

Die Zersetzung saurer, methanolischer Karl-Fischer-Lösungen

Wolfgang Fischer und Konrad Beckenkamp

Darmstadt, Merck KGaA

Eingegangen am 23. Juni bzw. 26. September 1997

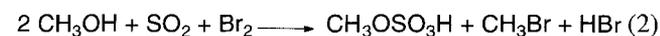
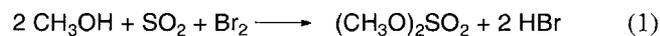
The Decomposition of Acidic Karl Fischer Reagent in Methanol

Abstract. The reaction between sulfur dioxide and iodine in methanol is started by traces of water in the solvent. Hydrogen iodide is formed and reacts with methanol to produce more water until all iodine is used up. An addition compound bet-

ween iodine and hydrogen sulfite was found as an intermediate and characterized by Raman spectroscopy. Elementary sulfur is formed in a second reaction.

Alkoholische Karl-Fischer-Lösungen sind bekanntlich nicht stabil [1]. Sie setzen sich über Alkylhydrogensulfid und Iodoschwefelsäurealkylester zu Alkyljodid und Alkylhydrogensulfat um [2].

Saure Karl-Fischer-Lösungen, d.h. Lösungen ohne Basezusatz, sind noch instabiler. Für die viel schnellere Reaktion von Brom mit Schwefeldioxid und Methanol werden von Eberius [1] die Gleichungen (1) und (2) angegeben.



Belcher und West [3], die die Reaktion genauer untersuchten, stellten Gleichung (1) in den Vordergrund. Sie isolierten Diethylsulfat mit Ethanol als Lösungsmittel. Anstelle von Gleichung (2) formulierten sie



Eberius nimmt an, daß die Reaktion mit Iod ähnlich verläuft wie die mit Brom. Da aber eine entsprechende, von uns hergestellte und beobachtete Iodlösung nach einigen Tagen einen Niederschlag ausschied, sollte sich der Reaktionsverlauf unterscheiden. Über die Erfahrungen bei der Untersuchung dieser Lösung wird nachfolgend berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Bildung von Schwefeltrioxid und Iodwasserstoffsäure

Die dunkelbraune Färbung der von uns beobachteten Lösung von Iod und Schwefeldioxid in Methanol wechselte in etwa 10 Tagen nach durchsichtig gelb. Zugleich hatte sich ein kristalliner Niederschlag abgeschieden, der sich als elementarer Schwefel (Menge etwa 10% des eingesetzten Schwefeldioxids) erwies. Der titrierbare Iodgehalt nahm während der Zeit kontinuierlich ab. Nach fünf Tagen wurde kein Iod mehr gefunden, obwohl die dunkelbraune Farbe sich visuell nicht geändert hatte. Vom sechsten Tag an ließ sich in der Lösung Wasser nachweisen, dessen Gehalt beim weiteren Stehen zunahm. Der pH-Wert der Lösung war nach dem Auflösen des Iods stark gesunken.

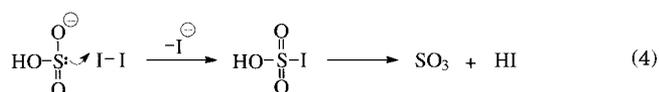
Eine Untersuchung der Lösung mit kombinierter Gaschromatographie–Massenspektrometrie zeigte neben Methanol die Anwesenheit von Methyljodid und Dimethylsulfat.

Die Aufarbeitung des Ansatzes führte zur Isolierung von Schwefel, Methylhydrogensulfat und Methyljodid, deren Mengen mit Reaktionszeit und Aufarbeitungsweise variierten.

Wenn man vom Schwefel absieht, gelten die Gleichungen (1) und (2) formal offenbar auch für die Reaktion zwischen Methanol, Schwefeldioxid und Iod. Ein

wichtiger Reaktionspartner taucht in den Gleichungen jedoch gar nicht auf: das reaktive Zwischenprodukt Wasser.

Wir vermuten, daß die Zersetzung der Lösung durch die geringen Mengen Wasser eingeleitet wird, die im Lösungsmittel bzw. in der Apparatur vorhanden sind. Dies Wasser reagiert mit Schwefeldioxid unter Bildung von Hydrogensulfit, das im nächsten Schritt Iod anlagert. Das Iod-Anlagerungsprodukt spaltet Iodid ab und geht in Iodoschwefelsäure über (4). Die Iodoschwefelsäure zerfällt in Iodwasserstoff und Schwefeltrioxid [4].



