

Karl Fischer,

Ernst Eberius, Eugen Scholz, Helga Hoffmann.
De evolutie van een waterbepaling

De naam Fischer komt in de Nederlanden, het voormalige Oostenrijks-Hongaars gebied, Duitsland en Amerika vrij veel voor. Verschillende Fischers zijn wereldberoemd, zeker wanneer ze met Price een speelgoedimperium hebben opgebouwd. Als scheikundige is Emil Fischer (1852 - 1919) goed gekend. Hij poneerde de nog steeds gangbare 'sleutel-slot theorie voor enzymen'. Tussen 1881 - 1941 leefde er een Karl Fischer. Deze was geen scheikundige maar wel de grondlegger van de in Duitsland zeer gekende 'Wandervogel'.



Figuur 1: Een van de vele Fischers die er op de aarde ooit leefde, was een fervent pijpenliefhebber. Als scheikundige werd hij bekend om een waterbepaling. In de vrije tijd verkoos hij een goede borrel. Een man om nader kennis met te maken.

Karl Fischer die beroemd werd onder de scheikundigen met een waterbepaling werd geboren in Pasing, nabij München op 24 maart 1901. Over zijn kindertijd is niets bekend.

De waterbepaling volgens Karl Fischer zou waarschijnlijk nooit KF-titratie genoemd worden, moest zijn vriend Ernst Eberius deze scheikundige-levensgenieter-zijn-bestevriend in 1953 niet uit de vergetelheid gehaald hebben. Al wat geweten is over Karl Fischer komt van Ernst Eberius. Karl Fischer was dertien toen de Eerste Wereldoorlog begon en leefde toen in Leipzig. Op de middelbare school viel hij op door zijn creativiteit. Zo wordt verteld dat hij uit afgedankte granaathulzen van die Grote Oorlog, een microscoop vervaardigde en ook een microtoom in elkaar knutselde. Daarmee werden microscoppreparaten gemaakt; die werden verkocht om het zakgeld aan te vullen. Na de middelbare school studeerde Karl aan het *Institut für Physikalische Chemie* te Leipzig. Hij kreeg onder andere les van Wilhelm Böttger. Böttger was de eerste echte prof analytische chemie van Duitsland. Het gekende en veelvuldig nagebootste *fixanal*[®] was zijn vinding. De jonge chemicus Karl Fischer werd door Böttger opgemerkt en mocht voor hem *fixanal*[®] continu mee analyseren. Op zijn zesentwintigste (1927) trok Karl Fischer naar Berlijn en werd hij medewerker van

Edeleanu-GmbH Berlin, behorende tot de *Deutsche Erdöl-AG*-groep (DEA). Thans is deze firma verbonden met TEXACO. Karl Fischer werd op korte tijd specialist petroleumchemie. Na één jaar verblijf in het centraal Berlijns laboratorium ontwikkelde hij een methode om met zwaveldioxide de aromatische bestanddelen uit *crude* of ruwe aardolie te halen. Het maakte indruk.

Hij mocht over heel de wereld tot op de meest verlaten plekken zijn procédé, sindsdien gekend als *Edeleanu-Prozes* in toepassing brengen voor de DEA-groep. Op de lijst van bezochte landen vinden we Schotland, Sumatra, Birma, Brasilië, USA. Sumatra moet een bijzondere indruk nagelaten hebben. Daar leerde hij de tovertrucs, die niets met scheikunde te maken hadden, maar waarmee hij een gezelschap wonderwel kon vermaken. Daarna werd hij in 1936, nog steeds in dienst van de DEA-groep, chef van het centrale Berlijnse lab. Na de oorlog van 1945 vindt men hem terug in de USA, meer bepaald aan de Maryland-universiteit om heel wat over aardolie te doceren. Na vijf jaar hield hij het voor bekeken en keerde terug naar de Heimat en de DEA-groep om in het laboratorium van Hamburg als baas in de potjes te roeren. Tijdens een vliegtocht sloeg een hartaanval toe. Op 16 april 1958, net 57 jaar oud werd een tweede infarct fataal. Hij stierf kinderloos, maar liet een treurende firma en weduwe achter.

