

**Zeitschrift:** Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins  
**Herausgeber:** Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke  
**Band:** 55 (1964)  
**Heft:** 10

**Artikel:** Zur Bestimmung geringer Wassergehalte in Isolierölen  
**Autor:** Schober, J. / Strittmatter, W.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-916712>

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 22.02.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# BULLETIN

DES SCHWEIZERISCHEN ELEKTROTECHNISCHEN VEREINS

Gemeinsames Publikationsorgan des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins (SEV)  
und des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätswerke (VSE)

## Zur Bestimmung geringer Wassergehalte in Isolierölen

Von J. Schober und W. Strittmatter, Baden

621.315.615.2 : 543.812

### 1. Einleitung

Bekanntlich werden die dielektrischen Eigenschaften von flüssigen und festen Isolierstoffen durch Feuchtigkeit beeinflusst. Es ist daher nicht verwunderlich, dass der Trocknung und Trockenhaltung der Isolation von elektrischen Maschinen und Apparaten die grösste Beachtung geschenkt wird. In Transformatoren ist es u. a. das Dielektrikum Isolieröl, das den Gegenstand dieser Abhandlung bildet, an das grosse Anforderungen in Bezug auf minimalen Wassergehalt gestellt werden [1; 2] 1).

Leider beginnt sich jedoch eine Entwicklung ins Extreme abzuzeichnen, die geeignet ist, Garantieforderungen heraufzubeschwören, die nur sehr schwer zu erfüllen und wesentlich schwerer einzuhalten sind. So werden heute schon für die Aufbereitung von Isolierölen maximale Wassergehalte von 5 ppm gefordert, ohne dass dabei die Notwendigkeit für so extrem niedrige Wassergehalte feststeht und angegeben wird, auf welchem Wege diese sehr geringen Feuchtigkeitsmengen bestimmt werden sollen. Da hier schon eine Quelle ärgerlicher Missverständnisse vorliegt, ist es notwendig, die z. Zt. vorwiegend in Anwendung befindlichen Methoden zur Bestimmung sehr geringer Feuchtigkeitsgehalte in Isolierölen kritisch zu betrachten und hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit untereinander zu überprüfen, ohne jedoch damit den Forderungen nach so extremen Trocknungsgraden das Wort reden zu wollen.

### 2. Kurzer Überblick über die z. Zt. zur Verfügung stehenden Bestimmungsmethoden

Im Rahmen dieses Abschnittes soll nur auf solche Methoden eingegangen werden, die noch bei Wassergehalten von 10 ppm und darunter anwendbar sind.

#### 2.1 Die direkte Karl-Fischer-Methode

Für die Bestimmung von Wasser in organischen Flüssigkeiten dürfte die jedometrische Methode nach *Karl Fischer* wohl die weiteste Verbreitung gefunden haben [3]. Sie ist mit verhältnismässig geringem apparativem Aufwand durchführbar und liefert selbst bei sehr geringen absoluten Wassergehalten noch gut reproduzierbare Werte. Sie ist als Standardmethode zu betrachten und hat sowohl in den deutschen [4] wie auch in den amerikanischen Normen [5] Eingang gefunden.

1) Siehe Literatur am Schluss des Aufsatzes.

Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Oxydation von Schwefeldioxyd durch Jod im Beisein von Wasser formal nach:



Sobald das ganze Wasser verbraucht ist, tritt bei weiterer Zugabe von Titrationsmittel, das aus  $\text{SO}_2$ , Jod, Methanol und Pyridin zusammengesetzt ist, freies Jod auf, was sich durch Braunfärbung der Titrationslösung zu erkennen gibt.

Wesentlich empfindlicher wird die Endpunktbestimmung bei Anwendung des Dead-Stop-Verfahrens [6]. Hierbei wird zwischen zwei Platinelektroden eine variable Spannung angelegt und der durch die Lösung fliessende Strom gemessen. Solange sich noch Wasser in der Lösung befindet und daher alles Jod zu Jodid umgesetzt wird, fliessst nur ein geringer Reststrom. Sobald jedoch freies Jod neben dem Jodid vorhanden ist, wird die Kathode depolarisiert und es fliessst ein Strom, dessen Grösse von der Konzentration des freien Jods abhängig ist.

Umgekehrt ist es jedoch auch möglich, die Elektroden durch einen geringen konstanten Gleichstrom zu polarisieren und das Potential der Kathode als Indikator zu verwenden. Solange kein überschüssiges Jod vorhanden ist, bleibt das Polarisationspotential bestehen, um dann am Titrationsumschlag plötzlich um ca. 500 mV auf etwa —25 mV anzusteigen.

Die elektrometrische Endpunktanzeige hat sich besonders bei solchen Lösungen bewährt, die eine starke Eigenfarbe besitzen und eine hinreichend genaue Endpunktbestimmung auf visuellem Wege nicht zulassen. Das ist aber bei Mineralölen fast immer der Fall, so dass bei der Wasserbestimmung in Transformatorenölen vorzugsweise die Dead-Stop-Methode angewendet wird.

Über die untere Grenze der Anwendbarkeit der Karl-Fischer-Methode gehen die Ansichten etwas auseinander. Der geringste, durch direkte Titration ermittelte Wert wurde bisher in der Literatur mit 0,2 ppm angegeben [7].

