



Wissen kompakt

Karl-Fischer-Titration

In Zusammenarbeit mit **Honeywell**

Wissen kompakt

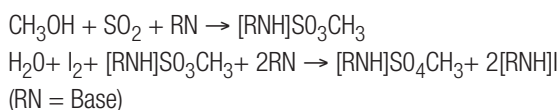
Karl-Fischer-Titration

In Zusammenarbeit mit **Honeywell**

1. Bedeutung

Der Wassergehalt von Stoffen spielt eine wichtige Rolle in vielen chemischen Prozessen, aber auch für Produktverhalten, -stabilität und organoleptische Eigenschaften. Eine verlässliche und praktikable Methode zur Wasserbestimmung hat Karl Fischer im Jahre 1935 publiziert: „Neues Verfahren zur Bestimmung des Wassergehalts in Flüssigkeiten und Feststoffen“ (Fischer, K.: Angewandte Chemie 1935, 48, 394).

Viele Chemiker haben sich in den darauffolgenden Jahrzehnten mit der Reaktion und dem Reagenz beschäftigt, das gemäß Karl Fischer ursprünglich aus Iod, Pyridin, Schwefeldioxid und Methanol bestand. Ein wichtiger Meilenstein in der Geschichte der Karl-Fischer-Titration (auch KF-Titration) sind die Arbeiten von E. Scholz, dem Erfinder der Hydranal-Reagenzien, aus dem Jahre 1979. Seine Forschung und die intensive Zusammenarbeit mit Geräteherstellern revolutionierte die KF-Titration. Durch den Austausch des Pyridins gegen Imidazol gelang es die Pufferbedingungen im Reagenz deutlich zu optimieren. Reaktionsabläufe wurden beschleunigt und die gesamte Performance der Titration und deren Zuverlässigkeit deutlich verbessert. Zusätzlich gelang es Scholz, in Zusammenarbeit mit der Universität Hannover, die Reaktionsabläufe als zweistufige Reaktionsgleichung neu zu postulieren:



Aufgrund ihrer Selektivität und Genauigkeit hat sich die Karl-Fischer-Titration zu einer weltweit anerkannten und wichtigsten Analyseverfahren zur Wasser- und Feuchtebestimmung entwickelt.

2. Grundformen

In der Praxis haben sich drei Grundformen der KF-Titration durchgesetzt:

- Volumetrische Titration mit einem Einkomponenten-Reagenz
- Volumetrische Titration mit einem Zweikomponenten-Reagenz
- Coulometrische Bestimmung

Grundlage für die Wasserbestimmung nach Karl Fischer ist eine Reaktion von Iod mit Wasser in alkoholischer Lösung, bei Anwesenheit von schwefeliger Säure sowie einer Base. Das Iod kann volumetrisch durch eine Burette bzw. einen Titrator genau zudosiert oder coulometrisch direkt in einem Reaktionsgefäß erzeugt werden. Der Unterschied der beiden Methoden besteht demnach hauptsächlich in der Art und Weise, wie das Iod für die Titration dosiert wird.

Die volumetrischen Titrationen werden bevorzugt zur Bestimmung größerer Wassermengen von 1 bis 100 mg benutzt. Die Coulometrie ist eine Mikromethode und besonders bei Wassermengen von 10 µg bis 10 mg geeignet. Bei der Wahl der Methode sollte jedoch nicht ausschließlich der erwartete Wassergehalt der Probe im Vordergrund stehen, sondern auch zusätzlich der Zustand der Probe und entsprechend Möglichkeiten bzw. Einschränkungen des Handlings berücksichtigt werden. Tabelle 1 zeigt weitere Unterschiede zwischen der volumetrischen und coulometrischen Titration.

Im Folgenden werden Teilschritte der Einkomponenten-Titration näher erläutert. Die anderen beiden Formen werden lediglich kurz dargestellt. Viele Hinweise sind jedoch allgemeingültig und können auf diese Methoden übertragen werden.