Eberius noemt Karl 'einen ideenreichen und originellen Menschen, der eine Gesellschaft immer gut unterhalten konnte'. Hij bezat een prachtige pijpencollectie vanuit alle windstreken. De kleinste pijp had de grootte van een politiefluitje en de grootste moest per kruiwagen binnengebracht worden. Hij hield van een stevige borrel en hij kon zoals gezegd, na zijn verblijf op Sumatra bijna echt toveren. Helaas zijn deze trucs met hem in het graf verdwenen.

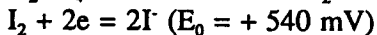
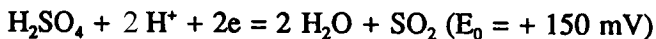
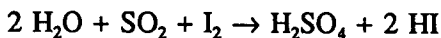
Ook in het beroepsleven kwamen originele trekjes naar voren.

Misschien is het mogelijk dat hij een beetje betweterig overkwam wanneer hij zo maar publiceerde en patenten aanvroeg ook over onderwerpen waarvan verondersteld werd dat hij er niet al te veel van afwist : *Hilfsmittel für Mikroskopie, Entparafinierung von Erdöl, Abtrennung ungesättigter Verbindungen; analytische Untersuchung von Parafin, Konditionierung von Borspülungen, Al-Si-Krackkatalysatoren, Aromatenbestimmung in Weißölen*. Telkens hij zijn Alginat-Imprägnierung van jutezakken zag, begon zijn neus te krullen van pure fierheid. Zijn kortste publikatie maakte hem het meest beroemd : "*Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes in Flüssigkeiten und festen Körpern*" (Angewandte Chemie 1935, slechts drie pagina's lang).

De oorspronkelijke waterbepaling van KF

Deze bepaling had maar zijdelings iets te maken met de petroleum chemie. De Edeleanu raffinaderij had tijdens de crisisjaren van de jaren dertig met corrosieproblemen te kampen. Verschillende opslagtanks waren niet meer waterdicht. In een mengsel van koolwaterstoffen met zwaveldioxide werd water gevonden. Karl Fischer werd verondersteld een methode te vinden om de hoeveelheid water nauwkeurig te bepalen. Eberius vertelt dat Karl Fischer dag en nacht met het probleem bezig was en plots tijdens een zeereis de mogelijke oplossing vond. De sleutel van het probleem kon in de Bunsenreactie liggen. Het zwaveldioxide dat bij de koolwaterstoffen zat kon met

water en jood reageren tot zwavelzuur :



Om de reactie sneller naar rechts te laten verlopen leek het Fischer nodig om een zwakke base toe te voegen, dit was zijn geheim. Zwaveldioxide zat opgelost in de koolwaterstoffen. Door een base toe te voegen, zou het moeten mogelijk zijn om langs een directe titratie met jood het water van het *verdachte goedje van Edeleanu* te bepalen: één equivalent jood reageert als het ware met één equivalent water. Vrij logisch is ook om een titratie die water moet bepalen in watervrij midden uit te voeren.

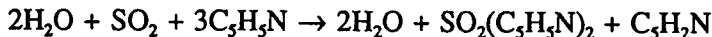
Eenmaal in het lab had Karl Fischer watervrij methanol en de base pyridine het vlotst bij de hand. Als pijproker is het hem vergeven dat zijn reukorgaan daar geen hinder van had, overigens bekend hij later dat het louter toeval was dat er zo snel pyridine gevonden werd !

Waarschijnlijk tot zijn eigen verbazing lukte de titratie.

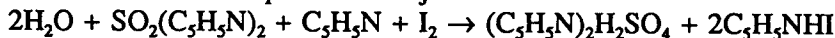
Voor het equivalentiepunt zag de oplossing donkerbruin na het equivalentiepunt helder geel.