Beide Reaktionsprodukte reagieren mit dem Lösungsmittel Methanol: Schwefeltrioxid unter Bildung von Schwefelsäuremethylester, Iodwasserstoff unter Bildung von Methyljodid und Wasser. Die Bildung von Wasser durch Veresterung und die Bildung von HI durch die Reaktion von Wasser mit Schwefeldioxid und Iod beschleunigen sich gegenseitig. So wird schließlich sämtliches Iod durch das entstehende Wasser entfernt. Das Dimethylsulfat ist wahrscheinlich erst bei der GC-MS-Analyse aus Schwefelsäuremethylester entstanden.

Um weitere Ergebnisse zum Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde die Reaktion raman-spektroskopisch verfolgt. Aus den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von Klaoe [5] war bekannt, daß die Donator-Acceptor-Komplexe, die sich beim Lösen von Iod in verschiedenen Lösungsmitteln bilden, durch unterschiedliche Energien der I₂-Streckschwingung charakterisiert sind. Für unsere Untersuchungen haben wir Ausgangslösungen von Iod bzw. Schwefeldioxid in Methanol hergestellt (Versuchsreihe 1). Die Raman-spektren der Ausgangslösungen wurden zu Vergleichszwecken gemessen. Die Lösungen wurden dann gemischt. Von der Mischung wurden in Abhängigkeit von der Zeit Raman-spektren aufgenommen. Abb.1 stellt einige charakteristische Raman-spektren dar. Die Schwefeldioxid/Methanol-Lösung zeigte im Bereich zwischen 300 und 80 cm⁻¹ keine Raman-bande. In der Iod/Methanol-Lösung tritt die I₂-Streckschwingung bei 201 cm⁻¹ [5] auf. Sobald die beiden Lösungen zusammengegeben wurden, nahm die Bandenintensität bei 201 cm⁻¹ ab. Zugleich entstand eine neue Bande bei 168 cm⁻¹, die ihre maximale Intensität erreichte, dann wieder abnahm und schließlich verschwand. Mit ihrer Abnahme bildete sich eine dritte intermediäre Bande bei 112 cm⁻¹, die eindeutig der symmetrischen Streckschwingung (1) des I₃⁻-Ions zugeordnet werden kann [6]. I₃⁻ entsteht als Zwischenprodukt des noch frei gelösten Iods mit HI (4). Nach einigen Tagen ist in diesem für I-I-Schwin-

gungen charakteristischen Spektralbereich keine entsprechende Raman-bande mehr nachzuweisen (Spektrum 5, Abb.1).

Die intermediäre Raman-bande bei 168 cm⁻¹ wird der I₂-Streckschwingung im I₂-Hydrogensulfit-Komplex (4) zugeordnet. Die Geschwindigkeit ihrer Bildung und ihre Intensität nahmen mit der Wassermenge zu. Als Vergleich für die Zuordnung liegt die entsprechende I₂-Streckschwingung des Iod-Dimethylsulfoxid-Komplexes bei 193 cm⁻¹ [5].

Wegen der vorherrschenden Mengenverhältnisse in der Lösung bestand allerdings auch die Möglichkeit, daß die Bande charakteristisch ist für ein Addukt von Iod an Methylhydrogensulfit. Eine ähnliche Additionsverbindung wurde von Verhoef und Barendrecht [7] als Zwischenprodukt beim Verlauf der Karl-Fischer-Reaktion vermutet. Gegen diese Deutung spricht jedoch der Befund, daß sich Gemische aus Iod, Schwefeldioxid und etwas Wasser in Dioxan bzw. Acetonitril sehr ähnlich verhalten wie die in Methanol (Versuchsreihe 2). Auch hier verschwindet die jeweilige Streckschwingungsbande des gelösten freien Iods in Acetonitril bzw. Dioxan bei 204 cm⁻¹ unter Bildung der intermediären Bande bei 168 cm⁻¹ und der I₃⁻-Streckschwingungsbande bei 112 cm⁻¹. Die Reaktion ist bei gleicher Wassermenge in Dioxan bzw. Acetonitril jedoch langsamer als in Methanol.

