



Fachbereich II Mathematik - Physik – Chemie

Kurzarbeitsanweisung für den Karl Fischer Titrator Mettler Toledo DL 38

Laborbetreuung: Prof. Dr. Hungerbühler (Laborleiter), M. Sc. Enrico Leo

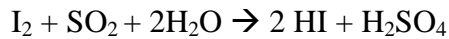
Erstellt: Berlin, den 28.05.2013

Inhaltsverzeichnis

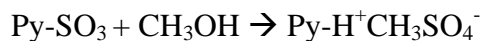
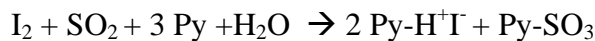
1	Karl-Fischer Titration (Bestimmung von Wasser).....	1
1.1	Bivoltamerische Indikation.....	3
2	Aufbau des Karl-Fischer Titrators (DL38).....	4
3	Inbetriebnahme der Karl-Fischer-Titration.....	6
3.1	Füllen der Messzelle.....	6
3.2	Entleeren der Messzelle	6
4	Bestimmung des Titerfaktors (der Konzentration) der Titrierlösung	6
5	Messung einer Probe	8
6	Aufrufen von Probandaten	11

1 Karl-Fischer Titration (Bestimmung von Wasser)

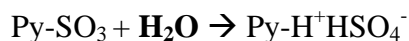
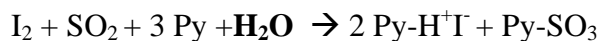
Die Bestimmung des Wassergehaltes basiert auf der von R. W. Bunsen beschriebenen Reaktion



Karl-Fischer fand, dass diese Reaktion in einem nicht-wässrigen System mit einem Überschuss an Schwefeldioxid sich zur Wasserbestimmung eignet. Methanol erwies sich als geeignetes Lösemittel. Um das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben, mussten die entstehenden Säuren (HI und H₂SO₄) neutralisiert werden. Karl-Fischer verwendete dazu Pyridin. Smith, Bryanz und Mitchell formulierten eine in zwei Stufen ablaufende Reaktion:



Methanol dient danach nicht nur als Lösemittel, sondern ist auch direkt an der Reaktion beteiligt. In alkoholischer Lösung erfolgt die Umsetzung zwischen Jod und Wasser im stöchiometrischen Verhältnis 1:2



Weitere Untersuchungen der Karl-Fischer-Reaktion von E. Barenrecht und J. C. Verhoff zeigten, dass

Pyridin nicht direkt an der Reaktion beteiligt ist, das heißt, nur als Puffersubstanz dient und deshalb durch andere Basen ersetzt werden kann,

die Geschwindigkeit der Karl-Fischer-Reaktion vom pH-Wert des Mediums abhängt, siehe Abbildung:

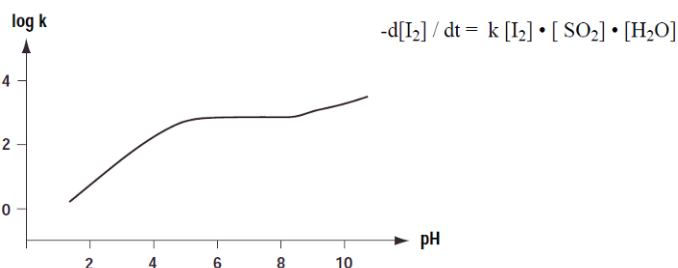


Abb. 1 Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Karl-Fischer-Titration vom pH-Wert

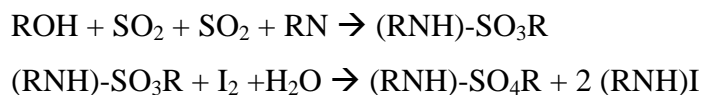
Eine Erklärung für die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist, dass nicht nur das Schwefeldioxid selbst durch Jod unter Mitwirkung des Wassers oxidiert, sondern das Methylsulfon, das aus Schwefeldioxid und Methanol entsteht:



Je höher der pH-Wert der Lösung, desto mehr Methylsulfon wird durch das Abfangen der Protonen gebildet und desto schneller ist die Karl-Fischer-Titration.