Auf die mannigfaltigen Versuche, die Wasserbestimmung nach *Karl Fischer* empfindlicher und durch Automatisierung rationeller zu gestalten, soll nicht eingegangen werden. Hier sei auf die umfangreiche Fachliteratur verwiesen [8...14].

#### 2.2 Bestimmung der Feuchtigkeit in Schleppgasen

Während sich ungebrauchte und ungealterte Isolieröle sicher ohne Schwierigkeiten nach *Karl Fischer* titrieren lassen, ist es heute noch nicht geklärt, ob die Anwendbarkeit

dieser Methode auch auf gealterte Öle ausgedehnt werden kann. Zwar gibt es eine Reihe von Autoren, die eine Störung der Karl-Fischer-Titration durch Alterungsprodukte wie z. B. organische Säuren, Alkohole, Ester, stabile Ketonverbindungen, Acetale, Lactone, Äther sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Abrede stellen [15; 16]. Dem stehen jedoch die Ansichten anderer Bearbeiter entgegen, die mit einer solchen Störung der Titration durch jodverbrauchende Alterungsstoffe rechnen [17; 18].

Dieser Annahme der Störung der Titration durch jodverbrauchende Alterungsstoffe wurde von *Grüss* [19] Rechnung getragen, indem er vorschlug, die Feuchtigkeit eines Öles mittels eines trockenen Trägergases aus der Ölprobe auszutreiben und in eine Methanolvorlage überzuführen, um sie dort einer visuellen Karl-Fischer-Bestimmung zugänglich zu machen. Auf diese Weise sollen Nebenreaktionen mit Sicherheit ausgeschaltet werden. Dieses Verfahren hätte noch den Vorteil, dass grosse Einwaagen genommen werden können, ohne dass das Volumen der Titrationsvorlage vergrössert werden müsste. Ausserdem könnte auf eine Dead-Stop-Einrichtung verzichtet werden, da in diesem Fall die Titrationsvorlage farblos ist. Diese Tatsache wird besonders auch deshalb für vorteilhaft gehalten, weil Platin eine Nebenreaktion zwischen den Komponenten der Titrationslösung nach:



katalysieren soll.

Eine ganze Reihe weiterer Vorschläge zur Bestimmung von Wasser beruht ebenfalls auf dem Grundprinzip, dass die Feuchtigkeit durch ein trockenes Schleppgas aus der zu untersuchenden Substanz ausgetrieben und dann bestimmt wird. Diese Bestimmung kann coulometrisch durch Elektrolyse des an  $\text{P}_2\text{O}_5$  absorbiertes Wassers [14; 20; 21], kalorimetrisch durch Messung der Reaktionswärme bei der Umsetzung des aus der Probe ausgetriebenen Wassers mit  $\text{CaH}_2$  [22], gaschromatographisch oder auch nach Absorption des Wassers in einem geeigneten Lösungsmittel durch DK-Messung bestimmt werden [23].

### 2.3 Andere indirekte Bestimmungsmethoden

Bei weiteren indirekten Bestimmungsmethoden wird das Wasser mit einem geeigneten Reagenz umgesetzt und eines der dabei auftretenden Reaktionsprodukte der Bestimmung unterworfen.

Zur Bestimmung sehr geringer Feuchtigkeitsmengen sind mehrere derartige Verfahren in der Literatur beschrieben. In zwei Fällen wird das im Öl befindliche Wasser mit Calciumkarbid umgesetzt und das entstehende Acetylen mittels eines Schleppgases entweder direkt gaschromatographisch gemessen [24] oder in eine mit  $\text{CCl}_4$  gefüllte Vorlage überführt, dort gelöst und IR-spektrometrisch bestimmt [25]. Bei einem dritten Verfahren wird der zu untersuchenden Ölprobe Titan-(IV)-Chlorid zugesetzt, das unter der Einwirkung von Wasser hydrolysiert. Die durch das Auftreten von Titanhydroxyd entstehende Trübung wird dann mit geeigneten Geräten gemessen [26].

### 2.4 Bestimmung der Feuchtigkeit durch Dampfdruckmessungen

Eine weitere oft angewandte Methode zur Wasserbestimmung in Ölen oder anderen schwerflüchtigen Flüssig-

keiten beruht darauf, dass die zu untersuchende Probe einen Vakuum ausgesetzt und das der Probe entzogene Wasser zunächst in einer Kühlwanne ausgefroren wird. Nach Beendigung der Trocknungsperiode wird das Wasser in der abgeschlossenen Apparatur, dessen Volumen bekannt ist, verdampft, der Dampfdruck gemessen und anschliessend die Feuchtigkeit an  $\text{P}_2\text{O}_5$  absorbiert. Dabei fällt der Druck in der Apparatur auf den Partialdruck der verbleibenden Öl-dämpfe ab. Die Druckdifferenz kann dann leicht auf die erhaltene Wassermenge umgerechnet werden [27].