Die Bildung von Methylhydrogensulfat und Methyljodid als Reaktionsfolgeprodukte von SO₃ und HI mit Methanol läßt sich auch raman-spektroskopisch eindeutig in den Reaktionsmischungen nachweisen. In Abb. 2 sind die Raman-spektren im Bereich 350–1300 cm⁻¹ der vollständig abreagierten Mischung (nach 115 Stunden, Spektrum 5 in Abb.1) mit denen von Vergleichslösungen (Methyljodid in Methanol und Natriummethylsulfat in Methanol) zusammen dargestellt. Es läßt sich folgende Zuordnung treffen: CH₃I: 1247 cm⁻¹, δ_{sym}(CH₃-): 527 cm⁻¹ ν(C-I, CH₃OSO₃⁻): 1156, 1111 cm⁻¹ ν(O=S=O): 1064 cm⁻¹, ν(C-O-S), 770 cm⁻¹, ν(O-S-O): 615, 557 cm⁻¹, δ(OSO): 436, 415 cm⁻¹, γ(OSO); δ(CH₃OH): 1035 cm⁻¹, ν(C-O).

Die Bildung von Dimethylsulfat kann anhand der Raman-spektren (Abb. 2) ausgeschlossen werden.

Es ist naheliegend, sich eine ähnliche Additionsverbindung wie (4) aus Iod und Hydrogensulfit auch als Zwischenstufe beim Verlauf der Karl-Fischer-Reaktion vorzustellen. Leider verläuft die Reaktion aber im Neutralbereich so schnell, daß ein entsprechender Nachweis bisher nicht gelungen ist.

Da es sich bei dem von uns untersuchten System im Prinzip um eine stark verdünnte Lösung von Wasser in Methanol handelte, schien es zweckmäßig, unsere Ergebnisse mit denen analoger Versuche in vollständig wäßriger Lösung zu vergleichen. Solche Versuche über den kinetischen Verlauf der Reaktion von Schwefeldioxid mit Iod in Wasser wurden z. B. von von Büнау und Eigen [8] bzw. von Yiin und Margerum [9] durch-

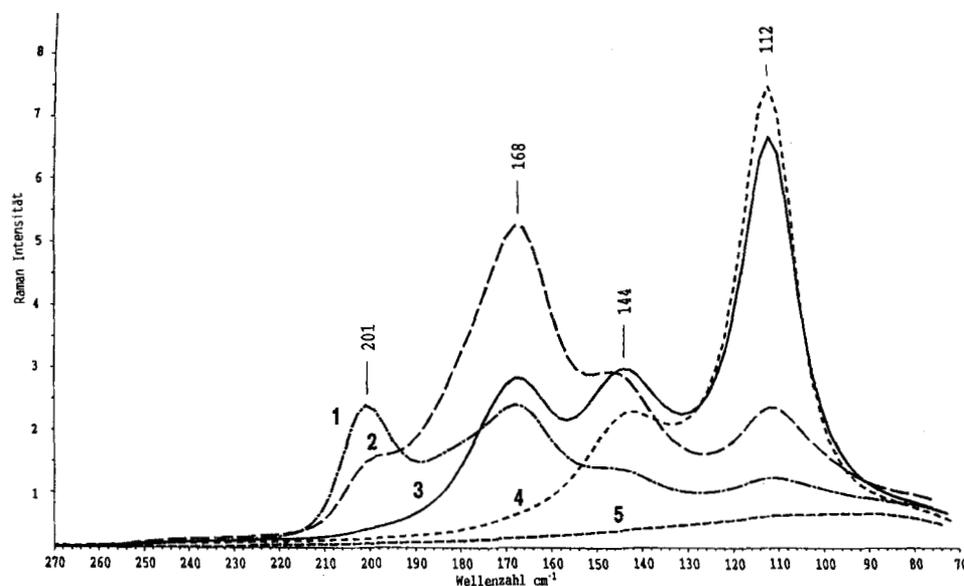


Abb. 1 Ramanspektren einer Lösung von Iod und Schwefeldioxid in Methanol, gemessen nach verschiedenen Reaktionszeiten nach Mischen der Ausgangslösungen (1:1 Mischung von 17 g Iod/100 ml Methanol und 10 g Schwefeldioxid/100 ml Methanol); **1** nach 10 sec, **2** nach 6 h 49 min, **3** nach 18 h 38 min, **4** nach 25 h 21 min, **5** nach 115 h

