



PROTOKOLL ANALYTIK

Versuch 1.5 Redoxtitration

Bestimmung des Wassergehalt von Flüssigkeiten und Feststoffen
(Iodometrie)

Gruppe 2.4 (BCUC4)

Teilnehmer:

Willy Messerschmidt
Roman-Luca Zank

Datum der Versuchsdurchführung: 29.05.2020 (Online)

Abgabedatum: 11.06.2020

Merseburg den 12. Juni 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theorie	2
2.1	Art der Titration	2
2.2	Konkrete chemische Reaktion	2
2.3	Unterschied zwischen biamperometrischer und bivoltametrischer Titration .	2
3	Geräte und Chemikalien	3
4	Durchführung	3
5	Ergebnisse und Berechnungen	4
6	Diskussion	7
6.1	Bedeutung der Driftkorrektur	7
6.2	Bewertung der Feuchtigkeit	7
7	Fehlerbetrachtung	8
	Anhang	9
	Literaturverzeichnis	9

1 Einleitung

Der Wassergehalt von flüssigen und festen Werk-, Betriebs- und Hilfsstoffen muss für ihre technische Anwendung in vielen Bereichen gemessen werden. Ein Bestimmungsverfahren stellt dabei die KARL-FISCHER-Titration dar. Im Verlauf des hier beschriebenen Praktikumsversuches wurde eine Flüssigkeitsprobe und eine Feststoffprobe analysiert.

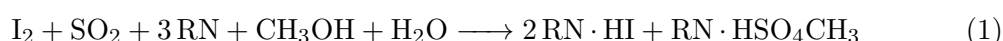
2 Theorie

2.1 Art der Titration

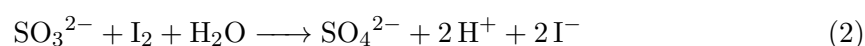
Die in diesem Versuch angewendete Art der Titration ist eine Redoxtitration. Redoxtitration zeichnen sich dadurch aus, dass sie auf einer Redoxreaktion beruhen. Redoxreaktionen sind die chemische Reaktion mit Elektronenübergang bei der ein Oxidationsmittel mit einem Reduktionsmittel reagiert.[1] Bei einer Titration handelt es sich um eine Methode zur quantitativen Analyse einer Probe. Es wird die Konzentration eines Analyten bestimmt, indem dieser mit dem zudosierten Titriermittel zur Reaktion gebracht wird.[2] Die bekannte Konzentration des Titriermittels erlaubt anschließend, unter Annahme eines vollständigen Stoffumsatzes, die Berechnung der ursprünglichen Analytkonzentration. Der Punkt, an welchem die Reaktion des Titriermittels mit dem Analyten abgeschlossen ist, heißt Äquivalenzpunkt und kann auf eine Vielzahl von Wegen erkannt werden. Im hier betrachteten Falle kommt die bivalentmetrische Indikation zum Einsatz. Deren Funktion ist im Kapitel 2.3 in aller Kürze dargestellt.

2.2 Konkrete chemische Reaktion

Die hier angewendete Redoxreaktion beruht auf der Reduktion von Iod. Daher auch der Name Iodometrie. Die zusammengefasste Reaktionsgleichung ist als Gleichung (1) nachfolgend aufgeführt. Dabei steht RN stellvertretend für die organische Base Imidazol.



Die zugrundeliegende Redoxreaktion ist in Gleichung (2) dargestellt. Aus ihr geht der Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein von Wasser und der Reduktion des Iodes hervor.



2.3 Unterschied zwischen biamperometrischer und bivalentmetrischer Titration

Die Biamperometrie beruht auf der Messung des fließenden Stromes bei konstanter Spannung. Bei der Bivalentmetrie ist es genau umgekehrt. Die Spannung wird bei konstanter Stromstärke gemessen.[3][4]

3 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- Trockenofen Mettler-Toledo DO-302
- Waage
- Titrator T50, KARL-FISCHER-Titrator (Fa. Mettler)
- Computer mit Software LABX
- Mikroliterspritze

Proben/Chemikalien:

- KARL-FISCHER-Reagenz (Einkomponentig)
- deionisiertes Wasser
- Isopropanol (2-Propanol)
- Polyamid

4 Durchführung

Tatsächlich wurde das Praktikum nicht durch die Autoren dieses Protokolls durchgeführt. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf die Beschreibung der Versuchsdurchführung nur in vereinfachter Form dargestellt.

Zunächst würde die Inbetriebnahme des Titrators gestartet werden und es wird auf die Titratorverbindung zum Rechner gewartet. Parallel dazu würde nun der Spülgasstrom mit Stickstoff eingeschaltet werden und der Ofen für den Versuchsteil 2 auf 300 °C vorgeheizt werden.

Sind die Vorbereitungen getroffen würde infolgedessen die Kalibrierung der KF-Lösung mit 5 µL einer Wasserstandardsubstanz erfolgen. Über die ermittelten Messwerte kann somit der Titer der Titrierlösung bestimmt werden. Als nächstes würden nun zwei Flüssigproben nach ähnlichem Vorgehen auf ihren Wassergehalt untersucht werden.

Im zweiten Versuchsteil würde nun eine Feststoffprobe über die Ofentechnik der Wassergehalt bestimmt. Der Ofen würde hierfür nun auf 200 °C abgesenkt werden. Danach wird die entsprechende Feststoffprobe in den Ofen gelegt und die Titration gestartet.