Reactie volgens Karl Fischer (1935):

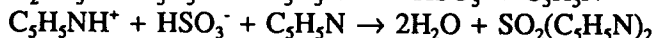
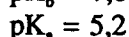
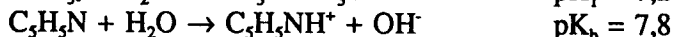
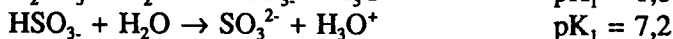
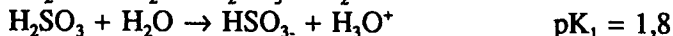
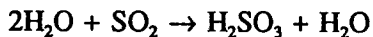
Neutralisatie van zwaveldioxide en water door overmaat base:



Oxidatie van dit reactieproduct met jood

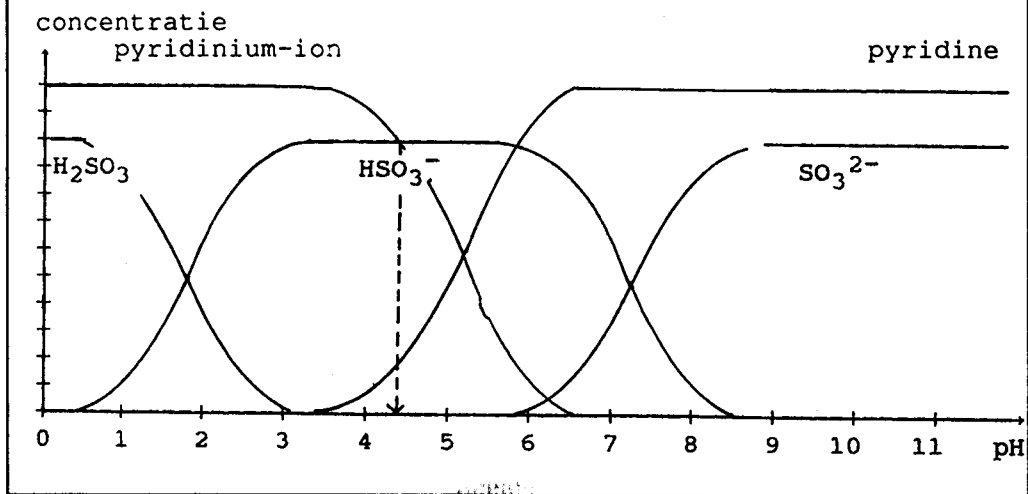


Deze laatste reactie klopt van geen kanten. Collega's van Karl Fischer wezen daar ook op. Gelukkig werd hij door deze kritiek niet tegengehouden, al is het verloop van de eerste reactie ook erg ondoorzichtig zeker in aanwezigheid van 100 % water, zoals op een concentratie-pH-grafiek kan opgemerkt worden.



Bij een willekeurig voorbeeld kan men de concentratie pyridine $0,12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ nemen en de concentratie zwaveldioxide $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

Figuur 2: Concentratie-pH-grafiek van pyridine en zwaveligzuur.



Deze reactie eindigt ongeveer rond pH 4; bij verdere overmaat pyridine kan de pH verder naar 5 evolueren. Zowel op pH 4 als pH 5 is er zeker C₅H₅NH⁺ en HSO₃⁻ aanwezig maar de synthese van het product SO₂(C₅H₅N)₂ lijkt eerder twijfelachtig.

Later werd de reactie in één stap weergegeven, zoals in de cursus van prof. Dr. J. Hoste (okt. 1959) te vinden was :

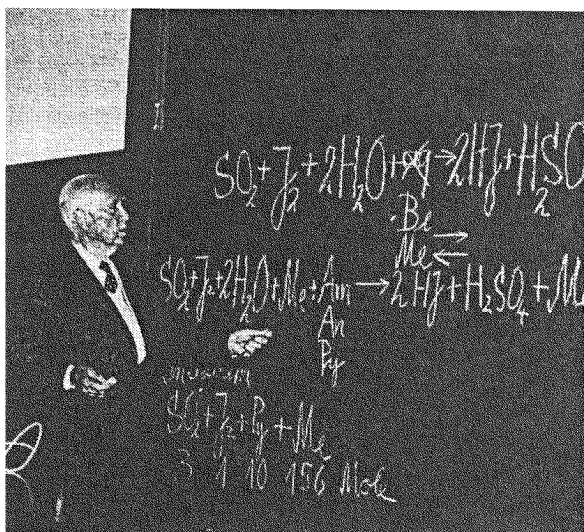


Toch was deze weergave niet overtuigend, want de studenten van J. Hoste moesten deze reactie niet kennen voor het examen. Het was voldoende te weten dat er één mol water met één mol jood reageert.