### 3. Versuchseinrichtung

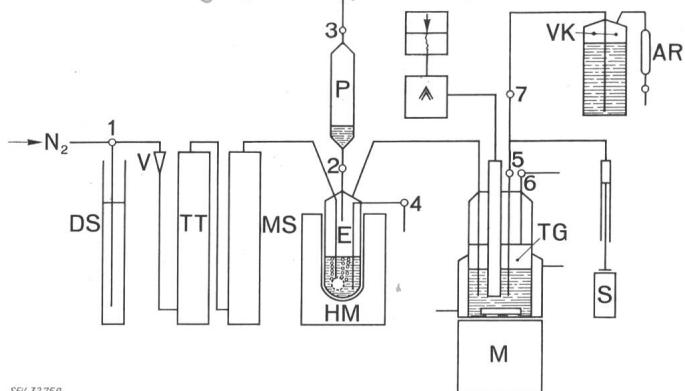
Für die direkte Wasserbestimmung nach *Karl Fischer* wurde eine Dead-Stop-Einrichtung verwendet. Bei dieser Apparatur wird an zwei in die Lösung tauchende Platin-elektroden eine regelbare Spannung angelegt und die sich einstellende Stromstärke gemessen. Sie ist bei Beginn der Titration sehr gering und wächst am Endpunkt sprunghaft an. Zur Durchführung einer Wasserbestimmung wurde die Ölprobe in ein Wägegefäß gegeben, das am unteren Ende in ein durch einen Hahn verschliessbares Rohr auslief und über ein Schliffpaar dicht auf das Titrationsgefäß aufgesetzt werden konnte. Nach Beschickung, Wägung und Aufsetzen des Probegefäßes wurde zunächst das vorher in das Titrationsgefäß eingefüllte Lösungsmittel austitriert, die Ölprobe zugegeben und wieder auf die vorher erreichte Stromstärke titriert. Nach Beendigung der Titration wurde das Probegefäß zurückgewogen. Als Lösungsmittel wurden neben Methanol auch Dioxan, Chloroform und Pyridin verwendet.

Für die Bestimmung des Wassergehaltes in Ölen durch vorheriges Austreiben mittels eines Schleppgases und Bestimmung der Feuchtigkeit in diesem Gas wurde eine Anordnung verwendet, die im Prinzip der von *Grüss* vorgeschlagenen Einrichtung entspricht.

Im Gegensatz zu *Grüss* wurde bei den Versuchen der Autoren das in die Titrationsvorlage gelangende Wasser sofort beim Lösen mit Karl-Fischer-Lösung umgesetzt. Dazu wurde eine Mikro-Kolbenbürette benutzt, die automatisch durch einen Titrationsschreiber betätigt wurde. Die hier verwendete Dead-Stop-Anordnung unterschied sich von der vorher beschriebenen dadurch, dass die Indikatorelektroden durch einen konstanten Gleichstrom von  $8,5 \mu\text{A}$  polarisiert und das Polarisationspotential gemessen wurde. Es betrug zu Beginn der Titration ca.  $-500 \text{ mV}$  und stieg am Endpunkt sprunghaft auf ca.  $-25 \text{ mV}$  an.

Zur Durchführung einer Wasserbestimmung wurde das mit dem zu untersuchenden Öl gefüllte und gewogene Probegefäß auf das Trockenrohr *E* (Fig. 1) aufgesetzt, die Titrationsvorlage *TG* mit Lösungsmittel gefüllt und die Apparatur mit trockenem Stickstoff gespült. Die automatische Titration wurde eingeleitet, indem das Endpotential  $-25...-30 \text{ mV}$  mittels eines Potentiometers vorgegeben und das Gerät auf potentiostatische Titration geschaltet wurde. Dadurch wird die Bürette solange betätigt, bis das vorgegebene Potential erreicht ist. Sowie es durch neu hinzutretendes Wasser wieder abfällt, wird ein neuer Zugabeimpuls ausgelöst. Der Verbrauch an Lösung nach *Karl Fischer* wurde dabei über der Zeit aufgetragen. Auf diese Weise gibt der Kurvenverlauf genau den Verlauf der Trocknung der Apparatur im Vorversuch oder des Öles im Hauptversuch wieder. Nebenreaktionen oder von aussen in die Apparatur eindringende Feuch-

321759-763



SEV 32759

Fig. 1

#### Schema der Apparatur zur indirekten Bestimmung des Wassergehaltes in Ölen nach Karl Fischer

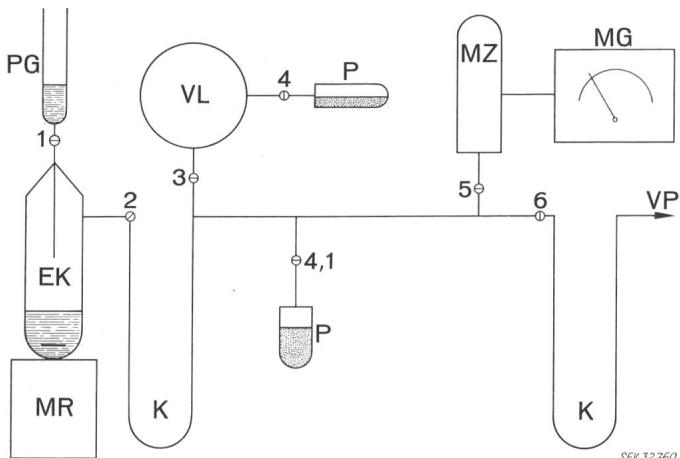
DS Überdrucksicherung; V Ventil; TT, MS Trockentürme; P Probengefäß; E Trockenrohr; HM Heizmantel; TG Titrationsgefäß; M Magnetrührer; S Syring-Bürette; VK Vorratsgefäß für Karl-Fischer-Lösung; TM Thermostatenmantel; AR Adsorptionsrohr mit Blangelfüllung

tigkeit werden so schnell sichtbar und können durch entsprechende Auswertung der Kurven eliminiert werden. Das gilt auch für die in 2.2 angegebene durch Platin katalysierte Nebenreaktion.

