln nicht oder nur generell beschrieben wurden.

Nach der Ausheizmethode (Ofenmethode) wurde das Wasser bestimmt in (Ausheiztemperatur, Einwaage, Bemerkungen):

*Aspartam(tabletten)* 130 °C, ca. 0.4 g (enthalten Carbonat, Zersetzung bei höheren Temperaturen)

*Bleichpulver* 150 °C, ca. 0.25 g (enthält Hypochlorit und Carbonat)

<i>Cyclamat(tabletten)</i>	140 °C, ca. 1 g (enthalten Carbonat, Zersetzung bei höheren Temperaturen)
<i>Entgiftungspulver</i>	190 °C, ca. 0.2 g (enthält Hypochlorit und Carbonat)
<i>Gummistopfen</i>	180...250 °C, ca. 0.3 g (in kleine Stücke zerschneiden, optimale Ausheiztemperatur ermitteln – Proben dürfen sich nicht zersetzen).

*Bitumen-Emulsionen* enthalten Teerstoffe, die auf den Elektroden und im Titriergefäß klebrige Rückstände hinterlassen. Es wird deshalb in einem speziellen Lösungsmittelgemisch gearbeitet:

Im Titriergefäß werden 30 mL 1-Decanol/Xylol 1:1 trocken titriert (konditioniert). Mit einer Spritze wird ca. 0.1 g Probe zugegeben und der Wassergehalt titriert.

Aus *Fruchtfasern* (von Citrusfrüchten) wird das Wasser extern extrahiert:

5 g Probe werden in einen trockenen Erlenmeyerkolben mit Septumstopfen eingewogen. Nach Zugabe von 80 g trockenem Methanol wird der Kolben verschlossen, sein Inhalt kurz gemischt und für die Wasserextraktion für 10...15 min ins Ultraschallbad gestellt. Man lässt absetzen und titriert das Wasser in einem Aliquot des Extraktes (Spritze, ca. 2 g). Ein Blindwert des Methanols wird genau gleich behandelt und bei der Berechnung berücksichtigt.

Für *Lanolin* werden im Titriergefäß 30 mL Methanol/1-Decanol trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 0.5 g Probe (Spritze ohne Nadel) zu und titriert den Wassergehalt.

In *Polystyrol-Schaumstoff* lässt sich der Wassergehalt nicht nach der Ausheizmethode bestimmen (wird voluminös und blockiert die Wasserabgabe). Wie folgt vorgegangen:

In einen trockenen Erlenmeyerkolben mit Septumstopfen werden ca. 10 g Probe und 40 g p-Xylol eingewogen. Man gibt einen Magnetrührstab zu, verschliesst den Kolben und stellt ihn auf einen Magnetheizrührer, bis sich die Probe gelöst hat. Nach dem Abkühlen werden unter Rühren 20 g Methanol zugesetzt – dabei wird das Polystyrol wieder ausgefällt. Man lässt absetzen und titriert den Wassergehalt coulometrisch in einem Aliquot von 4...5 g (trockene Spritze). Eine Blindprobe wird genau gleich behandelt und bei der Berechnung berücksichtigt. Die verwendeten Lösungsmittel müssen möglichst trocken sein.

*Silikonöle* enthalten nur Spuren Wasser. Sie werden coulometrisch titriert. Die Anodenlösung enthält 20% Toluol.

Eine trockene Spritze wird dreimal mit der Probelösung gefüllt und der Inhalt verworfen. Von einer vierten Füllung werden ca. 0.5 g in die Titrierzelle eingespritzt und der Wassergehalt titriert.

Bei *Silanolen/Siloxanen* reagieren die OH-Gruppen quantitativ mit «normalen» KF-Reagenzien. Es wird daher ein Arbeitsmedium für Aldehyde und Ketone verwendet:

Im Titriergefäß werden 30 mL Arbeitsmedium mit einem verdünnten KF-Reagenz (2 mg H<sub>2</sub>O/mL) trocken titriert (konditioniert). Mit einer trockenen Spritze werden ca. 5 g Probe zugegeben und der Wassergehalt titriert (sehr schnell titrieren).

*Wachse* (z.B. Carnaubawachs) werden wie folgt titriert:

Im Titriergefäß werden 30 mL Methanol/1-Decanol 1:1 auf 50 °C erwärmt und trocken titriert (konditioniert). Man gibt ca. 1 g Probe zu und titriert den Wassergehalt bei der gleichen Temperatur.

# Anhang – Literatur

## Metrohm Application Bulletins

- Nr. 69 Titrimetrische Methoden für die Untersuchung von Teigwaren
- Nr. 109 Karl-Fischer-Wasserbestimmung mit dem KF-Trockenofen
- Nr. 141 Analyse von Speisefetten und Speiseölen
- Nr. 142 Karl-Fischer-Wasserbestimmung in gasförmigen Proben
- Nr. 145 Bestimmung kleiner Wassergehalte in Kunststoffen nach der KF-Ofenmethode
- Nr. 193 Vollautomatische Wasserbestimmung nach Karl Fischer am Probenwechsler
- Nr. 209 Coulometrische Wasserbestimmung nach Karl Fischer in Isolierölen sowie in Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten
- Nr. 255 Validierung von Metrohm-KF-Titriergeräten und -KF-Öfen gemäss GLP/ISO 9001
- Nr. 273 Validierung von Metrohm-KF-Coulometern gemäss GLP/ISO 9001
- Nr. 280 Automatische Karl-Fischer-Wasserbestimmung mit dem Oven Sample Processor 774
- Nr. 282 Automatisierte KF-Wasserbestimmung in pharmazeutischen Wirkstoffen

## Metrohm Application Notes

KF Application Notes K-1 bis K-46

## Normen

### *Association of Official Analytical Chemists (AOAC) USA*

- AOAC 967.19 Water in dried vegetables. Karl Fischer method
- AOAC 972.01 Water (free) in fertilizers. Alternative extraction method, Karl Fischer method
- AOAC 977.10 Moisture in cacao products. Karl Fischer method
- AOAC 984.20 Moisture in oils and fats. Karl Fischer method