Eigenschaft	Volumetrie	Coulometrie
Wassergehalt und Probenmenge	Große bis kleine Wassergehalte 100 % bis ca. 0,1 % Messung in mg Wasser Flexible Anpassung der Probenmenge	Sehr kleine bis mittlere Wassergehalte < 10 ppm bis ca. 10 % Messung in µg Wasser Eher kleine Probenmenge
Probentypen	Fest Flüssig	Flüssig Feste Proben mit Ofen Gasförmig
Probenzugabe und Vorbereitung	Feststoffe direkt, Flüssigkeiten mit Spritze direkt Optionen: Probenzerkleinerung mit Homogenisierer Arbeiten mit erhöhter Temperatur Lösungsvermittler	Flüssigkeiten mit Spritze direkt Feste Proben, Öle mit Ofen ausheizen Externe Extraktion Gaseinleitung mit Ofen
Arbeitsweise	Schnell Einfach	Sehr schnell Sehr einfach
Arbeitsbereich	mg Bereich 200 µg bis 50 mg Wasser	µg Bereich 10 µg bis 5 mg Wasser
Richtigkeit	Sehr gut für Wassermengen > 5 mg Wasser (+- 0,5 %, aktuelle Titerstellung erforderlich!)	Sehr gut für kleine Wassermengen > 400 µg Wasser (+- 0,5 %)
Reproduzierbarkeit	> 5 mg Wasser, typischer RSD ca. 1 %	> 400 µg Wasser, typischer RSD ca. 1 %

Tab. 1: Die volumetrische und coulometrische Karl-Fischer-Titration im Vergleich.

2.1. Volumetrische Titration mit einem Einkomponenten-Reagenz

Die für die KF-Titration verwendete Titrierlösung (KF-Composite) unterliegt einer gewissen Eigenzersetzung (max. 5 % pro Jahr entspricht < 0,1 % pro Woche) und dem Einfluss von eindringender Luftfeuchtigkeit. Daher muss das Wasseräquivalent (Titer) dieser Lösung in einem regelmäßigen Intervall (Empfehlung mindestens wöchentlich) bestimmt werden. Das nachfolgend beschriebene Vorgehen eignet sich sowohl für die Titer-Bestimmung, also die Titration bekannter Wassermengen in Form von Standards, als auch für die Titration von Proben mit unbekanntem Wassergehalt. Lediglich die Berechnung der Resultate wird entsprechend angepasst.

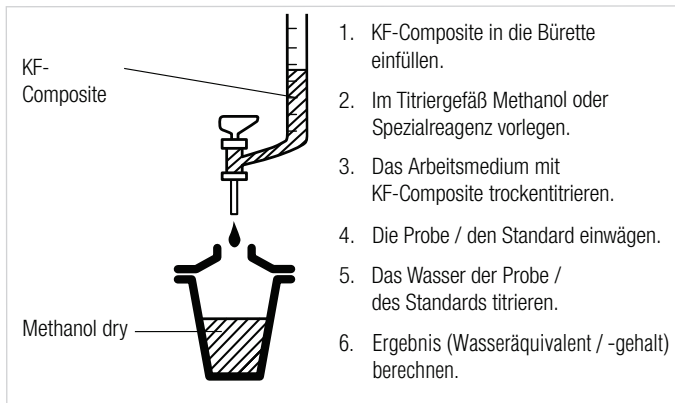


Abb. 1: Ablauf der Titration mit einem Einkomponenten-Reagenz.

2.1.1. Reagenz einfüllen

Zunächst wird das KF-Composite in die Bürette gefüllt. Dazu wird die Originalflasche direkt an die Bürette bzw. die Dosiereinheit angeschlossen. In jedem Fall müssen Bürette, Vorratsgefäß und die dazugehörigen Leitungen trocken sein. Restwasser und eindringende Feuchtigkeit können zu lokalen Veränderungen des Titers führen und so fehlerhafte Resultate verursachen. Durch sorgfältiges Spülen der Schlauchleitungen und der Bürette werden negative Einflüsse vermieden. Durch aufgesetzte Trockenröhrchen wird das Titriersystem gegen Luftfeuchtigkeit geschützt.

2.1.2. Lösungsmittel vorlegen

Im Titriergefäß werden 20 bis 40 ml Methanol dry bzw. ein speziell für die Probe ausgewähltes Lösungsmittelgemisch vorgelegt. Menge und Art richten sich nach der Größe der Titrierzelle und den Löseeigenschaften der zu untersuchenden Probe. Die Zugabe erfolgt in einem geschlossenen System oder die Titrierzelle wird sofort nach der Zugabe des Mediums geschlossen, um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit auf das unvermeidbare Minimum zu reduzieren.

