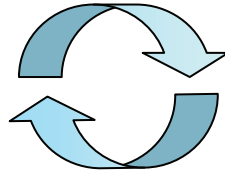


Wasserbestimmung durch voltametrische Karl-Fischer-Titration

Betrieb

Ausbildungsrahmenplan WQ 8

[Instrumentelle Analytik](#)



Berufsschule

Rahmenlehrplan Lernfeld 13

[Gehaltskontrollen und
Qualitätsprüfungen durchführen](#)

1. Aufgabe

Der Wassergehalt einer unbekanntem Lösung ist durch Karl-Fischer-Titration mit voltametrischer Endpunktbestimmung zu ermitteln.

2. Grundlagen

Die Karl-Fischer-Titration ist ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Wassergehalts von Flüssigkeiten, Gasen und festen Körpern. Im Gegensatz zu anderen Methoden, wie z.B. Bestimmung des Trocknungsverlustes, beruht die Karl Fischer Titration auf einer chemischen Reaktion mit Wasser, weshalb hier ausschließlich Wasser bestimmt wird. Kennzeichnend für die Bedeutung der Karl - Fischer - Titration ist die Aufnahme in die wichtigsten Arzneimittelbücher, SOP's (Standard Operation Procedures) sowie ISO-, ASTM (American Standard Method)- und DIN (Deutsche Industrie Norm)- Normen.

Die Karl Fischer-Reaktion verläuft in zwei Schritten

- (1) Bildung des Salzes der ethylschwefligen Säure



- (2) Oxidation der ethylschwefligen Säure durch Iod in Gegenwart von Wasser



Am Endpunkt der Titration ist kein Wasser mehr im System vorhanden und I_2 liegt im Überschuss vor. Mit dem Vorhandensein des Redoxpaar I^-/I_2 besteht die Möglichkeit, den Endpunkt der Titration voltametrisch zu bestimmen. Zur voltametrischen Bestimmung wird bei einer Platin-Doppeldrahtelektrode ein konstanter Polarisationsstrom von 25 μA angelegt.

Für das entstehende Redoxpaar I^-/I_2 ist eine hohe Zersetzungsspannung notwendig, um den Stromfluss zu erhalten. Am Endpunkt der Titration tritt ein abrupter Spannungsabfall auf.

Die vorliegende vorliegende Bestimmung wird mit einem Zweikomponenten-Reagenz durchgeführt.

- Die erste Komponente ist HYDRANAL-Solvent, das Wasserreagenz, welches sich bei der Titration im Titriergefäß befindet und als Lösemittel dient. Solvent besteht in der Hauptsache aus Schwefeldioxid in Ethanol sowie einem geruchlosen Amin.
- Die zweite Komponente ist HYDRANAL-Titrant 5, das Wasserreagenz, welches sich in der Bürette des Dosimaten befindet. Der Titrant ist eine ethanolische Jodlösung mit einem exakt eingestellten Titer von $5.00 \pm 0,02 \text{ mg H}_2\text{O} / \text{mL}$.

Da Luftfeuchtigkeit den Titer beider Lösungen verändert, ist verständlich, dass beide Lösungen stets verschlossen aufbewahrt werden müssen.

3. Durchführung

3.1. Geräte und Reagenzien

- METROHM-Multi-Dosimat 655 mit Wechselaufsatz Hydranal-Solvent
- METROHM-Multi-Dosimat 655 mit Wechselaufsatz Hydranal- Titrant 5
- METROHM Titrierstand 703 mit Pumpe
- METROHM-KARL-FISCHER-AUTOMAT 633
- METHROM Platindoppeldrahtelektrode 6.0338.000
- verschiedene Spritzen bzw. Eppendorf Pipette
- Umlaufthermostat

- HYDRANAL-Titrant 5 (Sicherheitshinweise: R11-23/25, S16-24/25-44)
- HYDRANAL-Solvent (Sicherheitshinweise: R11-23/25, S16-24-44)
- Wasser oder HYDRANAL-Eichstandard 5,00 zur Bestimmung des Karl-Fischer-Faktors (HYDRANAL-Eichstandard 5,00 für die Titereinstellung von Karl-Fischer-Reagenzien, $1 \text{ mL} = 5,00 \pm 0,02 \text{ mg H}_2\text{O}$ bei 20°C ; Sicherheitshinweise: R10 -20/22; S24/25)
- n-Propanol p.a.

3.2. Vorbereitung der Versuchsanordnung und Arbeitsanweisung für die Titration

Das Titrationsgefäß wird mit der angeschlossenen Platin-Doppeldrahtelektrode und einem Rührgerät beschickt. Die weiteren Deckelöffnungen werden mit Verschlussstopfen (mit Septum), Trockenrohr (mit Molekularsieb gefüllt), Bürettenspitze, Solvent-Vorlage-Leitung und Absaugleitung versehen. Das Titriergefäß wird an den Umlaufthermostaten angeschlossen.