### *American Society for Testing and Materials*

- ASTM D 1364-78 Standard Test Method for Water in Volatile Solvents (Fischer Reagent Titration Method)
- ASTM D 1533-86 Standard Test Method for Water in Insulating Liquids (Karl Fischer Reaction Method)
- ASTM D 1744-92 Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent
- ASTM D 2072-98 Standard Test Method for Water in Fatty Nitrogen Compounds
- ASTM D 3401-97 Standard Test Method for Water in Halogenated Organic Solvents and Their Admixtures
- ASTM D 4017-96a Standard Test Method for Water in Paints and Paint Material by Karl Fischer Method



- ASTM D 4017,X1 Test Method for Karl Fischer Water Determination for Latex Paints Using Extraction with Methanol
- ASTM D 4017,X2 Test Method for Karl Fischer Determination of Water Content in Paint Using a Homogenizer Accessory
- ASTM D 4377-93a Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration
- ASTM D 4928-89 Standard Test Method for Water in Crude Oils by Coulometric Karl Fischer Titration
- ASTM D 5460-98 Standard Test Method for Rubber Compounding Materials – Water in Rubber Additives
- ASTM E 203-96 Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration
- ASTM E 700-79 Standard Test Method for Water in Gases Using Karl Fischer Reagent
- ASTM E 1064-92 Standard Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration

*British Standard*

- BS 6829:1.5:1990 Analysis of surface active agents (raw materials). Part 1. General Methods. Section 1.5 Methods for determination of water content

*Deutsches Institut für Normung*

- DIN EN ISO 969 (97) Kunststoffe, Polyamide (PA). Bestimmung des Wassergehaltes
- DIN 10252 (92) Untersuchung von Tabakerzeugnissen. Bestimmung des Wassergehaltes. Karl-Fischer-Verfahren
- DIN ISO 10362 Teil 2 Untersuchung von Tabakerzeugnissen. Zigaretten; Wasserbestimmung in Rauchkondensaten. Teil 2: Karl-Fischer-Verfahren
- DIN 51777 Teil 1 Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen und Lösemitteln. Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer. Direktes Verfahren
- DIN 51777 Teil 2 Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen und Lösemitteln. Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer. Indirektes Verfahren

*European Pharmacopoeia (Pharm.Europe), 4th Edition plus Supplements 2002*

Karl Fischer Titration Methods. Methodology and water determination in 442 different substances

*International Electrotechnical Commission, Geneva*

- IEC 733 Determination of water in insulating oils, and oil-impregnated paper and press-board
- IEC 814 Determination of water in insulating liquids by automatic coulometric Karl Fischer titration

*International Organization for Standardization*

ISO TC 158/SC 2	Methods of analysis of natural gas and natural gas substitutes. Direct determination of water by Karl Fischer method, coulometric Method
ISO 760: 1978	Determination of water – Karl Fischer method (general method)
ISO 760-1978	Animal and vegetable oils and fats. Determination of water – Karl Fischer method (general method)
ISO 960: 1988	Plastics – Polyamides (PA). Determination of water content
ISO 2097: 1972	Glycerols for industrial use – Determination of water content. Karl Fischer method
ISO 2514: 1974	Acetaldehyde for industrial use – Determination of water content. Karl Fischer method
ISO 2596: 1984	Iron ores – Determination of hygroscopic moisture in analytical samples. Gravimetric and Karl Fischer methods
ISO 2753: 1973	Urea for industrial use – Determination of water content. Karl Fischer method
ISO 3699: 1976	Anhydrous hydrogen fluoride for industrial use – Determination of water content. Karl Fischer method
ISO 4317: 1977	Surface active agents – Determination of water content. Karl Fischer method
ISO 5381: 1983	Starch hydrolysis products – Determination of water content. Modified Karl Fischer method
ISO 5791: 1978	Ammonium nitrate for industrial use – Determination of water content. Karl Fischer method
ISO 6191: 1981	Light olefins for industrial use – Determination of traces of water. Karl Fischer method
ISO 7105: 1985	Liquefied anhydrous ammonia for industrial use – Determination of water content. Karl Fischer method
ISO 7335: 1987	Iron ores – Determination of combined water content. Karl Fischer titrimetric method
ISO 8534: 1996	Animal and vegetable fats and oils – Determination of water content. Karl Fischer method
ISO 10101-1: 1993	Natural gas – Determination of water by Karl Fischer method. Part 1: Introduction
ISO 10101-2: 1993	Natural gas – Determination of water by Karl Fischer method. Part 2: Titration procedures
ISO 10101-3: 1993	Natural gas – Determination of water by Karl Fischer method. Part 3: Coulometric procedure
ISO 10336: 1997	Crude petroleum – Determination of water – Potentiometric Karl Fischer titration method
ISO 10337: 1997	Crude petroleum – Determination of water – Coulometric Karl Fischer titration method

*Pharmeuropa* 12/1, (2000) 18-25

Ebel,S., Daas,A.G.J., Fournier,J.P., Hoogmartens,J., Miller,J.H.M.B., Robert,J.L., van der Vaart,F.J., Vessman,J.

Inter-laboratory trials to assess a validation procedure for volumetric KF titrations

*U.S. Pharmacopeia USP 25 NF-20 plus Supplements 2002*

*U.S. Pharmacopeia USP 26 NF-21, 2003*

Methodology and water determination in 285 different substances

## **Bücher**

Eberius,E.

*Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung*

Verlag Chemie, Weinheim 1958 (Standardwerk, leider vergriffen)

Pande,A.

*Handbook of moisture Determination and Control*

Marcel Dekker, New York 1974 / 1975 ISBN 0-8247-6201-0

Mitchell,J., Smith,D.M.