2.1.3. Vortitration

Das im Titriergefäß vorgelegte Lösungsmittel wird mit dem KF-Composite trockentitriert. Diese Vortitration (Konditionierung) ist wichtig: Sie beseitigt nicht nur das im Lösungsmittel vorhandene Wasser, sondern auch die Feuchtigkeit, die in der Zelle, an den Zellwänden und den Elektroden haftet. Die in der Zelle enthaltene Luft wird ebenfalls weitgehend getrocknet. Auf diese Weise wird ein völlig wasserfreies Arbeitsmedium erreicht. Die Vortitration muss sorgfältig ausgeführt werden, da ein einwandfrei austitrierter Endpunkt die Voraussetzung für eine zuverlässige Analyse ist. Sowohl

Restmengen an Feuchtigkeit als auch leicht übertitrierte Vorlagen würden die folgenden Probetitrationen verfälschen. Von den Gerätefirmen vorgegebene Standardeinstellungen der Regelparmameter gewährleisten eine korrekte Endpunktfindung. Eine einwandfrei trockene titrierte Zelle hat einen Nachverbrauch (Drift) von max. 0,01 ml KF-Reagenz pro Minute. Dieses entspricht etwa 50 µg Wasser pro Minute, wenn ein Titriermittel mit einem Titer von 5 verwendet wird. Je kleiner der Titer des gewählten Reagenz, desto sorgfältiger vorbereitet muss das Titriersystem sein.

2.1.4. Probe / Standard einwiegen

Im nächsten Schritt wird die zu untersuchende Probe bzw. der ausgewählte Standard in das trockene Arbeitsmedium eingewogen. Die Zelle wird dazu nur kurz geöffnet und nach dem Einbringen der Probe / Standard sofort wieder geschlossen. Der Zutritt von Luftfeuchtigkeit wird so auf das notwendige Minimum beschränkt. Optimalerweise werden flüssige Proben / Standards durch ein Septum injiziert. Bei der Titration sehr kleiner Wassermengen ist es ratsam den Blindwert einer Zellenöffnung zu bestimmen und bei der Ergebnisberechnung zu berücksichtigen.

2.1.5. Wassergehalt titrieren

Die Titration wird sofort mit der Proben- / Standardzugabe begonnen. Die Dosiergeschwindigkeit wird der absoluten Wassermenge angepasst. Zunächst wird rasch titriert, mit zunehmender Annäherung an den Endpunkt wird die Titrationsgeschwindigkeit verringert. Moderne Titriergeräte passen die Titrationsgeschwindigkeit automatisch der freien Wassermenge an. Um systematische Fehler zu vermeiden wird allgemein mit den gleichen Endpunktparametern gearbeitet wie bei der Vortitration. Der Endpunkt soll ebenso stabil sein wie bei der Vortitration. Ein rückläufiger Endpunkt deutet auf eine unvollständige Entwässerung der Probe oder auf eine störende (Iod-verbrauchende oder Wasser-vortäuschende) Nebenreaktion hin.

2.1.6. Resultat berechnen

Nach dem Erreichen des Endpunktes wird aus dem Verbrauch an KF-Composite das Wasseräquivalent WE (Titer) der Titrierlösung oder der Wassergehalt der Probe errechnet.

A. Wasseräquivalent der Titrierlösung

$$WE = a \cdot e / v$$

WE = Wasseräquivalent (Titer) der Reagenzlösung in mg Wasser / ml

a = Wassergehalt Standard in mg / g

e = Einwaage Standard in g

v = Reagenzverbrauch in ml

B. Wassergehalt der Probe

$$\text{mg Wasser} = v \cdot WE$$

$$\% \text{ Wasser} = \frac{v \cdot WE}{10 \cdot e}$$

v = Reagenzverbrauch in ml

WE = Wasseräquivalent (Titer) der Reagenzlösung in mg Wasser / ml

e = Einwaage in g

Für die statistische Auswertung mehrerer Titrations werden folgende Gleichungen verwendet:

Mittelwert

$$m = \frac{1}{n} \sum x_i$$

Standardabweichung

$$S_{\text{abs}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2}{n-1}}$$

$$S_{\text{rel}} = \frac{100 \cdot S_{\text{abs}}}{m} \%$$

x_i = Werte der einzelnen Analyse

n = Anzahl der Analysen

m = Mittelwert

S = Standardabweichung

2.1.7. Medium erneuern

Nach dem Ende einer Titration sollte die austitrierte Lösung aus der Titrierzelle beseitigt werden. Dies kann manuell erfolgen, die meisten Titriergeräte haben jedoch entsprechende Pumpvorrichtungen. In der Regel wird die Titrierzelle sofort wieder mit frischem Lösungsmittel gefüllt und durch die Vortitration trocken titriert. Die Geräte erlauben eine automatische Konditionierung, d.h. das Lösungsmittel wird dauernd am Äquivalenzpunkt gehalten. Auf diese Weise steht immer eine trockene Titrierzelle und ein vorbereitetes Arbeitsmedium für die nächste Titration zur Verfügung.

Unter idealen Bedingungen (optimale Wasserfreisetzung, Ausschluss von Nebeneffekten) kann eine Mehrfachbestimmung in einer Zellenfüllung durchgeführt werden. Hierzu wird die austitrierte Probe sofort wieder als Arbeitsmedium für die nächste Probe verwendet. Dadurch können frisches Lösungsmittel und die Vortitration eingespart werden. Folgetitrationen setzen jedoch gleichartiges Probenmaterial voraus. Zudem ist darauf zu achten, dass der Methanolanteil im Arbeitsmedium nicht unter 25 % absinkt. Eine Veränderung der Zellenfüllung zu Ungunsten von Methanol kann zur Verschiebung der Endpunkteinstellung (Indikationsstörungen) führen.

2.2. Volumetrische Titration mit einem Zweikomponenten-Reagenz

Das Arbeitsverhalten unter Verwendung von Zweikomponenten-Reagenzien ist den zuvor beschriebenen Detailhinweisen sehr ähnlich. Kleine Unterschiede gibt es lediglich bei der Titerstabilität und der Wahl des Lösungsmittel-Systems.

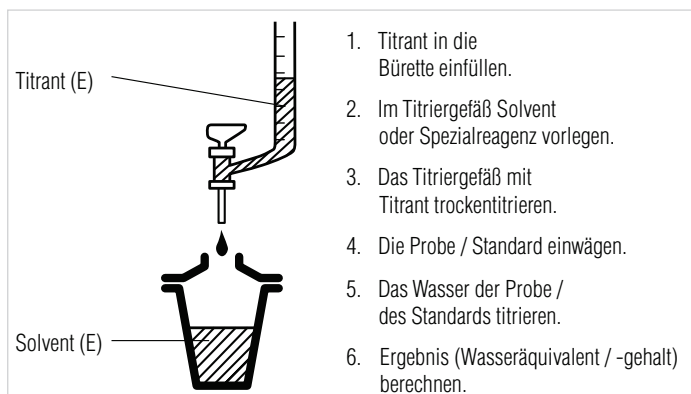


Abb. 2: Ablauf der Titration mit einem Zweikomponenten-Reagenz.

Eine reine alkoholische Iodlösung, wie sie ein Titrant-Reagenz darstellt, ist im direkten Vergleich zu einem Einkomponenten-Reagenz eindeutig stabiler im Titer. Da üblicherweise jedoch eine Titerbestimmung mindestens im Wochenrhythmus empfohlen ist, kommt diese Tatsache lediglich während einer Langzeitlagerung, jedoch nicht in der Routineanwendung, zum Tragen.

Das Zweikomponenten-System bietet zwar auch eine recht große Flexibilität bei der Wahl der Lösungsmittel ist allerdings in einem Punkt dem Einkomponentensystem hinter her. Eine komplett methanolfreie Titration wie z.B. im Fall von Ketonen und Aldehyden als Probenmaterial erforderlich, ist nur mit speziellen K-Medien der Einkomponenten-Titration möglich.