Nach beendeter Vortitration wurde das Probeöl in das Trockenrohr E überführt, dort auf ca. 90 °C aufgeheizt und die Feuchtigkeit in das Titrationsgefäß getrieben. Das Ende der Titration ist aus dem Kurvenverlauf ohne weiteres ersichtlich.

Als dritte Bestimmungsmethode wurde die Dampfdruckmethode nach Edwards zum Vergleich mit herangezogen. Die handelsübliche Apparatur wurde jedoch insofern modifiziert, als das mit Vakuumöl gefüllte U-Rohr-Manometer durch eine Thermistoröhre ersetzt wurde, so dass der Dampfdruck auf elektrischem Wege gemessen wurde. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass sich bei der Untersuchung bestimmter Ölsorten beträchtliche Mengen Öldämpfe wieder im Verschlussöl lösten, was zu Fehlmessungen führen konnte.

Zur Durchführung einer Wasserbestimmung wurde die gesamte Apparatur (siehe Fig. 2) bei aufgesetztem Probengefäß PG sorgfältig getrocknet, die Ölprobe in das Evakuierungsgefäß EK gefüllt und mittels eines Magnetrührers MR



Schema der Apparatur zur Bestimmung des Wassergehaltes in Ölen nach Edwards

PG Probengefäß; EK Evakuierungsgefäß; MR Magnetrührer; K Kühlfaile; P Absorptionsgefäß; MZ Messzelle  
VL Verlängerungskolben; VP Vakuumpumpe; MG Messgerät

kräftig gerührt. Das aus dem Öl entweichende Wasser und eventuelle Öldämpfe wurden in der Kühlfaile K<sub>1</sub> bei ca. —70 °C niedergeschlagen. Nach etwa 15 min wurden die Hähne 2 und 6 geschlossen und der Niederschlag in der Kühlfaile zum Verdampfen gebracht. Wenn der am Messgerät MG angezeigte Wert konstant geworden ist, wurden die Hähne 4 und 4.1 geöffnet, so dass der Wasserdampf am P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das sich in den Röhrchen P fand, absorbiert werden konnte. Aus der gemessenen Druckdifferenz lässt sich dann der Wassergehalt berechnen. Der Verlängerungskolben VL wurde nur bei hohen Wassergehalten eingeschaltet.

#### 4. Durchgeführte Versuche und deren Ergebnisse

Da die Herstellung von Ölproben mit geringem und trotzdem wohldefiniertem Wassergehalt mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist und im Rahmen der gestellten Aufgabe nur vergleichende Bestimmungen durchgeführt werden sollten, wurden die nach Edwards erhaltenen Werte willkürlich als Standardwerte festgelegt. Das Probeöl wurde im Vakuum getrocknet und dann verschiedenen Luftfeuchtigkeiten ausgesetzt. An jeder der erhaltenen Ölproben wurden nebeneinander die Wassergehaltsbestimmungen nach den drei zur Verfügung stehenden Methoden durchgeführt.

Bei der direkten Titration nach Karl Fischer wurde als Lösungsmittel das von verschiedenen Autoren empfohlene Dioxan verwendet [15; 29]. Wie aus den Ergebnissen (Tabelle I) ersichtlich ist, besteht zwischen den nach Edwards und nach der indirekten Karl-Fischer-Methode bestimmten Werten gute Übereinstimmung. Die durch Direkttitration erhaltenen Werte liegen dagegen durchwegs wesentlich höher.

#### Vergleich der nach verschiedenen Bestimmungsmethoden erhaltenen Ergebnisse

Tabelle I

Probe	Wasserbestimmung nach		
	Edwards ppm	Karl Fischer indirekt ppm	Karl Fischer direkt ppm
1	7,3	7,0	23,4
2	38,7	40,1	66,0
3	36,5	35,0	70,0

Um sicherzugehen, dass dieser Unterschied nicht auf apparative Mängel zurückzuführen ist, wurden auch in der modifizierten Titrationseinrichtung Direkttitrationen durchgeführt, indem das Probeöl direkt in der Titrationsvorlage gelöst und unter einem Stickstoffstrom titriert wurde. Wie die Tabelle II zeigt, erhält man bei einer Direktbestimmung