Im Bereich von pH 5,5 – 8 liegt das gesamte Schwefeldioxid als Methylsulfon vor: Die Reaktionsgeschwindigkeit hat ihren Maximalwert erreicht. Bedingt durch Nebenwirkungen zwischen Jod und Hydroxid- bzw. Methylationen, nimmt sie bei pH-Werten über 8,5 wieder zu; dies hat bei Titrationen einen schleppenden Endpunkt und Mehrverbrauch an Jod zur Folge.

E. Scholz entwickelte 1984 das pyridinfreie Karl-Fischer-Reagenz mit Imidazol als Base. Dieses Reagenz ersetzte nicht nur das giftige und schlecht riechende Pyridin, sondern ermöglichte auch eine schnellere und genauere Titration, da Imidazol in einem günstigeren pH-Bereich puffert als Pyridin. Die Untersuchungen von E. Scholz zeigten, dass Methanol durch andere Alkohole ersetzt werden kann, z.B. Ethanol, 2-Propanol, oder Methoxyethanol, die die Titerstabilität des Reagenzes verbessert. Aufgrund dieser Erkenntnis ergab sich folgende Reaktionsgleichung



E. Scholz wies auch das basische Methylsulfon in Methanol/SO₂/I₂-Lösungen durch Titration nach. 1988 wies A. Seubert das Methylsulfon in KF-Lösungen mit IR-Spektroskopie nach und isolierte und identifizierte das Folgeprodukt Methylsulfat der KF-Reaktion

Neueste Untersuchungen vermuten, dass nicht I₂ oder RN I₂ die oxidierenden Moleküle sind, sondern dass in polaren Lösemitteln das I₂ teilweise zu I⁻ und RNI⁺ disproportioniert und das RNI dann reagiert

1.1 Bivoltametrische Indikation

Bei der Karl-Fischer-Titration wird eine bivoltametrische Indikation verwendet. Dabei wird an eine Doppelplatinstiftelektrode ein kleiner konstanter Strom angelegt, der Polarisationsstrom „I_{pol}“

- 1) Solange das zugegebene Jod mit dem Wasser reagiert, ist kein freies Jod in der Titrierlösung vorhanden. Eine hohe Spannung ist erforderlich, um den vorgegebenen Polarisationsstrom an der Elektrode aufrecht zu halten.

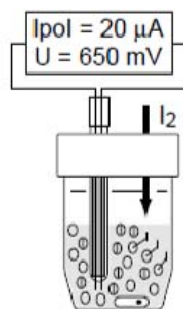


Abb. 2 Karl-Fischer-Reaktion vor dem Äquivalenzpunkt

- 2) Sobald alles Wasser mit Jod reagiert hat, ist freies Jod in der Titrierlösung vorhanden. Dieses freie Jod bewirkt eine Ionenleitung; um den Polarisationsstrom konstant zu halten, wird die Spannung reduziert. Dieser Spannungsabfall unter einen bestimmten Wert wird als Indikation für das Ende der Titration verwendet.

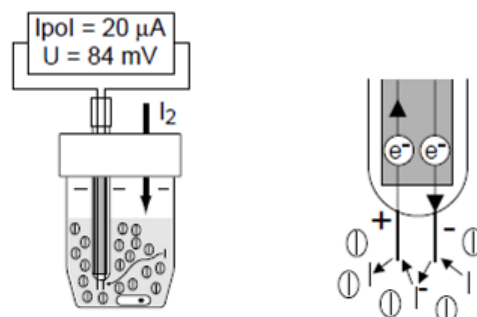
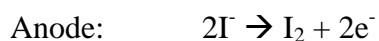