Eberius

Misschien goed voor de zielerust van Karl Fischer bleef de publikatie van 1935 onopgemerkt tot Ernst Eberius ze in 1953, toen de tijd rijp was, vanuit het stof vandaan haalde. "Eberius, E. *Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung*. (Verlag Chemie, Berlin, 1963)" bleef niet onopgemerkt. Onmiddellijk kwam een stroom waterbepalingen op gang waarbij het enige bezwaar was dat pyridine zo erg stonk en de titervloeistof onstabiel was.

Bij het evolutieschema merken we op dat methanol reeds in 1955 kon vervangen worden door watervrij methylglycol, wat de stabiliteit ten goede kwam.



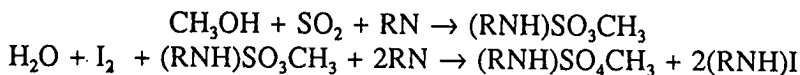
Figuur 3: Ernst Eberius was de beste vriend van Karl Fischer. In 1953 organiseerden de firma's Metrohm en Riedel-de Haën een congres over de Karl Fischer waterbepaling, waarbij Eberius het werk van Karl Fischer kwam uitleggen. Na achtien jaar vergetelheid kwam de KF-waterbepaling vanonder het stof vandaan.

1935	I ₂ SO ₂	pyridine	CH ₃ OH	erg onstabiel
1955	"	"	methylglycol	iets stabiel
1979	"	diethanolamine	"	minder stank
	"	imidazool	"	nog altijd giftig
1986	"	"	diethyleenglycol monomethylether ^R	patent bij Riedel-deHaën

Eugen Scholz

In 1980 werd het pyridine vervangen door imidazool. Dit was een grote stap voorwaarts. Deze stap werd door Eugen Scholz gezet. Op de Achema-beurs-1982 van Frankfurt stond Eugen Scholz zelf als standwerker zijn verbetering aan te prijzen, waarbij de meeste chemici schouderophalend voorbijgingen. Gelukkig hield Eugen Scholz ook vol en wordt de KF-bepaling heden ten dage niet meer met pyridine als base uitgevoerd.

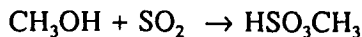
Bij de vervanging van pyridine door imidazool heeft Eugen Scholz de reactie terug in een zuur-base deel en een redoxdeel opgesplitst.



De reactie volgens Eugen Scholz nader bekeken

De zuur-base-reactie wordt in watervrij midden genomen.

Hierbij heeft SO₂ eerst met methanol gereageerd tot HSO₃CH₃

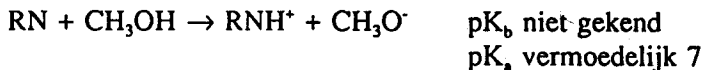


Dit zuur kan in methanol dissociëren met vorming van een methaloniumion, welk vergelijkbaar is met het hydronium-ion H_3O^+



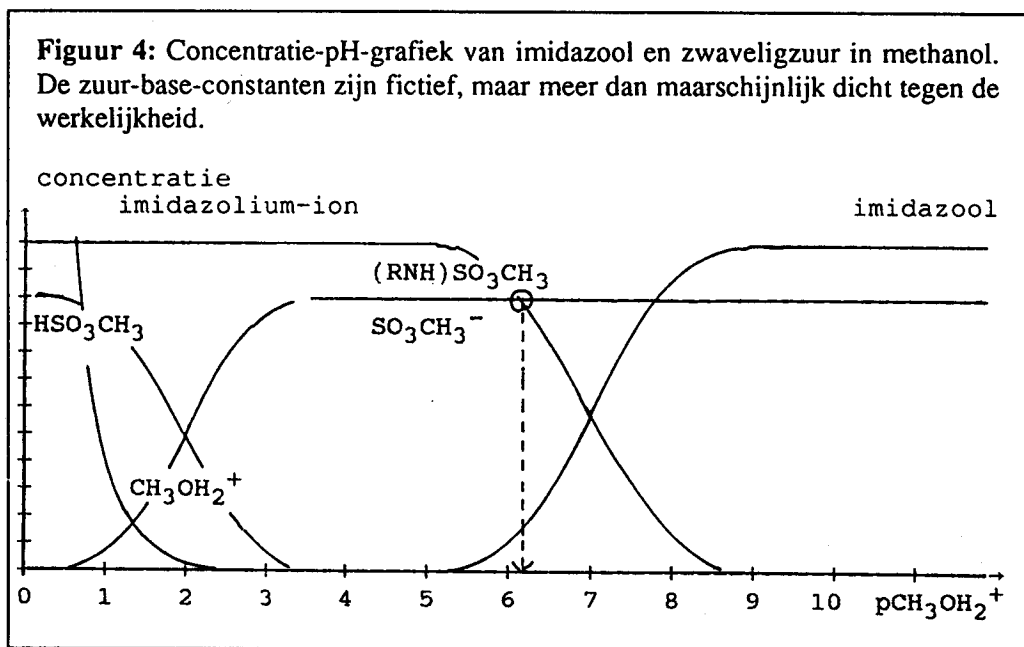
Deze pK_a waarde werd tot nog toe nooit bepaald in methanol, maar de waarde twee lijkt aannemelijk.