#### Vergleich der durch direkte KF-Titration in verschiedenen Apparaturen ermittelten Werte

Tabelle II

Theoretischer Wassergehalt ppm	Gefundener Wassergehalt		Bemerkungen
	kommerzieller Apparat ppm	automatischer Apparat ppm	
3,5	17,1	18,1	Bei diesen Bestimmungen war das Öl homogen gelöst
15,1	33,6	31,8	
25,7	41	40,3	
40	52	53	
14,9	19,5	17,2	Die Einwaage war so bemessen, dass die Löslichkeit des Öles im Lösungsmittel überschritten wurde.
15,1	18	17,2	

des Wassers im Öl unabhängig vom Aufbau der Apparatur die gleichen Ergebnisse, die jedoch relativ stark von den aus indirekten Methoden gewonnenen abweichen. Die direkte Titration liefert durchwegs höhere Werte. Das heisst also, dass hier prinzipielle Unterschiede vorliegen, die von der Titrationsmethode, jedoch nicht von der Art der verwendeten Apparatur abhängen. Diese Unterschiede können folgende Gründe haben:

- Ausser Wasser befinden sich noch andere Jodverbrauchende Komponenten im Öl.
- Es gibt einen chemisorptiv gebundenen Anteil an Wasser, der durch physikalische Methoden nicht zu entfernen ist, jedoch mit Karl-Fischer-Lösung reagiert.
- Es gibt andere unbekannte Vorgänge, die zu einem Mehrverbrauch an Titrationsmittel führen.

Träfe eine der ersten beiden Vermutungen zu, dann müsste der relative Mehrverbrauch bei steigenden Wassergehalten und konstanter Einwaage geringer werden. Um das zu untersuchen, wurden aus einem Grundöl Proben mit verschiedenen Wassergehalten hergestellt und untersucht. Die nach *Edwards* bestimmten Werte wurden dabei wieder als Standardwerte benutzt. Als Lösungsmittel wurde Pyridin und Methanol verwendet.

Mit Pyridin als Lösungsmittel wurden zwei Messreihen durchgeführt, wobei einmal die Einwaagen so hoch gewählt wurden, dass die Löslichkeit des Öles überschritten wurde und eine disperse Phase entstand. Die Ergebnisse sind in Tabelle III und Fig. 3 zusammengefasst. Es ist ersichtlich, dass die Ergebnisse der Wasserbestimmung nicht nur von der Art des Lösungsmittels, sondern auch von der Menge der eingesetzten Ölprobe abhängen scheinen. Dabei liegen die in disperser Lösung gewonnenen Resultate den theoretischen Werten wesentlich näher als die in homogener Lösung ermittelten Werte.

#### Vergleich der Ergebnisse der bei direkter Titration in verschiedenen Lösungsmitteln mit den nach der Edwards-Methode erhaltenen Resultaten

Tabelle III

Einwaage g	Nach <i>Edwards</i> ermittelter Wassergehalt ppm	Durch direkte Karl-Fischer-Titration ermittelter Wassergehalt ppm	
		Methanol	Pyridin
3,4	10,9		40
4,14	1,6	4	
3,5	12,1		38,7
2,93	21	21,2	
3,31	15,6		44,6
2,86	29,5	31	
3,45	32		55,7
3,81	36	40	
3,39	35,4		61,8
3,03	43	46	
8,04	2,1		6,75
9,82	20,5		23,2
8,06	29,5		36,1
9,5	32		35,4

Der Einfluss der Probemenge auf die erhaltenen Ergebnisse wurde in einer weiteren Versuchsreihe untersucht, bei der die Einwaagen eines Probeöls mit konstantem Wassergehalt variiert wurden.

Die Titrationen wurden in folgenden Lösungsmitteln durchgeführt:

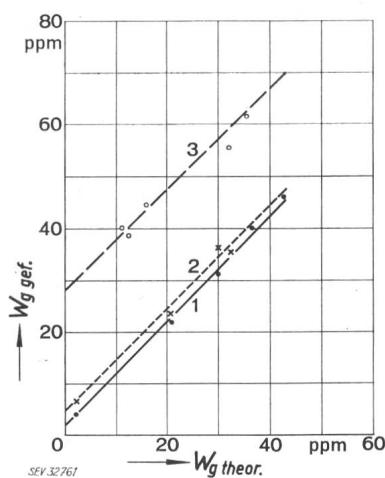


Fig. 3

#### Abhängigkeit der durch direkte Karl-Fischer-Titration gewonnenen Werte vom Wassergehalt des Probeöls

Die nach der Edwards-Methode bestimmten Werte wurden als theoretische Werte eingesetzt

1 Titration in Methanol; 2 Titration in Pyridin bei grossen Einwaagen (disperse Lösung); 3 Titration in Pyridin bei kleinen Einwaagen (homogene Lösung)

- Methanol (nach DIN 51777);
- Pyridin;
- Methanol/Chloroform (nach ASTM D 1533-61).

Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus Tabelle IV, Fig. 4 ersichtlich.