Abb. 3 Karl-Fischer-Reaktion nach dem Äquivalenzpunkt

2 Aufbau des Karl-Fischer Titrators (DL38)

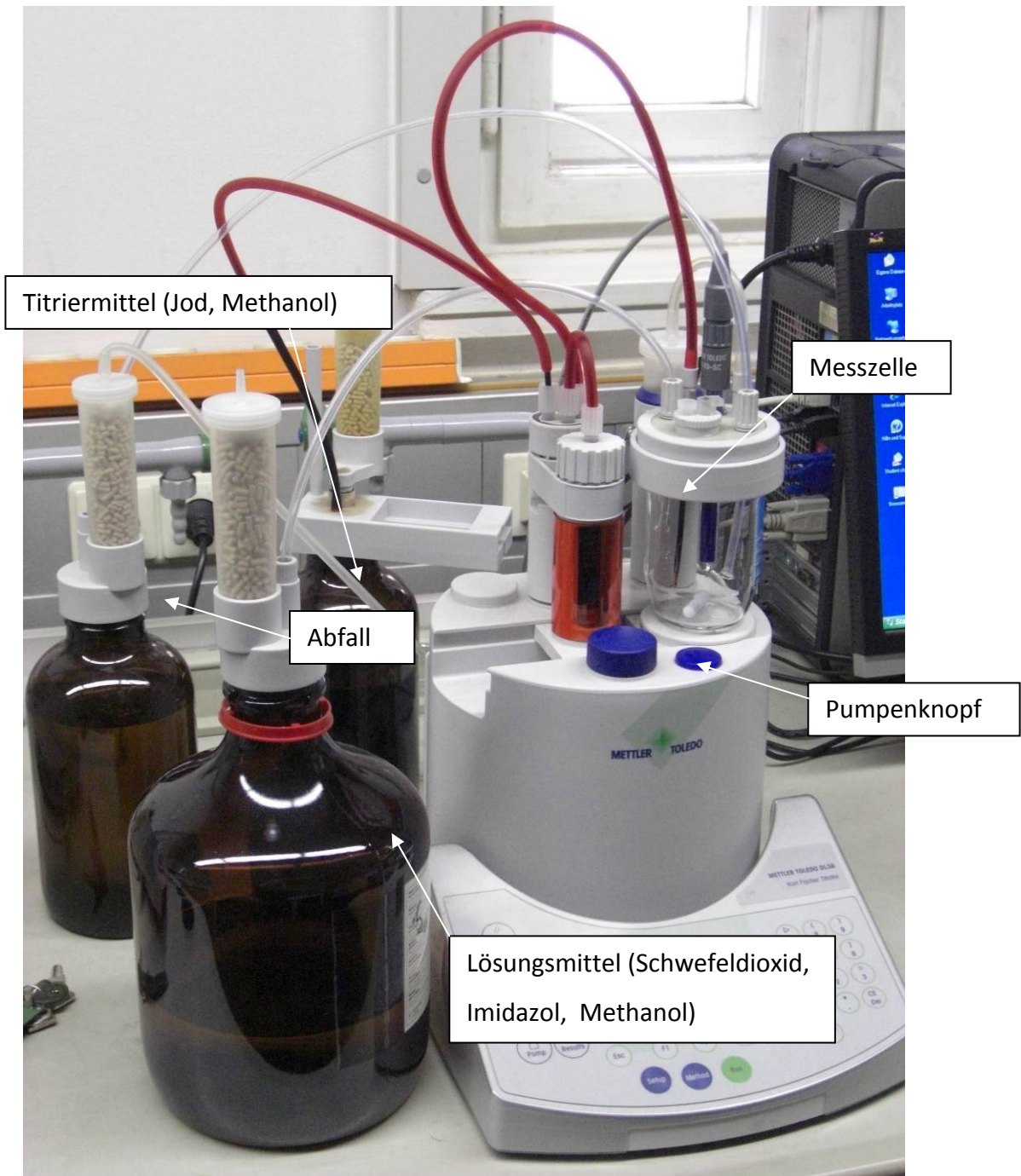


Abb. 4 Aufbau der Karl-Fischer Titration (Mettler Toledo DL38)