De base geeft in methanol een geconjugeerd zuur en methanolaat



Met als base imidazool kan een concentratie-p CH_3OH_2^+ -grafiek (p $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ = \text{pH}$ in methanol) als volgt genomen worden :

conc. imidazool $0,12 \text{ mol.l}^{-1}$ conc. zwaveldioxide $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

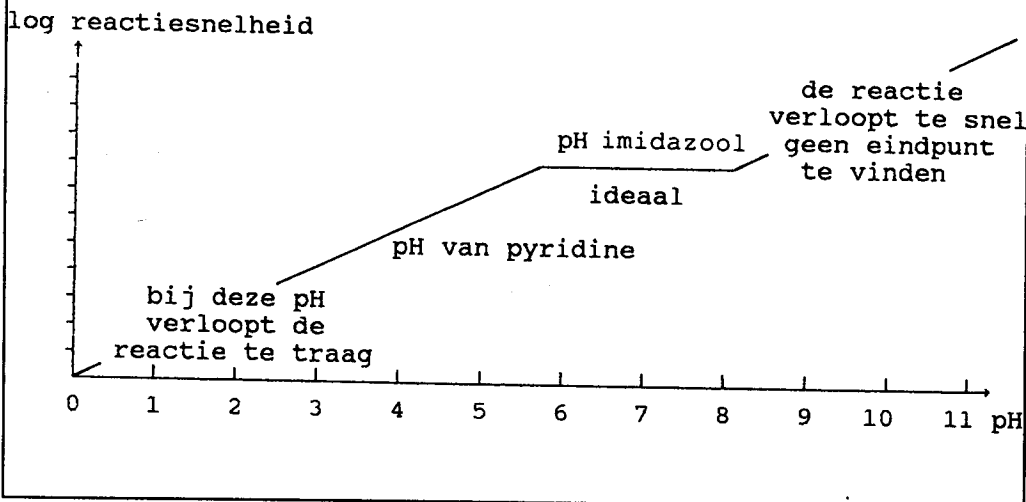


Het redox deel wordt door Eugen Scholz also genomen:



Eugen Scholz heeft de kinetiek van deze laatste redoxreactie ten opzichte van de pH bestudeerd. Hieruit blijkt dat Karl Fischer het zeer goed voor had om en zwakke base toe te voegen bij de reactie van Bunsen, maar dat het nog beter kon.

Figuur 5: Een experimentele grafiek van de reactiesnelheid bij de Bunsen-reactie in water opgetekend door Eugen Scholz. Hieruit kon Eugen Scholz afleiden dat de base imidazool beter was dan pyridine. Gelukkig voor Eugen Scholz zijn de verhoudingen van zuur-base-constanten in methanol ongeveer gelijk aan die in water. Het is immers totaal niet zeker dat de pK_a van imidazool in methanol gelijk mag gesteld worden aan 7.



Bij pyridine met pK_a gelijk aan 5,2 komt de pH net onder een ideale reactiesnelheid. Imidazool met pK_a gelijk aan 7 is beter omdat de gebufferde pH echt in een ideale stabiele reactiesnelheid ligt zegt Eugen Scholz. Eugen Scholz veronderstelt hier dat de zuur-base-constanten in methanol en water gelijk zijn. In elk geval gaat hij er van uit de pK_a van imidazool op een hogere waarde ligt dan die van pyridine.