*Aquametry, 2nd Edition Part 1*

John Wiley & Sons, New York 1977 ISBN 0-471-02264-0

Mitchell,J., Smith,D.M.

*Aquametry Part III. A treatise on methods for the determination of water* (The Karl Fischer Reagent)

John Wiley & Sons, New York 1980 ISBN 0-471-02266-7

Scholz,E.

*Karl-Fischer-Titration. Methoden zur Wasserbestimmung*

Springer, Berlin 1984 ISBN 3-540-12846-8

Scholz,E.

*Karl Fischer Titration. Determination of Water*

Springer, Berlin 1984 ISBN 3-540-13734-3

Wieland,G.

*Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration. Theorie und Praxis*

GIT-Verlag, Darmstadt 1985 ISBN 3-921956-51-X

Supartono,W.

*Die Karl-Fischer-Titration als Referenzmethode zur Wasserbestimmung in einigen Gewürzen*

Ulrich E. Grauer, Stuttgart 1997 ISBN 3-86186-183-6

*HYDRANAL Manual. Eugen Scholz Reagents for Karl Fischer Titration*

Sigma-Aldrich / Riedel-de Haën 2001

*Einige Publikationen zu theoretischen Grundlagen*

Cedergren A., Jonsson S.

*Progress in Karl Fischer coulometry using diaphragm-free cells*

Anal.Chem. 73, (2001) 5611-5615

Nordmark U., Cedergren A.

*Conditions for accurate Karl Fischer coulometry using diaphragm-free cells*

Anal.Chem. 72, (2000) 172-179

Margolis S. A.

*Source of the difference between the measurement of water in hydrocarbons as determined by the volumetric and coulometric Karl Fischer methods*

Anal.Chem. 71, (1999) 1728-1732

Schöffski K.

*Der lange Weg zur giffreien Karl-Fischer-Titration*

GIT 42, (1998) 681-684

Margolis S. A.

*Effect of hydrocarbon composition on the measurement of water in oils by coulometric and volumetric Karl Fischer methods*

Anal.Chem. 70, (1998) 4264-4270

Schmidt K., Isengard H. D.

*Method for avoiding the influence of formamide with the Karl Fischer titration*

Fresenius, J.Anal.Chem. 357, (1997) 806-811

King B.

*Review of the potential of titrimetry as a primary method*

Metrologia 34, (1997) 77-82

Margolis S. A.

*Sources of systematic BIAS in the measurement of water by the coulometric and volumetric Karl Fischer methods*

Anal.Chem. 69, (1997) 4864-4871

Cedergren A.

*Determination of kinetics of the Karl Fischer reaction based on coulometry and true potentiometry*

Anal.Chem. 68, (1996) 784-791

Cedergren A.

*Coulometric study of reaction rates of water in pyridine- and imidazole-buffered methanolic Karl Fischer reagents containing chloroform*

Anal.Chem. 68, (1996) 3682-3687

Scholz E.

*Karl Fischer coulometry – the cathode reaction*

Fresenius, J.Anal.Chem. 348, (1994) 269-271

Orädd Ch., Cedergren A.

*Reaction rates of water in imidazole-buffered methanolic Karl Fischer reagents*

Anal.Chem. 66, (1994) 2603-2603-2607

Schildan R., Wünsch G.

*Expertsystem HELGA. Routine und Beratung bei chemischen Analysen*

Labor 2000, (1993) 124-131

Maschmeier C. P., Matschiner H.

*Karl-Fischer-Titration in alkoholfreien Lösungen*

Labor Praxis 17, (1993) 64-67

Cedergren A., Orädd Ch.

*Prerequisites for attaining 1:1 stoichiometry between water and iodine using dimethylamide as solvent in coulometric Karl Fischer titrations*

Fresenius, J. Anal. Chem. 346, (1993) 539-542

Fischer W., Beil, S., Krenn K. D.

*Zum Mechanismus von Karl-Fischer- und Bunsen-Reaktion*

Anal.Chim.Acta 257, (1992) 165-171

Fischer W., Krenn KD., Wieland G.

*Karl-Fischer-Titrierlösung ohne elementares Iod*

Labor Praxis 16, (1992) 784-785

Wünsch G., Schöffski K.

*Die voltammetrische Indikation der Karl-Fischer-Titration*

Fresenius, J. Anal. Chem. 340, (1991) 691-695

Guinon, J. L., Grima R., Garcia-Anto, J.

*Electrochemical study of the components of Karl Fischer reagent on platinum rotating disk electrode*

Electrochim.Acta 36, (1991) 1057-1061

Wünsch G., Schöffski K.

*Die iodierende Nebenreaktion im Karl-Fischer-System*

Anal.Chim.Acta 239, (1990) 283-290

## Anhang – Index

Matrix	Kapitel
2,5-Norbornadien	17.7
2-Methyl-1,3-butadien	17.7
2-Methyl-5-mercapthiadiazol	17.6
<b>ABS</b>	14
Acenaphthen	13.1
Acetaldehyd	15.6
Acetaldehyddiethylacetal	15.6
Acetessigsäureethylester	15.4
Aceton	15.6
Acetophenon	15.6
Acetylaceton	15.6
Acetylbenzoesäure	15.6
Acetylintol	15.6
Acetylpyridin	15.6
Acetylsalicylsäure	10.2
Acrylsäureethylester	15.4
Adenosin-5'-triphosphorsäure Di-Na	10.2
Aerosil	17.2
After Shave	10.1
Ag-oxid	9.2
Al-chlorid	9.1
Aldehyde	15.6
Al-hydroxid	9.3
Aliphatische Aldehyde	15.6
Aliphatische Amine	9.7
Aliphatische Ketone	15.6
Alizarin	15.6
Alkalisilikate	9.1
Alkohole	15.1
Alkylperoxide	9.6
Allocymol	13.1
Allylacetone	15.6
Allylchlorid	15.2
Al-sulfat	9.1
Al-trioxid	9.2
Ameisensäure	9.8
Amide	9.7
Aminoacetophenon	15.6
Aminobenzothiazol	9.7
Aminoethanol	9.7
Aminophenol	9.7