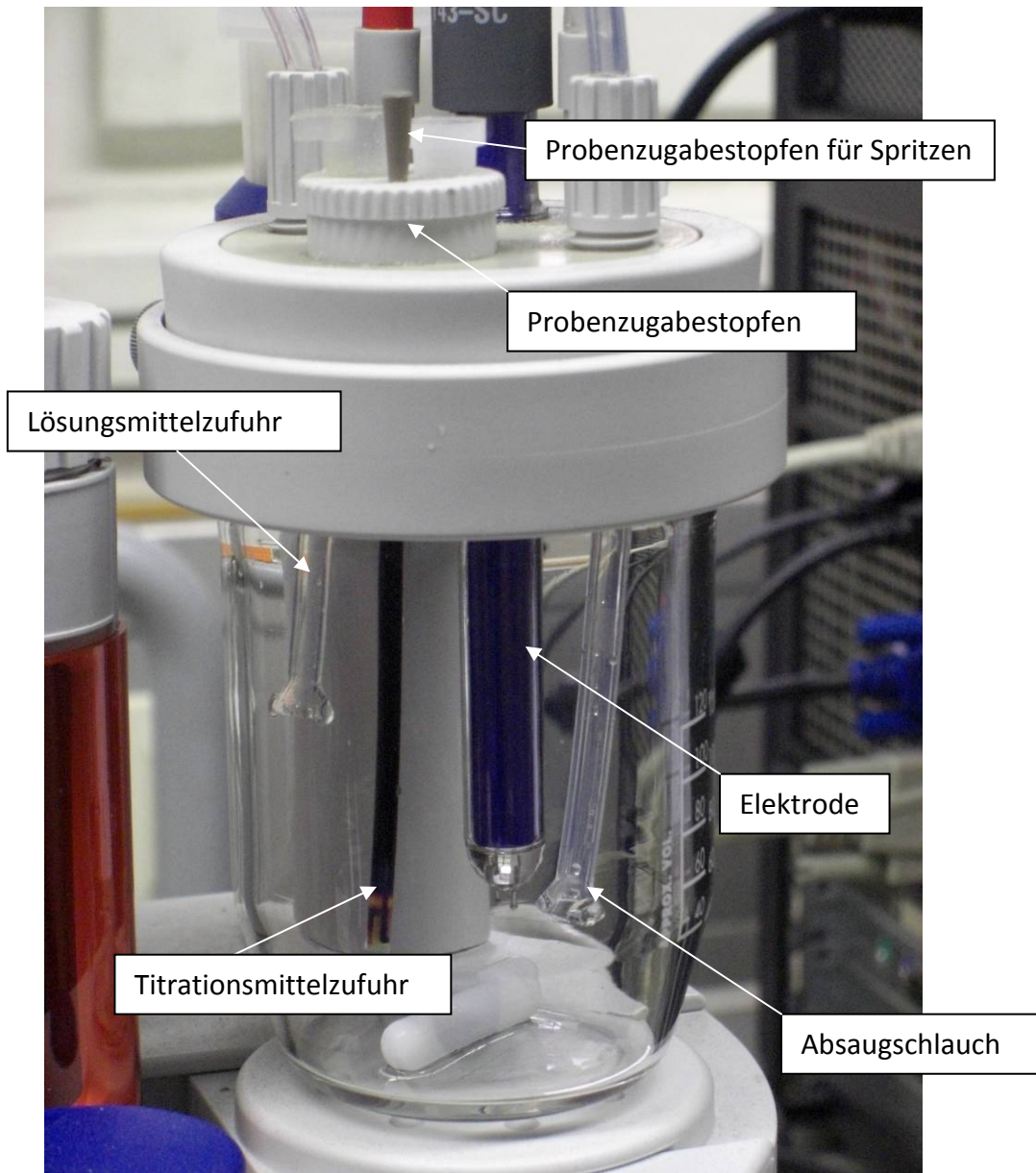


Abb. 5 Aufbau der Messzelle


3 Inbetriebnahme der Karl-Fischer-Titration

- Einschalten des Karl-Fischer Titrators (hinter dem Gerät links unten)
- Einschalten des Rechners