Bepalingsvormen en praktische gegevens

Bij de huidige waterbepaling volgens KF komen drie basisvormen voor:

- volumetrisch met één component: KF-reagens in de buret, *methanol* + onbekende in het titratievat;
- volumetrisch met twee componenten: KF-reagens A in de buret KF-reagens B + onbekende in het titratievat
- coulometrisch waarbij I_2 vervangen is door I^- .

De eindpuntsbepaling gebeurt heden ten dage telkens amperometrisch. Voor het equivalentiepunt heeft men het irreversibele systeem $H_2O + (RNH)SO_3CH_3 + 2RN$ in het titratievat en vloeit er geen stroom. Na het equivalentiepunt komt het reversibele systeem $I_2 + I^-$ voor en komt er stroom door de amperometer.

Gewoonlijk wordt een amperometrische titratie *dead-stop* titratie genoemd, omdat er meestal eerst wel stroom te meten is en na het equivalentiepunt geen stroom (de

stroom is "dead"). Bij KF-titratie kan men spreken over *dead-titration with living start at stop*.

De volumetrische bepaling met twee componenten is veel sneller omdat er SO₂ in het reactievat zit. De coulometrische bepaling is gevoeliger en meer aan interferenties onderhevig. De coulometer kan zowel met diafragma als zonder diafragma gebruikt worden. De coulometer zonder diafragma werd in 1989 ontwikkeld. Nadere informatie hierover kan gevonden worden in Metrohm Information Report Lab 3/90/vol 19 pagina 3. De Hydranal^R coulomat A en coulomat C moeten regelmatig vervangen worden. In alle gevallen is de kwaliteit van het titratievat zéér belangrijk.

Als laatste snuffje werd een oventje toegevoegd aan het arsenaal om water te bepalen volgens de KF-titratie. Stoffen die nevenreacties vertonen met KF-reagens worden in deze oven verwarmd tot alle water verdampt is. Het water wordt opgevangen en direct bepaald. Met het KF-oventje is men in staat om water te bepalen in vaste stoffen en gassen.

Elke titratie heeft een goede titerstelling nodig.

Bij de KF-titraties heeft men volgende oertiters :

- water 100%
- natriumtartraat met 15,66 % water
- liquid standaard met 5 mg water

Met de tijd verandert de titer. De titer kan nooit stijgen ; kleine stijgingen zijn te wijten aan temperatuursverschillen.

Om reagentia te drogen kan men volgende drogers gebruiken :

- commercieel patentprodukt : zeer goed;
- moleculaire zeef : zeer goed
- silicagel : niet goed
- mengeling van silicagel en moleculaire zeef : niet goed.

De één component reagentia mogen nooit verdund worden, de reagentia met twee componenten wel, maar toch is verdunnen niet aan te raden.

De monstergrootte hangt af van de hoeveelheid water. Volgende getallen zijn richtwaarden :

vochtigheid	monstergrootte
100%	0,0500 g
10%	0,5000 g
1%	5,0000 g
0,0001%	20,0000 g.

Monsters kunnen afgewogen worden met een speciale trechter, met reservoir. Men kan zulke trechter zelf maken met de ampules van Fixanal^R (waarschijnlijk ook met de ampules van Titrisol^R).

Viskeuse monsters moeten opgezogen worden in een spuitje dat tweemaal gewogen wordt.

De voordelen van de KF-waterbepaling zijn :

- bepaling mogelijk van ppm tot 100 %
- korte bepalingstijd (5 minuutjes)
- alle water wordt bepaald, zowel gebonden als vrij
- eenvoudige monsterpreparatie
- automatisatie is mogelijk door aansluiting *on line*; ook kunnen balans en printer mee aangekoppeld worden (*LIMS*).

Er mag absoluut geen lucht in het titratievat komen. Eén liter lucht bevat bij 23°C en relatieve vochtigheid 60 % 12 mg water. Dit zal altijd een zogenaamde 'drift' geven. Hiermede moet rekening gehouden worden. Men gebruikt hiervoor het principe van de pulse coulometrie.

