

Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Titration

Literatur

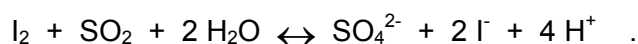
- [1] G.Rücker, M.Neugebauer, G.G.Willems "Instrum. pharm. Analytik"
Wiss. Verlagsges. m.b.H., Stuttgart 1992
- [2] DAB 9 Kommentar, Band 1, S.168-170, Wiss.Verlagsges. Stuttgart 1986
- [3] K.Fischer Angew. Chemie 48,394 (1935)
- [4] E.Scholz "Karl-Fischer-Titration" Springer-Verlag, Berlin 1984

Ziel des Versuches

Bestimmung des Wassergehaltes in organischen Lösungsmitteln, ätherischen Ölen, Salben und anderen organischen Substanzen durch Karl-Fischer-Titration mit biamperometrischer Endpunktbestimmung.

Methodisches

Die Grundlage der Wasserbestimmung nach Karl Fischer [3] ist die Beobachtung, daß Iod und Schwefeldioxid nur in Gegenwart von Wasser zu Iodid und Sulfat reagieren ("Bunsen-Reaktion"):

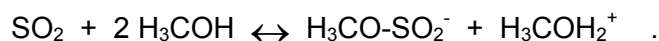


Das Wasser entstammt dabei der zu untersuchenden Substanz, die in wasserfreiem Methanol gelöst wird.

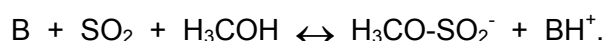
Eine wesentliche Voraussetzung für einen quantitativen Umsatz ist, dass die hierbei entstehenden Protonen von einer geeigneten Base abgefangen werden und nicht frei auftreten. Zur praktischen Durchführung der Umsetzung wird außerdem ein Lösungsmittel benötigt, das SO_2 in ausreichender Menge löst, dessen Dampfdruck jedoch gering hält. Das früher häufig verwendete Pyridin erfüllte beide Funktionen, ist wegen seiner Toxizität und der Geruchsbelästigung in modernen Karl-Fischer-Reagenzien aber durch andere Stoffe (z.B. Amine oder Salze organischer Säuren wie Salicylate oder Dichloracetat) ersetzt worden [4]. Die für pyridinhaltige Reagenzien typische schleppende Gleichgewichtseinstellung wird bei modernen, pyridinfreien Reagenzien vermieden.

Der Reaktionsmechanismus der Karl-Fischer-Titration, in dem das Lösungsmittel Methanol als wesentlicher Reaktionspartner auftritt, kann wie folgt beschrieben werden:

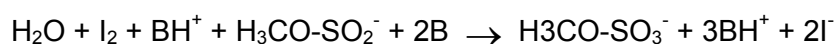
In einem vorgelagerten Gleichgewicht bildet sich aus SO_2 und Methanol das Monomethylsulfit-Ion:



Das Gleichgewicht wird durch eine geeignete Base B (Pyridin, Diethylamin, Salicylat) nach rechts verschoben:



Bei der Titration reagieren SO_2 , I_2 und H_2O im Molverhältnis 1:1:1 nach der Gesamtgleichung:



Der Endpunkt der Titration kann sowohl durch die Farbänderung (Auftreten von freiem I_2 , deshalb gelb-brauner "Mahagoni"-Farbton) als auch biamperometrisch durch Beobachtung des steilen Stromanstiegs zwischen zwei polarisierbaren Elektroden (Platin-Doppelelektrode) erfasst werden. Die biamperometrische Bestimmung beruht auf der Tatsache, dass erst nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes kathodisch reduzierbare (I_2) und anodisch oxidierbare Species (I^-) auftreten. Erst in diesem Falle können Elektronen die Kathode verlassen (Reduktion von I_2) und an der Anode aus der Lösung in die Pt-Elektrode übergehen (Oxidation von I^-). Vor dem Äquivalenzpunkt liegen nur I^- Ionen vor, so dass kein Gesamtstrom zwischen den beiden Pt-Elektroden fließen kann (Dead-stop-Indikation).

Bei der praktischen Durchführung der Karl-Fischer-Titration ist zu beachten, dass alle Reagenzien vor Luftfeuchtigkeit zu schützen sind.

Das Karl-Fischer-Reagenz wird unter sorgfältigem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit in eine automatische Kolbenbürette gefüllt. Die Titration wird in einem geschlossenen Titriergefäß durchgeführt, in das jeweils durch Stopfen die Bürettenspitze und die beiden Pt-Elektroden geführt werden. Die Substanz wird durch eine Öffnung eingefüllt, die mit einem Schliffstopfen mit Gasaustrittsrohr (gefüllt mit Trocknungsmittel gegen rückströmende Luftfeuchte) verschlossen wird.

Die Titration erfolgt in zwei Schritten:

1. Etwa 15 ml wasserfreies Methanol werden in den Titrationskolben gegeben und das Karl-Fischer-Reagenz bis zum biamperometrisch ermittelten Endpunkt zugesetzt. Bei dieser "Vortitration" werden Lösungsmittel und Titriergefäß vorgetrocknet.
2. Die vorgeschriebene Menge Substanz (sie sollte maximal 100 mg H_2O enthalten) wird schnell hinzugefügt, 1 min lang gerührt und erneut mit dem Karl-Fischer-Reagenz bis zum Endpunkt titriert.

Handelsübliche Karl-Fischer-Reagenzien werden in zwei Varianten angeboten:

a) Zweikomponenten-Reagenz

Lsg. A (Solvent) ist eine methanolische Lösung von Schwefeldioxid und einem geruchlosen Amin. Die Lösung ist vorgetrocknet und enthält typisch 0.005% Wasser.

Lsg. B (Titrant) ist eine methanolische Iodlösung mit einem fest eingestellten Titer, der auch bei langer Lagerung unverändert bleibt (typischer Titer (5.00 0.02) mg Wasser/ml)

b.)Einkomponenten-Reagenz

Iod, Schwefeldioxid und ein geruchloses, ungiftiges Amin sind in Methylglykol gelöst. Der eingestellte Titer (typisch 2mg H_2O /ml Reagenz) fällt bei längerer Lagerung langsam ab (etwa 0.05%/Tag) und muss deshalb vor der Verwendung durch eine Eichmessung bestimmt werden (z.B. mit Methanol mit bekanntem Wassergehalt).

Im vorliegenden Versuch wird die Einkomponenten-Lösung verwendet.

Die Titration erfolgt mit Hilfe einer automatischen Kolbenbürette mit speziell angefertigtem Titriergefäß nach der Dead-stop-Indikation.

Aufgaben

1. Kalibrierung des Karl-Fischer-Titrators mit Hilfe einer Mischung, die einen definierten Wassergehalt aufweist (Check-Solution). Berechnung des Titralfaktors (Titer der K-F-Lösung)
2. Quantitative Bestimmung des unbekanntes Wassergehaltes unterschiedlicher Substanzen. Diese werden vom Assistenten ausgegeben.
Siehe auch die Arbeitsplatzanweisung.