- Starten der Software



3.1 Füllen der Messzelle

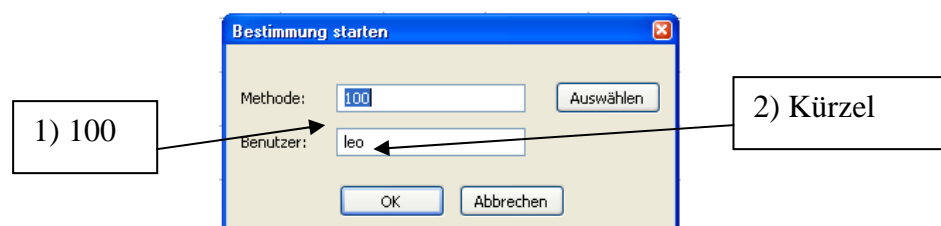
- Füllen der Messzelle mit Lösungsmittel durch Drücken von Pumpen 
- **Den Absaugschlauch nach oben ziehen**
- Dann **Start** drücken
- Am Titrator den **Pumpenknopf** gedrückt halten (siehe Abb. 4) bis ein Volumen von **40 ml** erreicht ist
- Danach **Stop** drücken und **Schließen**
- **Anmerkung:** Eine Füllung reicht für **ca. 4 Messungen**


3.2 Entleeren der Messzelle

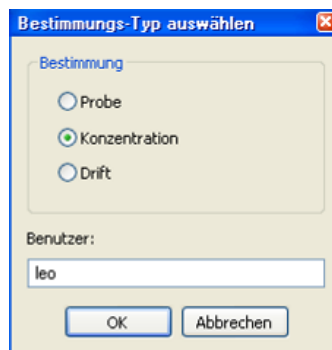
- Entleeren der Messzelle durch Drücken von Pumpen 
- **Den Absaugschlauch nach unten schieben (auf den Boden der Messzelle)**
- Dann **Start** drücken
- Wenn die Messzelle leer ist dann **Stop** drücken und **Schließen**

4 Bestimmung des Titerfaktors (der Konzentration) der Titrierlösung

- Füllen der Messzelle siehe
- Der Titerfaktor sollte jeden Messtag neu bestimmt werden
- Durch Drücken von **RUN** (Taskleiste) die Methode 100 wählen



- Mit **OK** bestätigen
- Mit **Ja** nächsten Dialog bestätigen und Vortitration abwarten, beim ersten Mal wird die Drift zu hoch sein, dauert ca. 10 Minuten, dann mit  bestätigen
- Beim zweiten Mal ist sie dann OK, Gerät zeigt **Standbye** an
- Erneut Drücken von **RUN**
- Auswahl von **Konzentration**
- In der Zeit ca. **50 mg Natriumtartratdihydrat** in ein Wägeschiffchen einwiegen und Masse genau notieren



Bestimmungs-Typ auswählen

Bestimmung

Probe

Konzentration

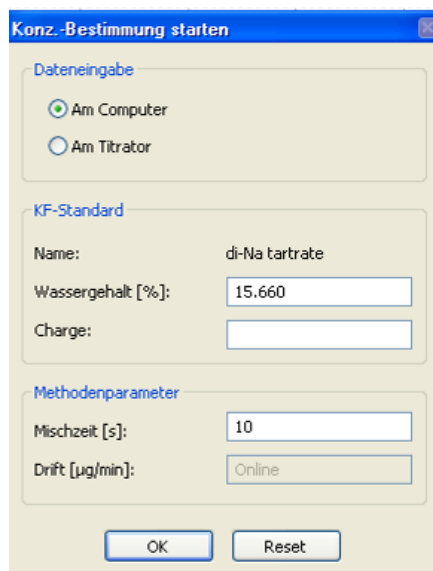
Drift

Benutzer:

leo

OK Abbrechen

- Dann Auswahl von **di-Na tartrate** mit **OK** bestätigen



Konz.-Bestimmung starten

Dateneingabe

Am Computer

Am Titrator

KF-Standard

Name: di-Na tartrate

Wassergehalt [%]: 15.660

Charge:

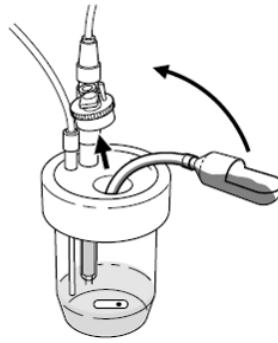
Methodenparameter



Mischzeit [s]: 10

Drift [µg/min]: Online

OK Reset

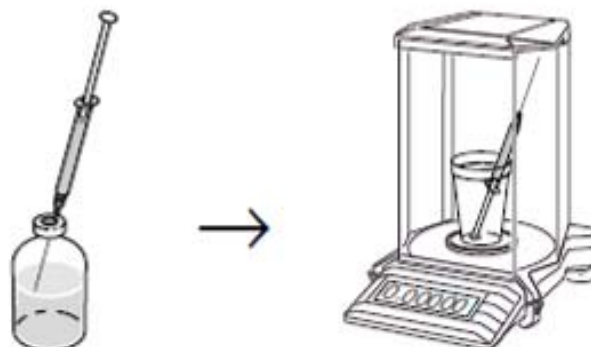
- Mit **OK** Bestätigen
- Zugabe des Standard über die Probeöffnung (**muss schnell erfolgen**)



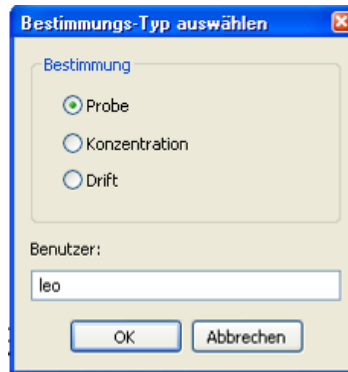
- Messzelle schütteln um an den Seiten befindlicher Standard zu lösen
- Mit  bestätigen
- Messung startet
- Bestimmung der genauen Masse durch Rückwägung des Wägeschiffchens
- Danach muss die Masse des Standards über Drücken von  eingegeben werden (**mit Punkt kein Komma**)
- Bei R1 wird die Konzentration der Maßlösung angezeigt

5 Messung einer Probe

- Zunächst sollte die Einwaage der Probe erfolgen, da die Probe innerhalb von wenigen Sekunden zugegeben werden muss
- Die Optimale Menge an Wasser für die Bestimmung beträgt **10 mg**
- Die Einwaage fester Proben erfolgt über ein Wägeschiffchen (durch Rückwägung)
- Die Zugabe flüssiger Proben erfolgt über eine 1 ml Spritze (vorgespült oder neu)
- Dazu wird die Spritze zunächst gefüllt und wie folgt gewogen:

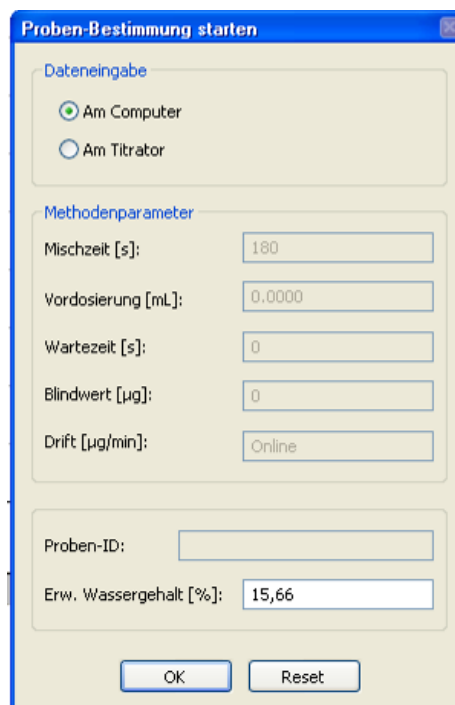


- Drücke **RUN**
- Nächsten Dialog mit **Ja** bestätigen
- Auswahl von **Probe** und Eingabe des **Kürzels**