#### Abhängigkeit der erhaltenen Ergebnisse von der Menge der vorgelegten Ölprobe

Theoretischer Wassergehalt : 14,5 ppm

Tabelle IV

Einwaage g	Ermittelter Wassergehalt mg		
	Methanol	Pyridin	Methanol/ Chloroform
0,864	14,7	23,5	29,2
1,728	12,1	24,1	30,2
2,592	16,1	22,4	32,6
3,456	17	19,4	35,4
4,320	18,05	19,2	34,1
5,184	18,2	18,5	28,5
6,048	18	18	26
6,912	17,5	17,5	23,5
7,776	17,5	17	22,1
8,640	17,5	17	21

Zunächst ist festzustellen, dass die Titrationsergebnisse weitgehend von der Art des Lösungsmittels sowie auch von der Grösse der Einwaage abhängen. Auffallend ist, dass die Werte sich erst dann dem Sollwert nähern, wenn die Löslichkeit des Probeöles im vorgelegten Lösungsmittel überschritten ist, und dass die Abweichungen vom Sollwert mit wachsendem Lösungsvermögen des Lösungsmittels grösser werden. Diese Erscheinungen berechtigen also zu der Annahme, dass hier wahrscheinlich Leitfähigkeitseffekte eine Rolle spielen.

Man geht ja bei der Dead-Stop-Titration des Wassers allgemein so vor, dass zuerst das reine Lösungsmittel so lange mit Titrationsmittel versetzt wird, bis sich ein endlicher konstanter Stromstärkewert bzw. je nach Art der Messanordnung ein konstanter Potentialwert eingestellt hat. Dieser Wert ist aber nur solange von der Konzentration des elektrochemisch aktiven Indikators (Jod) abhängig, solange

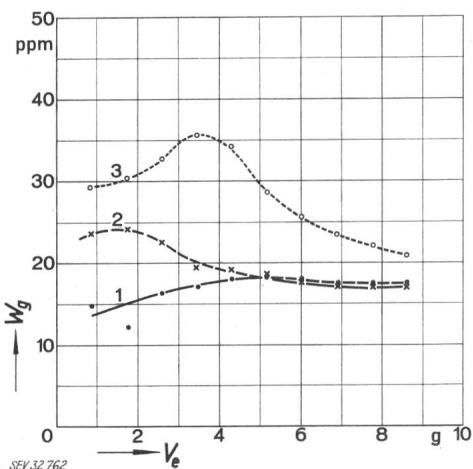


Fig. 4

**Abhängigkeit der durch direkte Karl-Fischer-Titration erhaltenen Wassergehalts-Werte  $W_g$  von der Einwaage  $V_g$  des Probeöls**  
1 Titration in Methanol; 2 Titration in Pyridin; 3 Titration in Methanol/Chloroform

nicht auch die anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Titrationsvorlage verändert werden. Durch die Zugabe von Mineralöl wird jedoch die Dielektrizitätskonstante und die Viskosität und damit auch die Leitfähigkeit der Vorlage so stark verändert, dass die vorgewählte, den Titrationsendpunkt repräsentierende Stromstärke erst bei höherer Jodkonzentration erreicht wird. Es müssen also durch Zugabe an überschüssiger Karl-Fischer-Lösung die ursprünglichen elektrochemischen Eigenschaften der Titrationsvorlage wieder hergestellt werden. Nach dem Durchgang durch den Sättigungspunkt wird der Einfluss des weiterhin zugesetzten Öles geringer, so dass die Störungen nicht mehr in demselben Masse auftreten.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurden Leitfähigkeitsmessungen in Pyridin durchgeführt, das einen grossen Überschuss an Karl-Fischer-Lösung enthielt. Der Lösung wurden steigende Mengen eines sorgfältig getrockneten Öles zugesetzt und die gemessene Leitfähigkeit über der zugesetzten Ölmenge aufgetragen (Tab. V und Fig. 5). Man sieht auch hier deutlich ein Abknicken der Kurve beim Durchgang durch den Sättigungspunkt.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die besten Werte bei Titrationen zu erwarten wären, die in einer Mischphase

### Änderung des elektrischen Widerstandes von Pyridin in Abhängigkeit von der zugegebenen Ölmenge

Tabelle V

Zugegebene Ölmenge ml	Widerstand $10^2 \Omega$	Bemerkung
0	1,6	
4	2,05	
6	2,35	
8	2,75	
10	3,10	
12	3,50	
14	3,75	
18	4,15	Löslichkeit des Öls im Pyridin überschritten.
25	4,75	
30	5,20	

durchgeführt werden. Leider trifft das auch nur bedingt zu. Wie bei Fig. 2 (Kurve 1) zu erkennen ist, treten auch bei Methanol als Titrationsvorlage zunächst mit grösser werdenden Einwaagen steigende Abweichungen vom Sollwert auf, obwohl doch die Löslichkeit des Öles in diesem Bereich schon bei weitem überschritten ist. Dieses Verhalten lässt sich nur damit erklären, dass durch die Zugabe des stark pyridinhaltigen Titrationsmittels während der Titration die ursprünglich geringe Löslichkeit des Öls in Methanol ansteigt.