Matrix	Kapitel
Aminophenol	15.3
Aminopyridin	9.7
Aminosäuremischungen	10.2
Aminosäuren	9.8
Ammoniak	16
Ammoniumchlorid	9.1
Ammonium-Fe(II)-sulfat	9.1
Ammoniumhydrogenfluorid	17.3
Ammoniumnitrat	9.1
Ammoniumoxalat	9.5
Ammonium-peroxodisulfat	9.2
Ammonium-persulfat	9.2
Ammonium-sulfid	9.1
Amoxicillin	10.2
Amperometrie	5.2
Amylacetat	15.4
Androstendion Enolether	12
Anilin	9.7
Anisaldehyd	15.6
Anisidin	9.7
Anisol	15.5
Antibiotikatabletten	10.2
Antimon(III)chlorid	17.3
Äpfelsäure	9.8
Aprikosen	11.7
Arginin-Aspartat	10.2
Aromatische Aldehyde	15.6
Aromatische Amine	9.7
Aromatische Ketone	15.6
Arsenate	9.1
Arsenite	9.1
Ascorbate	10.2
Ascorbinsäure	10.2
Aspartam	17.8
Ausheizmethode	8
Ausheizmethode, Geräte	6.3
<b>Ba-acetat</b>	9.5
Babyöl	10.1
Ba-chlorid	9.1
Backwaren	11.10
Badezusätze	10.1

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Ba-peroxid	9.2
Basilikum	11.11
Baumnüsse	11.7
Baumwolle	17.5
Benzaldehyd	15.6
Benzalkoniumchlorid	17.1
Benzil	15.6
Benzimidazol	9.7
Benzin, bleifrei	13.5
Benzin, bleifrei	13.1
Benzoessäure	9.8
Benzoin	15.6
Benzol	13.1
Benzophenon	15.6
Benzothiazol	9.7
Benzoylacetone	15.6
Benzoylbenzoessäure	15.6
Benzoylperoxid	9.6
Benzoylpropionsäure	15.6
Benzoylpyridin	15.6
Benzylacetone	15.6
Benzylalkohol	15.1
Benzylbromid	15.2
Benzylchlorid	15.2
Benzylmethylketone	15.6
Betain	17.1
Biamperometrie	5.2
Bicarbonate	9.3
Biologische Proben	12
Biphenyl	13.1
Birnen	11.7
Biskuits	11.10
Bi-subnitrat	10.2
Bitumen-Emulsion	17.8
Bivoltametrie	5.2
Bleichpulver	17.8
Blutserum	12
Bonbons	11.5
Borate	9.1
Borax	9.1
Bratfett	11.2
Brausetabletten	10.2
Brenzkatechin	15.3

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Brenztraubensäure	9.8
Brenztraubensäure	15.6
Brom	16
Bromacetaldehyddiethylacetal	15.6
Brombenzaldehyd	15.6
Bromdecan	15.2
Bromessigsäure	9.8
Bromhexadecan	15.2
Brom-Isobuttersäureester	15.4
Bromoform	15.2
Bromphenol	15.3
Bromtetradecan	15.2
Bromwasserstoffsäure	9.4
Brot	11.10
Brotwaren	11.10
Bupivacain-Hydrochlorid	10.2
Butan	16
Butanol	15.1
Butanonperoxid	9.6
Butter	11.2
Butter	11.3
Buttersäure	9.8
Butylacetat	15.4
Butylamin	9.7
Butylhydroperoxid	9.6
Butyraldehyd	15.6
<b>Ca-carbonat</b>	<b>9.3</b>
Ca-chlorid	9.1
Ca-fluorid	9.1
Ca-folinat	9.5
Ca-folinat	10.2
Ca-gluconat	9.5
Ca-glycerophosphat	9.5
Ca-glycerophosphat	10.2
Ca-hydroxid	9.3
Ca-methyltetrahydrofolat	10.2
Campfer	15.6
Ca-oxid	9.2
Ca-peroxid	9.2
Ca-phosphat	9.1
Caprolactam	14
Carbazinsäuremethylester	15.4

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Carbazol	9.7
Carbidopa	10.2
Carbonate	9.3
Carbonsäuren	9.8
Carnaubawachs	17.8
Ca-sorbat	9.5
Ca-sulfat	9.1
Ca-sulfat	17.2
Cd-acetat	9.5
Cd-chlorid	9.1
Cefalexin	17.6
Cellulose	17.5
Cetylalkohol	15.1
Cetylpyridiniumchlorid	17.1
Chemische Reaktionen	3
Chinidinsulfat	10.2
Chinin-Hydrochlorid	10.2
Chininsulfat	10.2
Chinolin	9.7
Chlor	16
Chloracetamid	9.7
Chloral	15.6
Chlorbenzhydrylchlorid	15.2
Chlorbenzol	15.2
Chloressigsäure	9.8
Chloroctan	15.2
Chloroform	15.2
Chlorphenol	15.3
Chlortoluol	15.2
Chlortoluolsulfurylchlorid	17.7
Chlorwasserstoff	16
Chlorwasserstoffsäure	9.4
Cimicifuga-Trockenextrakte	10.2
Cipofloxacin-Hydrochlorid	10.2
Citronensäure	9.8
Co-chlorid	9.1
Cocosfettaminoxide	17.1
Coffein	10.2
Cognac	11.1
Co-nitrat	9.1
Coulometrie	4
Cr(III)-nitrat	9.1
Cremon	10.1