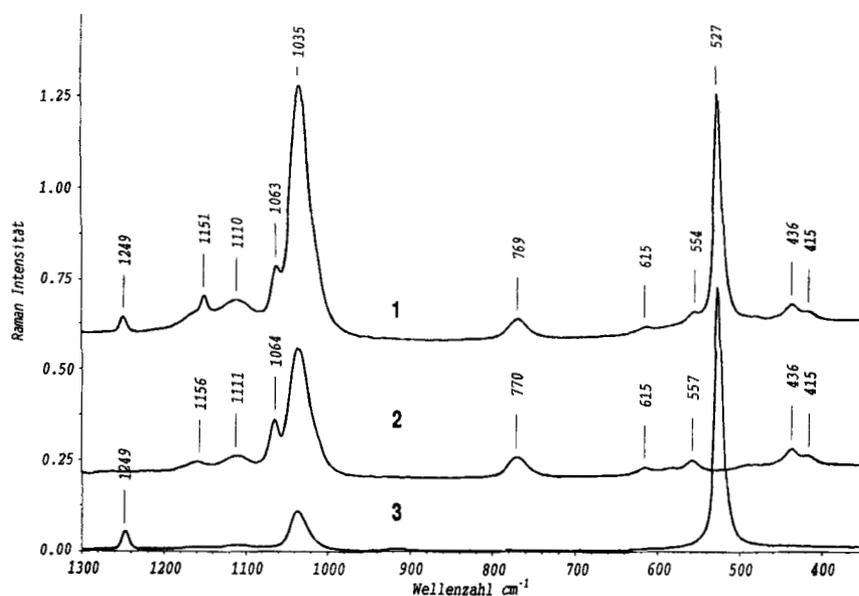


Abb. 2 Vergleich des Ramanspektrums der Reaktionsmischung von Iod und Schwefeldioxid in Methanol 115 Stunden nach dem Mischen **1** (siehe Nr. 5 in Abb. 1) mit Spektren von Referenzlösungen von Natriummethylsulfat (13 g /100 ml) **2** und Methyljodid in Methanol (20% v/v) **3**

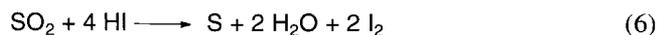
geführt. Von beiden Gruppen wurde auch der Reaktionsverlauf diskutiert und Iodoschwefelsäure als reaktive Zwischenstufe formuliert. Als primäre Zwischenstufe wurde von Yiin und Margerum das Additionsprodukt von Iod an Hydrogensulfit für möglich, aber nicht für nötig gehalten. Die Iodoschwefelsäure reagierte mit Wasser unter Hydrolyse, wobei von Yiin und Margerum auch ein Zerfall diskutiert wurde.

Bildung von Schwefel

Der Schwefel bildet sich bei einer zweiten Reaktion, die als Nebenpfad der Bunsenreaktion von Volhard [10] schon vor mehr als 100 Jahren beschrieben und in Summengleichung (5) ausgedrückt wurde:



Volhard zerlegte die Reaktion in die Teilreaktionen (6) und (7).



Ausgangspunkt für Volhards Teilreaktionen ist wahrscheinlich wieder das aus Wasser und Schwefeldioxid im Gleichgewicht gebildete Hydrogensulfit, das sich je nach den vorherrschenden Bedingungen mit Iodwasserstoff oder mit Iod umsetzen kann.

Den Verlauf der Reaktion mit Iodwasserstoff kann man sich über die in Substanz unbekanntes Verbindungen Thionyliodid und Dischwefeldiiodid vorstellen. In ähnlicher Weise reagiert Schwefeldioxid in Eisessig mit Bromwasserstoffsäure [11]. Die intermediäre Bildung und der Zerfall von Thionyliodid und Dischwefeldiiodid wurden von Manzel und Minkwitz [12] spektroskopisch beobachtet und beschrieben. Der Schwefel dürfte durch Bildung und Zersetzung von Diiodpolysulfanen entstehen [13].

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, an die in verschiedenen Lösungsmitteln erfolgende Bildung einer gelben Additionsverbindung aus Schwefeldioxid und Iodid zu erinnern, die als Elektronen-Donator-Acceptor-Komplex oder als Iodosulfit verstanden werden kann [14]. Diese Additionsverbindung liegt wahrscheinlich auch in der etwa 10 Tage alten methanolischen Lösung vor. Dafür spricht das gleiche Absorptionsmaximum bei 354 nm.

Beschreibung der Versuche

Untersuchungen mit Hilfe der GC-MS: Geräte und Durchführung wie unter [2] beschrieben.