In Auswertung der Versuchsergebnisse muss also festgestellt werden, dass direkt nach der Karl-Fischer-Methode ermittelte Werte für den Wassergehalt in Isolierölen nur dann miteinander vergleichbar sind, wenn die Wassergehalte gross genug sind, so dass die lösungsbedingten Fehler zu vernachlässigen sind. Sollen unter Anwendung des Dead-Stop-Verfahrens sehr geringe Wassergehalte bestimmt werden, dann dürften reproduzierbare Werte nur dann erhalten werden, wenn man vor der Zugabe der eigentlichen Ölprobe das vorgelegte Lösungsmittel stark mit Öl übersättigt und austitriert. Wie weit die so erhaltenen Ergebnisse jedoch von den Absolutwerten abweichen, müsste vorher durch geeignete Methoden untersucht werden. Außerdem müssen bei allen Bestimmungen die Versuchsbedingungen (Einwaagen und Lösungsmittelmenge) konstant gehalten werden.

Soweit es ungealterte Öle betrifft, ist einer indirekten Bestimmungsmethode der Vorzug zu geben. Inwieweit das auch für gebrauchte Öle zutrifft, müsste noch untersucht werden. Es ist jedenfalls bekannt, dass mit steigendem Alterungsgrad des Öles der Dampfdruck des in ihm enthaltenen Wassers beträchtlich abnimmt [28], was u. U. die quantitative Entfernung der Feuchtigkeit aus dem Öl mittels Vakuum oder Schleppgas verhindern kann. So wurde bei vergleichenden Versuchen von Fallou und Thibault [30] an gealtertem Öl nach der manometrischen Methode auch tatsächlich wesentlich weniger Wasser gefunden als bei Anwendung einer direkten Titrationsmethode. Andererseits stimmten die durch direkte Titration erhaltenen Ergebnisse zwar mit den aus der azeotropen Destillation erhaltenen recht gut überein, wichen aber ausserordentlich stark von den Resultaten ab, die durch direkte Titration des mit Methanol aus dem Öl extrahierten Wassers erhalten wurden. Die Extraktionsmethode ergab wesentlich höhere Werte. Das Problem der Bestimmung geringer Wassergehalte in gealterten Ölen ist demnach noch völlig offen. Diesbezügliche Untersuchungen mit Ölen, die mit Tritiumwasser befeuchtet sind, sind in Vorbereitung. Auf diese Weise ist zu hoffen, dass über die Mengen

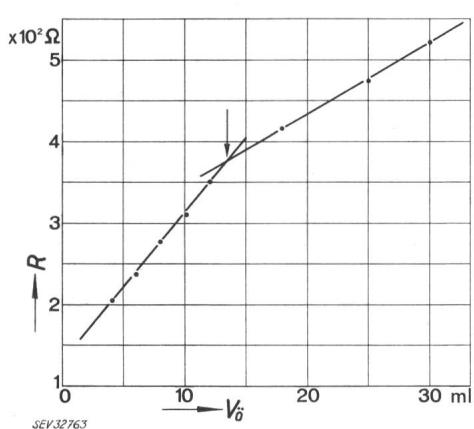


Fig. 5

**Änderung des elektrischen Widerstandes  $R$  der Titrationsvorlage in Abhängigkeit von der zugesetzten Ölmenge  $V_g$**

des möglicherweise im Öl verbleibenden Restwassers bei einer Vakuumbehandlung Auskunft erhalten werden kann.

## 5. Zusammenfassung

Bei der direkten Titration von Wasser in Mineralölen nach *Karl Fischer* unter Anwendung der Dead-Stop-Methode treten durch unkontrollierbare Leitfähigkeitsänderung Fehler auf, die bei Wassergehalten unter 20 ppm nicht mehr zu vernachlässigen sind. Solange sich die Prüfung auf ungebrauchte oder nur wenig gealterte Öle bezieht, werden zuverlässigere Werte sicher durch Anwendung indirekter Bestimmungsmethoden gewonnen. Ob dies aber auch bei stärker gealterten Ölen noch der Fall ist, muss noch untersucht werden.

## Literatur

- [1] A. Goldstein, Bull. SEV 52(1961)1.
- [2] E. V. Trunk, Insulation 8, 40(1962).
- [3] E. Eberius, «Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung». Verlag Chem. GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1958).
- [4] DIN 51777.
- [5] ASTM D 1533 — 58 T.
- [6] C. W. Foulk und A. T. Bawden, J. Am. Chem. Soc. 48, 2045 (1926).
- [7] M. Engel und R. Mowbes, Elektric (1962), S. 157.
- [8] A. Johansson, Svensks Papperstidn 50, 124 (1947).