2.3. Coulometrische Bestimmung

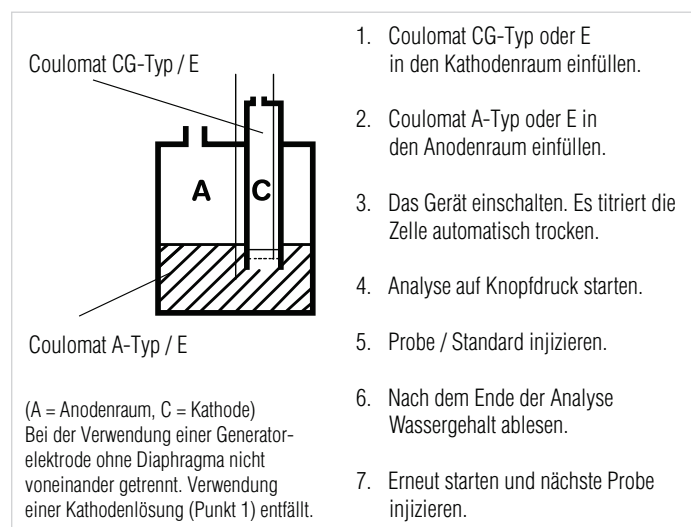


Abb. 3: Ablauf der coulometrischen Titration.

3. Empfehlungen für die Laborpraxis

Um Karl-Fischer-Titrationen erfolgreich durchführen zu können, werden nicht nur die erforderlichen chemischen Grundkenntnisse benötigt, sondern auch praktische Erfahrung. Die praktische Handhabung unterscheidet sich von der normalen volumetrischen Titration in einigen Punkten, vor allem in der Allgegenwart von Umgebungswasser (Luftfeuchtigkeit) in Konkurrenz zum Wasser der Probe, das möglichst fehlerfrei bestimmt werden soll. Oft sind einfache praktische Fehler die Ursache für abweichende Analysenergebnisse. Im Folgenden finden Sie daher Handlungsempfehlungen für den Laboralltag.

3.1. Labor

Die Karl-Fischer-Titration kann in jedem Laboratorium ausgeführt werden. Ein besonderer Raum ist dafür nicht erforderlich. Bei der Verwendung von Hydranal-Reagenzien in analytischen Kleinmengen und ist ein Abzug für das KF-Gerät nicht zwingend erforderlich, da diese Reagenzien in geschlossenen Systemen gehandhabt werden. Die Grundanforderungen an ein chemisches Labor, wie der achtfache Luftaustausch pro Stunde, sollten jedoch erfüllt sein. Die KF-Titration sollte möglichst unter "Normalbedingungen" ausgeführt werden. Höhere Raumtemperaturen sollten vermieden werden, da die organischen Lösungsmittel wie Methanol oder Diethylglykollmonoethylether einen relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben (etwa 0,1 % pro Grad Celsius), wodurch bei starken Temperatur-

schwankungen der Titer verändert wird. Außerdem sollte kein Gerät, das die Luftfeuchtigkeit erhöht (Wasserbäder), direkt neben dem KF-Titriergerät stehen.

3.2. Titriergeräte

Für die Karl-Fischer-Titration werden viele unterschiedliche Titriergeräte verwendet. Einfache Geräte bestehen aus einer Kolbenbürette und einem Indikationssystem. Automatisch arbeitende Geräte führen die Titration selbstständig aus, übernehmen das Gewicht der Probe direkt von der Waage, steuern die Titrationsgeschwindigkeit entsprechend der zu bestimmenden Wassermenge und speichern die Resultate. Einfache Titrieranordnungen ermöglichen die Durchführung von Karl-Fischer-Titrationen mit geringen technischen Mitteln und entsprechend niedrigen Kosten. Dies ist vor allem wichtig, wenn KF-Titrationen nur gelegentlich ausgeführt werden oder wenn die Möglichkeiten der KF-Titration erst erprobt werden sollen.

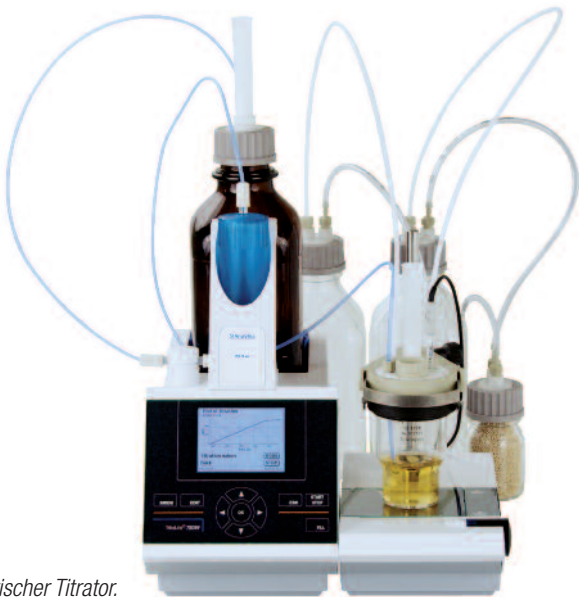


Abb. 4:
Volumetrischer Titrator.