The screenshot shows a dialog box titled "Bestimmungs-Typ auswählen". It contains a section labeled "Bestimmung" with three radio buttons: "Probe" (selected), "Konzentration", and "Drift". Below this is a "Benutzer:" label followed by a text input field containing "leo". At the bottom are "OK" and "Abbrechen" buttons.

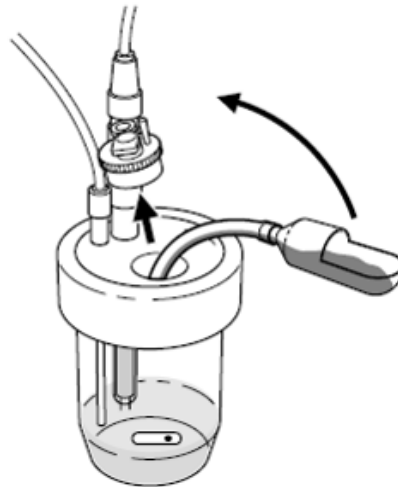
- Danach mit **OK** bestätigen
- Dann Eingabe des zu erwartenden Wassergehaltes



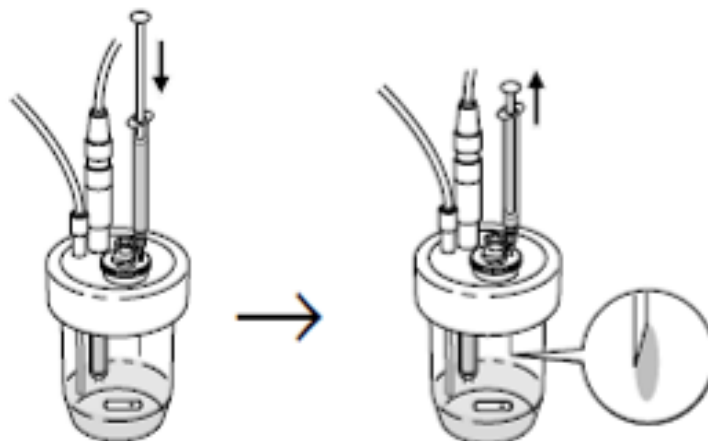
The screenshot shows a dialog box titled "Proben-Bestimmung starten". It has two sections: "Dateneingabe" with radio buttons for "Am Computer" (selected) and "Am Titrator"; and "Methodenparameter" with input fields for "Mischzeit [s]" (180), "Vordosierung [mL]" (0,0000), "Wartezeit [s]" (0), "Blindwert [µg]" (0), and "Drift [µg/min]" (Online). Below these are "Proben-ID:" and "Erw. Wassergehalt [%]" (15,66) input fields. At the bottom are "OK" and "Reset" buttons.



- Mit **OK** bestätigen

- Zugabe der festen Probe über die Herausnahme des ganzen Probenzugabestopfens



- Zugabe der flüssigen Probe erfolgt über die Öffnung des Probenzugabestopfens (siehe Abb. 5) für Spritzen



- Nach der Zugabe sollte die ganze Messzelle manuell geschüttelt werden, um an dem Rand befindliche Probe zu lösen
- Dann mit  bestätigen
- Die Messung startet **KF** wird angezeigt
- Nach der Messung muss die Masse der Probe durch Drücken von  eingegeben werden (**mit Punkt kein Komma**)
- Unter R1 erscheint der Gehalt in %

6 Aufrufen von Probanddaten

- Die Probanddaten können unter **Protokolle** (unten links) aufgerufen werden
- Die Daten befinden sich in dem Ordner **100 Na-tatrat(t)**