Über den entsprechenden Dosimaten wird soviel HYDRANAL-Solvent in das Titriergefäß dosiert, bis die Drähte der Elektrode in die Flüssigkeit eintauchen. Jetzt wird mit HYDRANAL - Tritrant bis zum konstanten Endpunkt titriert. Die Titration erfolgt bei folgenden Geräteeinstellungen:

- Multi-Dosimaten MODE 1 "on"
- Magnetrührer: auf „2-3“; Stellung „I“
- Karl-Fischer-Automat: "on"; td auf „2“; td stop auf "x 1 s".

Nach Betätigung des Hebels "start" läuft die KF -Titration automatisch ab. Sie ist beendet, wenn der Endpunkt mindestens 2 Sekunden erreicht ist, der rote Zeiger des Anzeigegerätes auf "EP" zeigt und die rote Kontrolllampe am Schalter "stop-start" aufleuchtet.

Entsorgung: Wenn das Titrationsgerät zu 2/3 gefüllt ist, wird mit dem Pump-Unit über die Absaugleitung in das Vorratsgefäß entleert. Dadurch wird eine völlig abgeschlossene und umweltfreundliche Entsorgung gewährleistet. Das Vorratsgefäß wird später in dem Behälter "Altlösemittel" (halogenhaltig) entsorgt und ins Reststoffzentrum gebracht.

3.3. Bestimmung des KF- Faktors

Entweder erfolgt die Bestimmung des Karl-Fischer-Faktor (a) durch direkte Zugabe von Wasser oder (b) mit dem HYDRANAL-Eichstandard, einer Mischung organischer Lösemittel, in der eine definierte Menge Wasser enthalten ist.

- a) Bei der Bestimmung des Faktors mit Wasser wird mit einer Injektionsspritze (mit Kanüle) Wasser schnell über den gezogenen Verschlussstopfen zugegeben. Die Masse an zugegebenem Wasser wird durch das Wägen der Spritze auf der Analysenwaage vor und nach der Wasserzugabe ermittelt. Die zugegebene Masse Wasser soll zwischen ca. 10 und 20 mg liegen. Das vorgelegte Wasser wird nun wie oben beschrieben automatisch titriert.
- b) Zur Bestimmung des KF-Faktors mit dem HYDRANAL-Eichstandard werden mit einer Eppendorf-Pipette jeweils 3,0 mL (=3 Hübe) HYDRANAL-Eichstandard $5,00 \pm 0,02$ mg H₂O schnell über den gezogenen Verschlussstopfen in das Titriergefäß pipettiert und das System wieder verschlossen. Das vorgelegte Wasser wird nun wie oben beschrieben automatisch titriert.

Der KF-Faktor ist in beiden Fällen durch Mehrfachbestimmung (am besten 3-fach Bestimmung) zu ermitteln. Als Ergebnis gibt er an, wie viel mg H₂O pro mL Titrant erfasst werden.

3.4. Bestimmung des Wassergehalts in einer unbekanntem Lösung

Zur Ermittlung dieses Ergebnisses sind zwei Arbeitsgänge notwendig.

- Zunächst wird der Wassergehalt des verwendeten Lösemittels n-Propanol in Portionen von je ca. 3 –4 g bestimmt. (Anmerkung: bei größeren n-Propanol-Mengen funktioniert die automatische Endpunktsfindung nicht mehr zuverlässig).
Die Masse Wasser in n-Propanol wird in mg H₂O/g n-Propanol ermittelt.
- Danach wird die in Messkolben erhaltene Probe mit n-Propanol aufgefüllt und gemischt. Es werden Portionen von je 3 – 5 g analysiert.
Die Masse Wasser in der Probe wird in mg H₂O/g Probe ermittelt.

Bei beiden Bestimmungen/Arbeitsgängen gilt folgende Vorgehensweise:

- In geeigneten Einwegspritzen wird die Probe aufgezogen und durch Mehrfachbestimmung der angegebenen Portionen (durch Differenzwägung auf 0,001 g genau ermittelt) der Wassergehalt bestimmt.
- Die Einführung der Probe erfolgt immer so, dass die Kanüle der Spritze durch das Septum des Verschlussstopfens geführt und dann das gewünschte Volumen injiziert wird.
- Das vorgelegte Wasser wird nun ebenfalls wie oben beschrieben automatisch titriert.
(Die Dichte beider Lösungen beträgt ρ (Stoff) = 0,804 g·mL⁻¹)

Als Ergebnis ist die Masse des zugegebenen Wassers m (H₂O) im Messkolben anzugeben.