

WASSERBESTIMMUNG NACH KARL FISCHER

EIN SCHNELLES, GENAUES UND ZUVERLÄSSIGES VERFAHREN



Karl Fischer (KF) wurde 1901 in München geboren und studierte von 1918–1927 Chemie in Leipzig. Er fand die nach ihm benannte Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes in Substanzen eher zufällig. Auf der Suche nach einer Methode zur Bestimmung von Wasser in flüssigem Schwefeldioxid erinnerte er sich an die altvertraute Bunsengleichung, bei der Wasser mit Iod und Schwefeldioxid umgesetzt wird. 1935 wurden seine Forschungsergebnisse unter dem Titel „Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern“ in der Zeitschrift *Angewandte Chemie* veröffentlicht.

DER REAKTIONSMECHANISMUS

Da die KF-Titration auf einer chemischen Reaktion mit Wasser beruht, ist sie die einzige Methode, bei der tatsächlich exakt „nur“ der Wassergehalt bestimmt wird. Bei anderen Verfahren, wie den häufig angewandten Trocknungsmethoden, wird der Gewichtsverlust nach Aufheizung der Probe gemessen. Hierbei können jedoch auch andere Substanzen verdampfen, wodurch das Messergebnis verfälscht wird. Bei der Bestimmung des Wassergehaltes in Lebensmitteln treten besonders häufig Probleme auf. Dies liegt insbesondere daran, dass die meisten Lebensmittel sehr komplex zusammengesetzt sind und somit die Wassermoleküle in verschiedenartigen chemischen und physikalischen Bindungsformen vorliegen.

Grundlage für die Bestimmung des Wassergehaltes war die von Bunsen beschriebene Oxidation von Schwefeldioxid durch Iod in Gegenwart von Wasser.



Karl Fischer nutze diese chemische Reaktion zur maßanalytischen Wasserbestimmung, indem er eine Lösung aus Iod und Schwefeldioxid in einem nichtwässrigen Lösungsmittel (Methanol) verwendete. Die bei der Reaktion entstehende Säure wurde durch Zusatz der Base Pyridin neutralisiert. Das toxische und unangenehm riechende Pyridin ist heute weitgehend durch ungefährlichere Basen ersetzt.

Obwohl die KF-Titration eine seit Jahrzehnten etablierte Methode ist, gab es lange Unklarheiten hinsichtlich des Reaktionsmechanismus. Zunächst wurde von Smith, Bryant und Mitchell die Teilnahme von Methanol an der Reaktion festgestellt und die „fehlerhafte“ Stöchiometrie der ursprünglich formulierten Reaktionsgleichung korrigiert. In den 70er-Jahren wurden verschiedene Arbeiten zur Kinetik der KF-Reaktion veröffentlicht, mit dem Ergebnis, dass die Base nicht selbst an der Reaktion beteiligt ist, sondern nur als Puffersubstanz fungiert, um einen definierten pH-Wert einzustellen (zwischen 5 und 7).

Die Hauptreaktion läuft dabei nach folgendem zweistufigen Mechanismus ab:

1. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{RN} \rightarrow [\text{RNH}]\text{SO}_3\text{CH}_3$
2. $[\text{RNH}]\text{SO}_3\text{CH}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{RN} \rightarrow [\text{RNH}]\text{SO}_4\text{CH}_3 + 2 [\text{RNH}]\text{I}$

R = Alkylrest

Die Analyse kann volumetrisch oder coulometrisch erfolgen. Der Titrationsendpunkt gibt sich durch einen Iod-Überschuss zu erkennen, der visuell, photometrisch oder elektrometrisch angezeigt werden kann, wobei der potentiometrischen Endpunktserkennung in der Praxis mit Abstand die größte Bedeutung zukommt.

ANWENDUNG IN DER PRAXIS

Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer gilt als ein schnelles, genaues und zuverlässiges Bestimmungsverfahren, bei der das Ergebnis unabhängig von der Art der Probe, von deren Aggregatzustand bzw. der Anwesenheit flüchtiger Bestandteile ist. Aus diesem Grund hat das Verfahren ein sehr breites Anwendungsspektrum und wird u. a. zur Bestimmung des Wassergehalts im Lebensmittelbereich (u. a. auch in Süßwaren wie Weich- und Hartkaramellen), bei Chemikalien, Medikamenten, Kosmetika sowie Mineralölen eingesetzt.

SÜSSWAREN (2007) Heft 5