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Cremon	10.2
Cs-iodid	9.1
Cu(I)-oxid	9.2
Cu(II)-chlorid	9.1
Cu(II)-sulfat	9.1
Cyanacrylat-Kleber	15.7
Cyclamat	17.8
Cyclische Amine	9.7
Cyclododecan	13.1
Cycloheptan	13.1
Cyclohexan	13.1
Cyclohexancarbaldehyd	15.6
Cyclohexandion	15.6
Cyclohexanol	15.1
Cyclohexanon	15.6
Cyclohexylamin	9.7
Cyclohexylchlorid	15.2
Cyproheptadin-Hydrochlorid	10.2
Cystein-Hydrochlorid-Monohydrat	10.2
D.H.A. Bromhydrin	12
<b>Datteln</b>	11.7
Decanon	15.6
Decylcyclohexan	13.1
Desoxybenzoin	15.6
Diacetyl	15.6
Diacylperoxide	9.6
Diamine	9.7
Diaminoethan	9.7
Diaminopropan	9.7
Dibenzalacetone	15.6
Dibenzoylmethan	15.6
Dibenzoylperoxid	9.6
Dibrommethan	15.2
Dichlorbenzol	15.2
Dichloressigsäure	9.8
Dichlorethan	15.2
Dichlormethan	15.2
Dichlorphenol	15.3
Dichlortetrafluoracetone	15.6
Dicyclohexylamin	9.7
Dicyclohexyl-peroxidicarbonat	9.6
Di-cyclopentadien	17.7



<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Di-cyclopentadien	13.1
Didecylether	15.5
Didecyl-methylimidazoliumchlorid	17.1
Diesel	13.5
Diethanolamin	9.7
Diethylanilin	9.7
Diethylenglycoldiethylether	15.5
Diethylenglycolmonomethylether	15.5
Diethylentriamin	9.7
Diethylethanolamin	9.7
Diethylether	15.5
Diethylhexyl-peroxidicarbonat	9.6
Difluorbenzol	15.2
Diheptylether	15.5
Dihexylketon	15.6
Dihydralazinsulfat 2.5 Hydrat	10.2
Dihydroxyacetophenon	15.6
Diisopropylketon	15.6
Dikaliumhydrogenphosphat	9.1
Diketone	15.6
Dimethoat	17.4
Dimethylacetamid	9.7
Dimethylaminobenzaldehyd	15.6
Dimethylaminopropylamin	9.7
Dimethylanilin	9.7
Dimethylbutan	13.1
Dimethylcyclohexylamin	9.7
Dimethylformamid	9.7
Dimethylnaphthalin	13.1
Dimethyl-pentanol	15.1
Dimethylphenol	15.3
Dimethylstyrol	13.1
Dioxan	15.5
Dipentylamin	9.7
Diphenylacetaldehyd	15.6
Diphenylamin	9.7
Dispersionsfarben	15.7
Distelöl	11.2
Disulfite	9.1
Dithionit	9.1
Dobutamin-Hydrochlorid-Monohydrat	10.2
Dodecan	13.1
Dodecanol	15.1

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Dodecylbenzolsulfonsäure	17.1
Domethoat	17.4
Dörrfrüchte	11.7
Dorschmuskel	12
Dosenfutter für Hunde und Katzen	11.11
Düngemittel	17.4
Düngemittelgranulat	17.4
Duschbad	10.1
Easy Sample Changer	6.3
Eau de Cologne	10.1
EDTA Dinatriumsalz	9.5
Effortil	10.2
Eicosan	13.1
Eigelb, flüssig	11.3
Eiweiss, getrocknet	11.3
Eiweisse	12
Eiweisshaltige Produkte	11.3
Entgiftungspulver	17.8
Epoxyharze	14
Erdgas	16
Erdnussöl	11.2
Erdöl	13.4
Erythromycin	10.2
Essigsäure	9.8
Essigsäureethylester	15.4
Ester	15.4
Ethacridinlactat-Monohydrat	10.2
Ethanol	15.1
Ether	15.5
Ethylenglycol	15.1
Ethylenoxid	16
Ethyl-hexanol	15.1
Ethylhexansäure	9.8
Ethylhexylnitrat	15.4
Ethylisobutylketon	15.6
Ethylpropionat	15.4
Ethylthioglycolat	17.7
Ethyltoluol	13.1
Farben	15.7
Farbpasten	15.7
Farbpigmente	15.7

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Fe(II)-chlorid	9.1
Fe(III)-chlorid	9.1
Fe(III)-oxid	9.2
Fe-fumarat	10.2
Fe-gluconat	10.2
Feigen	11.7
Filmtabletten	10.2
Fisch	11.3
Fischmehl	11.11
Fleisch	12
Fleisch	11.3
Fleischwaren	11.3
Flugpetrol	13.5
Fluoracetophenon	15.6
Fluoranisol	15.5
Fuoren	13.1
Fluorphenol	15.3
Fluorwasserstoffsäure	9.4
Flüssigseife	10.1
Flusssäure	9.4
Folsäure	10.2
Forellen	11.3
Formaldehyd	15.6
Formamid	9.7
Freone	16
Frischgemüse	11.8
Frischhefe	11.3
Frischkäse	11.3
Frischobst	11.8
Frittieröl	11.2
Fruchtfasern	17.8
Fruchtgummi	11.5
Fruchtsaft	11.1
Fructose	11.4
Frühstücksflocken	11.9
Fumarsäure	9.8
Fussbalsam	10.1
Fussspray	10.1
<b>Galactose</b>	11.4
Gase	16
Gebissreinigungs-Tabletten	10.1
Gebrauchszucker	11.4