Bij titraties met temperatuursverhoging moet men experimenteel tewerk gaan. Let goed op de helling van de eindtitratiecurve.

Het *Hydranal^R Manual Eugen Scholz Reagents for Karl Fischer Titration van Riedel-de Haën* bevat in hoofdstuk 14.2 een literatuurlijst met vele mogelijke bepalingen, al is het niet uitgesloten dat de bepaling die jij zoekt er niet in voorkomt.

Helga Hoffmann - Specifieke problemen

De oplossingen voor deze specifieke problemen werden genoteerd op de KF-dag die georganiseerd werd door de vroegere firma Pleuger op 24 maart 92. De belangrijkste vertegenwoordigster op deze dag is Helga Hoffmann van de firma Riedel-de Haën, waarvan de verkoop thans gebeurt door Hoechst AG. Zij begint met de aandacht te trekken door de uitspraak '*the daughter is elder than the mother*'. Voor wie het wil begrijpen : de firma Riedel-de Haën heeft meer dan 160 jaar ervaring in chemie en werd opgekocht door de firma Hoechst, die van veel recentere datum is. De dochter is dus ouder dan de moeder, maar heeft de steen der wijzen gevonden om er eeuwig jong uit te zien.

Overigens is te vermoeden dat Helga Hoffmann, met blonde haren en doordringende blauwe ogen deze steen ook heeft gevonden. Voor volgende problemen heeft zij een oplossing gevonden.

Water in alcoholen.

Er moet steeds methanol aan de onbekende in het reactievat toegevoegd worden. In feite kan elke alcohol die methanol vervangen maar dan moet men de eindpuntstroom aanpassen.

Water in gehalogeneerde koolwaterstoffen.

Opgepast voor de vrije halogeniden ! deze kunnen met jood reageren; maak een goede monstervoorbereiding; soms is het nuttig om chloroform toe te voegen.

Water in ethers.

Er doet zich geen enkel specifiek probleem voor.

Water in oxiden, hydroxiden carbonaten.

De reactie kan soms zéér snel verlopen.

Water in carbonzuren.

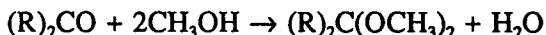
Soms is een coulometrische titratie niet mogelijk; men moet ook extra buffer toevoegen om de ideale pH te behouden.

Water in organische stikstofverbinding

De meeste stikstofverbindingen hebben hoge pH; voeg dus salicylzuur toe om de ideale pH te bekomen; soms komen er nevenreacties voor.

Water in aldehyden en ketonen.

Er komen nevenreacties voor.



Water in fenolen.

De pH is belangrijk; onder pH 6 zullen sommige fenolen oxideren.

Water in mercaptanen.

Deze worden door jood geoxideerd. Overige trucjes om de bepaling te verbeteren:

- voeg formamide toe (opgepast bij zwangerschap !)
- laat de temperatuur stijgen
- bij echt hopeloze gevallen : laat alles koken
- soms is het nodig om te koelen, zoals bij peroxiden
- wanneer er nevenreacties voorkomen dan moet men de KF-oven gebruiken; de temperatuur hiervan moet experimenteel bepaald worden.

Waarde van de KF-waterbepaling

Sinds 1983 heeft de KF-waterbepaling een exponentiële groei gekend. Dit gebeurde enerzijds dank zij het feit dat de autotitrator en een niet misselijk makend reagens, imidazool, de moeilijke manuele titratie en het stinkende pyridine vervangen heeft, anderzijds dank zij het uithoudingsvermogen van onderzoekers zoals Eugen Solz en Helga Hoffmann. Tegelijkertijd werd het voor heel wat controle-lab's duidelijk dat de waterbepalingstijd als eenvoudige routinehandeling sterk kan ingekort worden door deze titratie. De alternatieve methode met benzeendestillatie of drogen en wegen tot constant gewicht zijn immers giftig ofwel tijdrovend. Tot nog toe werden alle waterbepalingen met gunstig gevolg uitgevoerd, behalve deze van cement en natuurlijke mineralen. Aan de onderzoeker om ook hier een oplossing te vinden.

W. Mertens
KIHA
Hoboken