Untersuchungen mit Hilfe der Ramanspektroskopie: FT-Raman Spektrometer RFS 100 (Bruker Analytik GmbH, Rheinstetten), 1064 nm Anregung, 1200 mW Laserleistung; 3500–80 cm^{-1} , 4 cm^{-1} Auflösung; 150 Scans (4,4 min Meßzeit); 1 cm Quarzschraubküvette, einseitig verspiegelt, 180° back scattering- Meßanordnung. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur (22 ± 1 °C).

Reagenzlösungen:

Versuchsreihe 1: 17 g Iod in 100 ml Methanol, 10 g Schwefeldioxid in 100 ml Methanol.

Versuchsreihe 2: 5 g Iod in 100 ml Methanol, Acetonitril bzw. Dioxan, 4 g Schwefeldioxid in 100 ml Methanol, Acetonitril bzw. Dioxan.

Vor den Messungen wurden die entsprechenden Schwefeldioxid- und Iod-Lösungen im gleichen Verhältnis in der Ramanküvette miteinander gemischt und luftdicht verschlossen. Zwischen den Ramanmessungen wurde die Küvette im Dunkeln aufbewahrt.

Herstellung und Aufarbeitung einer sauren KF-Lösung

In einem Dreihalskolben mit Trockenrohr und Rührer wurden in 200 ml Methanol 20 g (0,313 Mol) Schwefeldioxid eingeleitet. Der Wassergehalt der Lösung betrug 0,012%. Es wurden 34,4 g (0,135 Mol) Iod unter Rühren zugegeben und aufgelöst. Nach etwa 10 Tagen war die dunkelbraune Lösung klar gelb geworden. Am Boden hatte sich ein gelber Niederschlag abgeschieden. Zur Aufarbeitung wurde die klare Lösung abgegossen. Der zurückbleibende Niederschlag wurde mit Methanol auf ein Filter gespült, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 0,83 g elementarer Schwefel, Identifizierung über Schmelzpunkt und Ramanspektrum.

100 ml der abgegossenen Lösung wurden unter Eiskühlung mit einer kalten Lösung von 6,5 g Natriumhydroxid in 25 ml Wasser versetzt (bis pH 5). Im Wasserbad wurde das Methylidid abdestilliert. Das Destillat wurde mit kaltem Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Ausbeute: 14,4 g Methylidid, Identifizierung durch MS.

Das Lösungsmittel der nach der Destillation verbliebenen Lösung wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde gut mit 100 ml Acetonitril verrührt, anschließend abgesaugt und getrocknet. Der trockene Rückstand wurde mit 200 ml Methanol extrahiert. Es hinterblieben 0,9 g eines sulfathaltigen Rückstands. Nach dem Verdampfen des Methanols erhält man Natriummethylsulfat. Identifizierung durch IR-Vergleich. Ausbeute: 11,3 g

Literatur

- [1] E. Eberius, Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, Verlag Chemie, 2. Auflage, Weinheim 1958, S. 26 und 44
- [2] W. Fischer, K.D. Krenn, J. Prakt. Chem. **338** (1996) 569
- [3] R. Belcher, T. S. West, J. Chem. Soc. **1953**, 1772
- [4] W. Fischer, Kontakte (Darmstadt) **1** (1989) 30
- [5] P. Klaboe, J. Am. Chem. Soc. **89** (1967) 3667
- [6] W. Gabes, H. Gerding, J. Mol. Struct. **14** (1972) 267
- [7] J. C. Verhoef, E. Barendrecht, J. Electroanal. Chem. **75** (1977) 705
- [8] G. von Büнау, M. Eigen, Z. physik. Chem. (NF) **32** (1962) 27
- [9] B. S. Yiin, D. W. Margerum, Inorg. Chem. **29** (1990) 1559
- [10] J. Volhard, Lieb. Ann. **242** (1887) 112
- [11] F. Kröhnke, K. Timmler, Chem. Ber. **69** (1936) 1140
- [12] K. Manzel, R. Minkwitz, Z. anorg. allg. Chem. **441** (1978) 165
- [13] H. J. Mäusle, R. Steudel, Z. anorg. allg. Chem. **463** (1980) 27
- [14] D. F. Burow, Inorg. Chem. **11** (1972) 573

Korrespondenzanschrift:

Dr. W. Fischer

Merck KGaA

D-64271 Darmstadt