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Gelatine	12
Gelatine	11.3
Gelatinekapseln	10.2
Gelee-Früchte	11.5
Gemüse	11.8
Gemüsesaft	11.1
Geraniol	15.1
Geräte coulometrische KF-Titration	6.2
Geräte volumetrische KF-Titration	6.1
Gerste	11.9
Gesichtsmilch	10.1
Gesichtswasser	10.1
Getränke	11.1
Getreideprodukte	11.9
Gewürze	11.11
Gin	11.1
Gips	17.2
Glasfaserwolle	17.2
Glaspulver	17.2
Glucose	10.2
Glucose, Monohydrat	11.4
Glucosylmannitol	10.2
Glucosylsorbitol	10.2
Glycerin	15.1
Glycerinmonostearat	15.4
Glycerinmonostearat	10.2
Griess	11.9
Guajakol	15.3
Guar-Gum	11.9
Guethol	15.5
Gummibärchen	11.5
Gummistopfen	14
Gummistopfen	10.2
Gummistopfen	17.8
<b>Haargel</b>	10.1
Haarpomade	10.1
Haarspray	10.1
Haarwasser	10.1
Haferflocken	11.9
Halogenkohlenwasserstoffe	15.2
Handcreme	10.1
Handseife	10.1

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Harnstoff	17.4
Harnstoff	9.7
Harnstoff-Formaldehyd-Harze	14
Hartfett	11.2
Haselnüsse	11.7
Hefe	11.3
Heptanol	15.1
Heterocyclen	9.7
Heterocyclische Ketone	15.6
Hexachloraceton	15.6
Hexamethyldiamin	9.7
Hexan	13.1
Hexandion	15.6
Hexanol	15.1
Hexantriol	15.1
Hexylamin	9.7
Hg(I)-nitrat	9.1
Hg(I)-oxid	9.2
Histidin-Hydrochlorid-Monohydrat	10.2
Homogenisieren	8
Honig	11.4
Hundebiskuits	11.11
Hundeflocken	11.11
Hyaluronsäure Na-Salz	10.2
Hyamine 1622	17.1
Hydrauliköle	13.2
Hydrogensulfid	16
Hydroxide	9.3
Hydroxybenzaldehyd	15.6
Hydroxybenzoesäuremethylester	15.4
Hydroxychinolin	9.7
Hydroxychinolin	15.3
Hypophosphite	9.1
Imidazol	9.7
Immunglobulin G	12
Indikationsverfahren	5
Indolcarbonsäure	9.8
Ingwer	11.11
Instantsuppe	11.11
Iodanisol	15.5
Iodethan	15.2
Iodmethan	15.2

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Iodnaphthol	15.2
Isolieröle	13.2
Isolierpapier	17.5
Isomalt	10.2
Isopropanol	15.1
<b>K</b> -acetat	9.5
Kaffee	11.6
Kakao	11.6
Kaliumnatriumtartrat	9.5
Kalk	9.3
K-Al-sulfat	9.1
Karamel	11.5
Kartoffel-Chips	11.10
Kartoffelmehl	11.11
Kartoffelpuree	11.11
Kartoffelstärke	11.9
Karton	17.5
Käse	11.3
Kaubonbons	11.5
Kaugummi	11.5
K-carbonat	9.3
K-chlorat	9.1
K-chlorid	9.1
K-cyanid	9.1
K-cyanid	17.3
Kekse	11.10
Kerosin	13.5
Ketocarbonsäuren	15.6
Ketone	15.6
KF-Automation	6.4
K-fluorid	9.1
KF-Oven	6.3
KF-Thermoprep	6.3
KF-Titrierstände	6.5
K-hexacyanoferrat	9.1
K-hexafluorophosphat	9.1
KH-fluorid	9.1
KH-sulfat	9.1
K-hydroxid	9.3
K-iodid	9.1
Kirschwasser	11.1
Klebeband	17.5

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Klebstoffe	15.7
K-nitrit	9.1
Kochbutter	11.2
Kohlendioxid	16
Kohlenwasserstoffe	13.1
Kohlepulver	17.2
Kohlestaub	17.2
Kollagen	12
Konfitüre	11.5
Koriander	11.11
Körperlotion	10.1
Körperpuder	10.1
Körperseife	10.1
Körperspray	10.1
Kosmetische Produkte	10.1
K-oxalat	9.5
K-oxid	9.2
K-peroxodisulfat	9.2
K-persulfat	9.2
Kraftstoffe	13.5
Kräuterextrakte	10.2
Kreide	9.3
Kresol	15.3
Kristallzucker	11.4
Kuchen	11.10
Kunstdünger	17.4
Kunstfasern	17.5
Kunststoffe	14
<b>Lachs</b>	11.3
Lacke	15.7
Lackritzen	11.5
Lactose	11.4
Lactose-Monohydrat	10.2
Langkettige Amine	9.7
Langkettige Carbonsäuren	9.8
Lanolin	10.2
Lanolin	17.8
Latex-Farben	15.7
Lävulinsäure	9.8
Lävulinsäure	15.6
Lävulinsäureethylester	15.4
Lecithin	11.2

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Leder	17.5
Leinen	17.5
Levothyroxin Natrium	10.2
Lichtpauspapier	17.5
Li-cobaltit	17.3
Likör	11.1
Lindan	10.2
Lippenpomade	10.1
Lippenstift	10.1
Lösungsmittel	15
Lösungsmittlextraktion	8
Lotionen	10.1
Lyophilisate	12
Lyophilisate	10.2
Lysin-Acetylsalicylat	10.2
<b>Mais</b>	11.9
Maisstärke	11.9
Majoran	11.11
Make Up	10.1
Maleinsäure	9.8
Malonsäure	9.8
Mandeln	11.7
Mandelöl	10.1
Mandelsäure	9.8
Mannit	11.4
Mannitol	15.1
Mannitol	10.2
Margarine	11.2
Marzipan	11.5
Mayonnaise	11.3
Meersalz	17.3
Mehl	11.9
Mehrkomponentenlack	15.7
Melaminharze	14
Melasse	11.4
Mennige	9.2
Mercaptopurin	17.7
Metamizol Natrium	10.2
Methan	16
Methanol	15.1
Methansulfonsäurechlorid	17.7
Methoxypropylamin	9.7