3.3. Titrierzellen

Handelsübliche Titrierzellen für die Volumetrie sind meist Glasgefäße, die mit einem Kunststoffdeckel dicht verschlossen werden. So wird das Eindringen von Luft und atmosphärischer Feuchtigkeit auf ein Minimum verringert. Die Zellen bleiben während der Benutzung stets verschlossen. Nur zum Wechsel der Lösungsmittel oder zum Einbringen der Probe wird ein Stopfen kurz geöffnet. Die Titrierzelle sollte nicht größer als nötig sein, denn großes Totvolumen enthält mehr Feuchtigkeit. Sie sollte über möglichst glatte Oberflächen verfügen, da die Innenflächen mit Methanol benetzt werden. Methanol ist hygroskopisch, kann Wasser speichern und so schleppende Endpunkte verursachen. Flüssigkeitstaschen, die sich in Ecken oder an Dichtungen bilden, wirken sich besonders nachteilig auf die Messungen aus. Alle Ausgleichsöffnungen an den Titriergefäßen sollten durch entsprechende Trockenröhrchen verschlossen und diese regelmäßig gepflegt werden.

3.4. Büretten

Bei allen handelsüblichen volumetrischen Titriergeräten wird das Reagenz automatisch dosiert, bevorzugt durch Kolbenbüretten. Diese sind saugseitig an eine Vorratsflasche angeschlossen. Während der Titration wird das KF-Reagenz aus dem Bürettenzylinder portionsweise in das Titriergefäß ausgestoßen. Die Dosiergeschwindigkeit wird auf den Titrationsablauf und



Abb. 5:
Coulometrischer Titrator.

die zu titrierende Wassermenge abgestimmt. Moderne Titriergeräte steuern die Dosiergeschwindigkeit weitgehend automatisch. Ein in den Schlauchverbindungen stehendes Reagenz verliert über längere Standzeiten (auch über Nacht) an Titer. Büretten und Schlauchsysteme sollten vor Arbeitsbeginn sorgfältig gespült werden.

3.5. Arbeitsmedium

Für die volumetrische KF-Titration wird in der Titrierzelle ein Lösungsmittel oder ein Lösungsmittelgemisch vorgelegt, in dem die Probe gelöst oder suspendiert und dann titriert wird. Es kann auch zusätzliche Substanzen enthalten, z. B. geeignete Säuren oder Basen, die als Puffer dienen. Dieses System wird allgemein als "Medium" oder "Arbeitsmedium" bezeichnet, da es weit mehr als nur ein Lösungsmittel ist. Es muss verschiedene Voraussetzungen erfüllen:

- Die Karl-Fischer-Reaktion muss stöchiometrisch ablaufen.
- Die Probe soll idealerweise gelöst oder mindestens gut suspendiert werden.
- Die Indikation im gewählten Medium muss sichergestellt sein.
- Es dürfen keine Nebenreaktionen verursacht werden.

3.6. pH-Wert

Die Karl-Fischer-Titration verläuft optimal im pH-Bereich von 5-7, die Reaktion läuft dann schnell und stöchiometrisch ab. Bei höherem pH-Wert tritt eine Nebenreaktion ein, die langsam Iod verbraucht und sich durch rückläufige Endpunkte bemerkbar macht. Im stärker sauren Bereich fällt die Reaktionskonstante der KF-Reaktion proportional zum pH-Wert ab und die Titrationen verlaufen langsamer bis gar nicht im stark sauren Bereich.

Zusammenfassung

Die moderne Karl Fischer Titration bietet viele Möglichkeiten, aber auch gewisse Herausforderungen:

- Richtige Wahl der Methode, Volumetrie vs. Coulometrie
- Anpassung der Reagenzien und Medien an die Probenmatrix
- Erkennung und Vermeidung systematischer Fehler

Was auf diesen Seiten nur kurz angerissen ist, wird in der einschlägigen Literatur und in umfangreichen Applikationssammlungen der Reagenzien- und Geräteanbieter im Detail beschrieben und diskutiert.

Ausführliche Informationen finden Sie unter anderen im Hydranal-Praktikum von Honeywell, das Sie unter hydranal@honeywell.com kostenlos anfordern können.