- [9] W. Seaman u. a., Anal. Chem, 21, 510 (1949).
- [10] A. Johansson, Acta Chem. Scand. 3, 1058 (1949).
- [11] E. L. Bastin u. a., Anal. Chem. 31, 467 (1959).
- [12] J. S. Wiberly, Anal. Chem. 23, 656 (1951).
- [13] A. S. Meyer und G. M. Boyd, Anal. Chem. 31, 215 (1959).
- [14] M. T. Kelley u. a., Anal. Chem. 31, 220 (1959).
- [15] J. Mitchell, Anal. Chem. 23, 1069 (1951).
- [16] R. W. Sneed, Anal. Chem. 26, 1018 (1954).
- [17] H. Grüss, ETZ-B 14, 6 (1962).
- [18] Blodgett, AJEE Paper, The Okanite Co., Kennecott Copper.
- [19] H. Grüss und W. Heine, Erdöl und Kohle 14, 714 (1961).
- [20] L. G. Cole, Anal. Chem 31, 2048 (1959).
- [21] R. G. Armstrong u. a., Anal. Chem. 32, 752 (1960).
- [22] F. E. Harris und L. K. Nash, Anal. Chem. 23, 736 (1951).
- [23] F. Oehme, Chem. Rundsch. (1963) 329.
- [24] H. S. Knight und F. T. Weiss, Anal. Chem. 34, 749 (1962).
- [25] J. W. Forbes, Anal. Chem. 34, 1125 (1962).
- [26] M. Kulinova u. a., Collect. Czechoslov. chem. Commun. 26, 1320 (1961).
- [27] R. S. Vincent und A. Simons, Proceedings of the Physical Soc. 12, 489 (1940).
- [28] R. A. Liepstein und E. N. Stern, Chemie und Technologie der Brennstoffe Nr. 11 (1956), S. 46—54.
- [29] E. Bonauguri und G. Seniga, z. analytische Chemie 144, 161 (1954).
- [30] B. Fallou und M. Thibault, Revue Générale de l'Electricité 72, 242 (1963).

## Adressen der Autoren:

J. Schober, AG Brown, Boveri & Cie., Baden (AG), und W. Strittmatter, AG Brown, Boveri & Cie., Baden (AG).

## Elektro-Encephalographie

Von F. Schwarzer und H. Reetz, München-Pasing

612.822.3

### 1. Einleitung

Die Elektro-Encephalographie befasst sich mit dem Studium der elektro-physiologischen Phänomene des Gehirns, welche von den sonst meist beobachteten bioelektrischen Aktionsspannungen insofern grundsätzlich verschieden sind, als sie nicht den Ausdruck myogener, d. h. vom Muskel ausgehender Aktivitäten darstellen [wie z. B. EKG (Elektrokardiogramm), EMG (Elektromyogramm) usw.]. Ihr Ursprung ist vielmehr in der Tätigkeit der Nervenzellen (Ganglien) des Gehirns und deren Funktionsmechanismus zu suchen. Zur Kategorie dieser nicht myogenen bioelektrischen Potentiale gehören außer denen des Gehirns und der peripheren Nerven im wesentlichen nur noch die elektrischen Vorgänge in der Retina (Retinographie) sowie die polarisierten Gleichspannungen im Augapfel, die bei der Registrierung von Augenbewegungen (Nystagmographie) die Messspannungen liefern. Der grundsätzliche Unterschied des Ursprungs beider Potential-Kategorien kommt im zeitlichen Ablauf ihrer Aktionsspannungen deutlich zum Ausdruck.

Es war das Verdienst *Bergers*, diese von myogenen Komponenten so unterschiedlichen Spannungsverläufe erstmalig aufzuzeichnen und damit im Gegensatz zum bisherigen nur graduellen Fortschritt in der Entdeckung verschiedener Organherkünfte, an sich bereits bekannter myogener Potentiale, nunmehr wieder einen prinzipiellen Fortschritt in der Erkenntnis der Elektrizität des physiologischen Körpers eingeleitet zu haben. Die ihm zur Aufzeichnung zur Verfügung stehenden Mittel waren nach heutigem Maßstab ziemlich primitiv, da die elektronische Technik zu seiner Zeit noch wenig in medizinische Kreise eingedrungen war; so verwen-

dete er zunächst Saitengalvanometer, später einen Schleifen-Elekrokardiographen für seine Untersuchungen. Er leitete noch vom Schädel als Ganzem ab, wobei die beiden Ableitelektroden über Stirn und Hinterhaupt oder an den Schläfen angelegt wurden.

Den Arbeiten von *Kornmüller*, der nicht vom Schädel als Ganzem, sondern in seinen Tierversuchen am freigelegten Gehirn mittels Wollfäden aus engen umschriebenen Hirnpartien ableitete, ist die wesentliche Erkenntnis zu verdanken, dass die Spannungsproduktion örtlich verschiedener Hirngebiete Unterschiede aufweist, aus deren Erscheinungsmodus Rückschlüsse auf Existenz und Lage vermuteter herdförmig lokalisierter Störungen oder Erkrankungen des menschlichen Gehirns gezogen werden können. Weiterhin führte er im Zusammenhang hiermit die sog. «unipolaren» Ableitungen in die Elektroencephalographie ein, wobei nur eine Elektrode eines Ableitkreises über ein bioelektrisch aktives Hirngebiet gelegt, die andere «indifferente» Elektrode hingegen an einer Stelle des Kopfes, an der keine Potentialschwankungen entstehen, befestigt wird, also auf dem Nasenbein oder der Ohrspitze.

Da die zeitlichen Abläufe der elektrischen Erscheinungen nur durch Registrierung erfasst werden können und die Anwendung photographischer Registrierverfahren zu wirtschaftlich untragbaren Kosten führen musste, baute *Tönnies* in Zusammenarbeit mit *Kornmüller* einen speziell für die Elektroencephalographie zugeschnittenen direktschreibenden Oszillographen, der als Registriersystem einen Tintenschreiber benutzte. Dieser Tintenschreiber wurde von einem hochverstärkenden Niederfrequenzverstärker mit sog. Differenz-Eingang, dem zweiten wesentlichen Merkmal der Apparatur,