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Methylanilin	9.7
Methyl-butadien	13.1
Methylchlorid	16
Methylcyclohexan	13.1
Methylenphenanthren	13.1
Methylethylketonperoxid	9.6
Methylimidazol	9.7
Methylisobutylketon	15.6
Methyl-n-Propylketon	15.6
Methyl-pentandiol	15.1
Methylpentanol	15.1
Methylpiperidin	9.7
Methylpyrrolidon	15.6
Metixen-Hydrochlorid	10.2
Mg-acetat	9.5
Mg-Ammonium-phosphat	9.1
Mg-aspartat	10.2
Mg-aspartat-Hydrochlorid	9.5
Mg-carbonat	9.3
Mg-chlorid	9.1
Mg-diaspartat	9.5
Mg-hydroxid	9.3
Mg-lactat	10.2
Mg-oxid	9.2
Mg-peroxid	9.2
Mg-phosphat	9.1
Mg-stearat	17.3
Mg-sulfat	9.1
Milch	11.3
Milchpulver	11.3
Milchsäure	9.8
Mineralsäuren	9.4
Mn-chlorid	9.1
Mn-dioxid	9.2
Mn-sulfat	9.1
Moisturiser	10.1
Molkereiprodukte	11.3
Morphin-Hydrochlorid	10.2
Morpholin	9.7
Motorenöl	13.3
Multivitamin-tabletten	10.2
Mundwässer	10.1
Muskat	11.11

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
<b>N</b> -(Omega)nitro-L-arginin	10.2
Na-acetat	9.5
Na-benzoat	9.5
Na-bicarbonat	9.3
Na-carbonat	9.3
N-Acetylcystein	10.2
Na-chlorid	9,1
Nachtcreme	10.1
Na-dihydrogenphosphat	9.1
Na-disulfit	9.1
Na-dithionit	9.1
Na-dodecylsulfat	17.1
Na-EDTA	9.5
Nagellack	10.1
Nagellack-Entferner	10.1
Na-glutamat	9.5
Na-hydroxid	9.3
Na-hypophosphit-Monohydrat	17.3
Na-laurylsulfat	17.1
Na-methylat	9.5
Na-nitrit	9.1
Na-nitroprussiat	17.6
Na-oxid	9.2
Na-perborat	9.2
Na-percarbonat	9.2
Na-perchlorat	9.1
Na-peroxid	9.2
Na-perphosphat	9.2
Naphthalincarbonsäure	9.8
Naphthol	15.3
Naphthylamin	9.7
Na-polyphosphate	9.1
Na-polyphosphate	17.1
Na-propionat	9.5
Na-salicylat	9.5
Na-sulfat	9.1
Na-sulfid	9.1
Na-sulfit	9.1
Na-tartrat	9.5
Na-tetraborat	9.1
Na-thiosulfat	9.1
Naturgas	16
Nebenreaktionen	7

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Niclosamid-Monohydrat	10.2
Nicotin	9.7
Nicotinsäure	9.8
Nicotinsäure	10.2
Ni-sulfat	9.1
Nitrate	9.1
Nitriersäure	17.2
Nitrite	9.1
Nitrophenol	15.3
N-Methylpyrrolidon	17.7
Nonanol	15.1
Nonylphenol	17.1
Norbornadien	13.1
Norepinephrin-Hydrochlorid	10.2
Nudeln	11.10
Nüsse	11.7
Nylon	17.5
Nylon 6	14
Nylon 66	14
<b>Obst</b>	11.8
Octacosan	13.1
Octan	13.1
Octanol	15.1
Octanon	15.6
Ofenmethode	8
Olivenöl	11.2
Organische Säuren	9.8
Oven Sample Processor	6.4
Oxalsäure	9.8
Oxobuttersäure	15.6
<b>Palmitinsäure</b>	9.8
Paniermehl	11.10
Panthenol	17.7
Papier	17.5
Paraldehyd	15.6
Paranüsse	11.7
Pastillen	10.2
Pb-dioxid	9.2
Pektin	11.9
Penicillin	17.6
Penicillin G	10.2

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Penicillin-G-Kalium	17.6
Pentan	13.1
Pentandiol	15.1
Perborat	9.2
Percarbonat	9.2
Peroxodisulfate	9.2
Perphosphat	9.2
Pestizide	17.4
Petrol	13.5
Petrolether	13.1
Pfeffer	11.11
Pfeifentabak	11.7
Pflanzengummi	11.9
Pflanzenmaterial	12
Pflaumen	11.7
Pharma-Produkte	10.2
Phenol	15.3
Phenole	15.3
Phenol-Formaldehyd-Harze	14
Phenoxyethanol	15.1
Phenylendiamin	9.7
Phenylglyoxal	15.6
Phenylpropanol	15.1
Phosphate	9.1
Phosphorsäure	9.4
Picolin	9.7
Pigmente	15.7
Pinienkerne	11.7
Piperazin	9.7
Piperidin	9.7
Plankton	12
Plastik	14
Plätzchen	11.10
Polyacrylamid	14
Polyamid	14
Polycarbodiimid	14
Polycarbonat	14
Polyester	14
Polyester	17.5
Polyether	14
Polyethylen	14
Polyethylenglycol	15.5
Polyethylenterephthalat	14

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Polyimid	14
Polyisobutylen	14
Polymethylmethacrylat	14
Polyoxymethylen	14
Polypropylen	14
Polystyrol	14
Polystyrol-Schaumstoff	17.8
Polyurethan	14
Polyurethan-Chlorkautschuk-Kleber	15.7
Polyurethan-Kleber	15.7
Polyvinylacetat	14
Polyvinylbutyrol	14
Polyvinylpyrrolidon	17.7
Popcorn	11.9
Pregnenolon Acetat	12
Pressholz	17.5
Probenvorbereitung	8
Propan	16
Propanol	15.1
Propionaldehyd	15.6
Propionsäure	9.8
Propylamin	9.7
Propylenoxid	16
PTFE	14
Pyrazolon	10.2
Pyrazolon	17.6
Pyridin	9.7
Pyrogallol	15.3
Pyrrolidin	9.7
Pyrrolidon	15.6
<b>Quark</b>	<b>11.3</b>
<b>Rapsöl</b>	<b>11.2</b>
Rasierwasser	10.1
Reagenzien	2
Reinigungstabletten f. dritte Zähne	10.1
Reis	11.9
Reisstärke	11.9
Resorcin	15.3
Resorcindimethylether	15.5
Roggen	11.9
Rohöl	13.4

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Rosinen	11.7
Rosmarin	11.11
Russ	17.2
<b>Saccharose, anhaftendes Wasser</b>	<b>11.4</b>
Saccharose, Gesamtwasser	11.4
Sahne	11.3
Salben	10.1
Salben	10.2
Salicylaldehyd	15.6
Salicylsäure	9.8
Salicylsäuremethylester	15.4
Salpetersäure	9.4
Salzsäure	9.4
Sample Processor XL	6.4
Sauerstoff	16
Säuglingsnahrung	11.11
Säureamide	9.7
S-Carboxymethyl-L-Cystein	10.2
Schmierfette	13.3
Schmieröle	13.3
Schnellzement	17.2
Schokolade	11.6
Schwefeldioxid	16
Schwefelhexafluorid	17.3
Schwefelsäure	9.4
Schwefelwasserstoff	16
Schweröl	13.4
Scopolamin Hydrobromid	10.2
Seide	17.5
Seife	10.1
Seife	17.1
Seifenflocken	17.1
Sekundenkleber	15.7
Selenite	9.1
Serinphosphorsäure	10.2
Serotonin	10.2
Serotonin	17.6
Serum	12
Shampoo	10.1
Silanole	17.8
Silicongummi	14
Silikate	9.1

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Silikonöl	17.8
Siloxan	17.8
Sirup	11.1
Sn(II)-chlorid	9.1
Sn(IV)-chlorid	9.1
Software <i>tiamo</i>	6.6
Software VESUV	6.6
Sojamehl	11.9
Sojaschrot	11.9
Sonnenblumenkerne	11.7
Sonnenblumenöl	11.2
Sonnencreme	10.1
Sonnenmilch	10.1
Sorbitol	15.1
Sorbitol	10.2
Spaghetti	11.10
Speisefette	11.2
Speiseöle	11.2
Spektralkohle(pulver)	17.2
Spirituosen	11.1
Sprays	10.1
Sr-chlorid	9.1
Standardreferenzmaterial	12
Stärke	11.9
Stärkehaltige Tabletten	10.2
Stärkesirup	11.9
Stärke-Stearinsäure-Mischungen	10.2
Stearinsäure	9.8
Stearylalkohol	15.1
Steroidhormone	12
Stickstoff	16
Streuwürze	11.11
Stuckgips	17.2
Styrolacrylat	14
Sulfanilsäure	9.8
Sulfide, lösliche	9.1
Sulfite	9.1
Sultaninen	11.7
Suppositorien	10.2
Süsstoffe	17.8
Süßwaren	11.5
Tabak	11.7

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Tabletten	10.2
Tafelbutter	11.2
Tagescreme	10.1
Talgfettamine	17.1
Teflon	14
Teigwaren	11.10
Teintmilch	10.1
Tellurite	9.1
Terephthalsäure	9.8
Terephthalsäuredimethylester	15.4
Terephthalsäureester	14
tert. Butylhydroperoxid	9.6
Tetraborate	9.1
Tetrabromethan	15.2
Tetrachlorethan	15.2
Tetrachlorkohlenstoff	15.2
Tetradecen	13.1
Tetraethylenpentamin	9.7
Textilien	17.5
Thioglycolsäure	17.7
Thiokol	17.7
Thiosulfate	9.1
Thunmuskel	12
Thymian	11.11
Ti(III)-chlorid	9.1
Tierfutter	11.11
Tiernahrung	11.11
Tinte	17.5
Toffee	11.5
Toluidin	9.7
Toluol	13.1
Trafoboard	17.5
Transformatorenöl	13.2
Traubensaft	11.1
Treibstoffe	13.5
Triazin	9.7
Triazol	9.7
Tributylzinnchlorid	17.7
Trichloressigsäure	9.8
Trichlorethan	15.2
Triethanolamin	9.7
Triethylamin	9.7
Triethylentetramin	9.7



<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Trifluoraceton	15.6
Trikaliumcitrat	9.5
Trimethylphenol	15.3
Trimethylstyrol	13.1
Trinatriumcitrat	9.5
Trinatriumphosphat	9.1
Trioxan	15.5
Tris	9.7
Trockenfrüchte	11.7
Trockengemüse	11.7
Trockenhefe	11.3
Turbinenöle	13.2
Tütensuppe	11.11
<b>V(III)-chlorid</b>	9.1
Vaccine	12
Vaccine	10.2
Verdünnen	8
Vinylacetat	17.7
Vinylchlorid	16
Vinylcyclohexan	13.1
Viskose	17.5
Vitamin C	10.2
Vollmilch	11.3
Voltametrie	5.2
Volumetrie	4
Vorzugsbutter	11.2
<b>Wachs</b>	17.8
Waschpulver	17.1
Wasserglas	17.2
Wasserstoffperoxid	9.2
Wässrige Dispersionsfarben	15.7
Weich-PVC	14
Wein	11.1
Weinsäure	9.8
Weizen	11.9
Weizenmehl	11.9
Weizenschrot	11.9
Whiskey	11.1
Wimperntusche	10.1
Wimperntusche-Entferner	10.1
Wolle	17.5

<b>Matrix</b>	<b>Kapitel</b>
Wurst	11.3
<b>Xylol</b>	13.1
<b>Yoghurt</b>	11.3
<b>Zahnpasten</b>	10.1
Zellstoff	17.5
Zigaretten tabak	11.7
Zimtsäure	9.8
Zn-diamyldithiocarbamat	9.5
Zn-oxid	9.2
Zn-peroxid	9.2
Zn-sulfat	9.1
Zucker	11.4
Zwieback	11.10