Im Anschluss dessen würden die entsprechenden Datensätze am PC mit LABX ausgewählt und gedruckt werden.

5 Ergebnisse und Berechnungen

Tab. 1: Messwerte zur Titerbestimmung

Probengröße Wasser [g]	Konz. [$\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$]	Ti- ter	DRIFT [$\frac{\mu\text{g}}{\text{min}}$]	DRIFT-V [$\frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$]	Dauer [min]	V_{EQ} [mL]
0,005	4,810	0,962	4,3	0,7	1,55	1,041
0,005	5,190	1,038	1,1	0,2	1,37	0,964
0,005	5,682	1,136				
Mittelwert	5,227	1,045				
Standard- abweichung	0,437	0,087				
rel.Strd.abweichung	8,36%	8,36%				

Tab. 2: Messwerte zur Isopropanol-Probe

Probengröße Isopropanol [g]	m% H_2O	m(H_2O) [mg]	DRIFT [$\frac{\mu\text{g}}{\text{min}}$]	DRIFT-V [$\frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$]	Dauer [min]	V_{EQ} [mL]
0,4037	0,0036	0,0145	28,6	5,5	1,18	0,00925
0,3716	0,3553	1,2303				
Mittelwert	0,180	0,667				
Standard- abweichung	0,249	0,923				
rel.Strd.abweichung	138,55%	138,34%				

Tab. 3: Messwerte zur Isopropanol-Probe/2-Propanol

Probengröße Isopropanol [g]	m% H_2O	m(H_2O) [mg]
0,7401	0,0435	0,3219
0,08851	0,0384	0,3399
0,9157	0,0431	0,3947
0,9442	0,0379	0,3579
Mittelwert	0,0407	0,3536
Standardabweichung	0,0030	0,0311
rel.Strd.abweichung	7,33%	8,79%
Vertrauensintervall	0,0407% \pm 0,0048%	0,3536 mg \pm 0,0495 mg

Tab. 4: Messwerte zur Polyamid-Probe

Probengröße Polyamid [g]	m% H ₂ O	m(H ₂ O) [mg]
0,1996	2,3217	4,6341
0,2028	1,9189	3,8915
Mittelwert	2,1203	4,2628
Standardabweichung	0,2848	0,5251
rel.Strd.abweichung	13,43%	12,32%
Vertrauensintervall	2, 1203% ± 2, 5588%	4,2628 mg ± 4,718 mg

Manuelle Titerbestimmung:

Die Berechnung des Titers f der KF-Lösung ist in Gleichung (3) beispielhaft für ein Wertepaar dargestellt. Die verwendeten Werte entstammen der ersten Zeile der Tabelle 1.

$$\begin{aligned}
 f &= \frac{c_{ist}}{c_{soll}} \\
 &= \frac{\frac{m_{Probe} + Drift \cdot Dauer}{V_{EQ} + Drift - V \cdot Dauer}}{c_{soll}} \\
 &= \frac{\frac{0,005 \text{ g} + 4,3 \frac{\mu\text{g}}{\text{min}} \cdot 1,55 \text{ min} \cdot 10^{-6}}{1,0405 \text{ mL} + 0,7 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}} \cdot 1,55 \text{ min} \cdot 10^{-3}} \cdot 10^3}{5,000 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}} \\
 &= \frac{4,807 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{5,000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \\
 &= \underline{\underline{0,9614}}
 \end{aligned} \tag{3}$$

Berechnung des Mittelwertes:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{x} &= \frac{1,32\% + 1,92\%}{2} \\
 &= \underline{\underline{2,12\%}}
 \end{aligned} \tag{5}$$

Berechnung der Standardabweichung:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}{N - 1}} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
 s &= \sqrt{\frac{(2,32\% - 2,12\%)^2 + (1,92\% - 2,12\%)^2}{1}} \\
 &= \underline{\underline{0,285\%}}
 \end{aligned} \tag{7}$$

Manuelle Berechnung der relativen Standardabweichung:

Die manuelle Berechnung der relativen Standardabweichung erfolgt analog der Gleichung (8).

$$\begin{aligned}
 s_{rel} &= \frac{s}{\bar{x}} \\
 &= \frac{0,2848\%}{2,1203\%} \\
 &= 0,134321 = \underline{\underline{13,43\%}}
 \end{aligned} \tag{8}$$

Berechnung des Vertrauensintervalls:

$$conf(\bar{x}) = \bar{x} \pm \frac{t}{\sqrt{N}} \cdot s \tag{9}$$

$$\begin{aligned}
 conf(\bar{x}) &= 0,0407\% \pm \frac{3,182}{\sqrt{4}} \cdot 0,0030\% \\
 &= \underline{\underline{0,0407\% \pm 0,0048\%}}
 \end{aligned} \tag{10}$$

Manuelle Bestimmung des Wassergehaltes:

Beispielhaft wird nachfolgend in Gleichung (11) die manuelle Berechnung des Wassergehaltes der flüssigen Probe Isopropanol dargestellt. Dazu wurden Messwerte der Tabelle 2 für die Berechnung verwendet. Für den Titer wurde der Mittelwert aus Tabelle 1 genutzt.

$$\begin{aligned}
 W[\%] &= \frac{(V_{EQ} + t \cdot DRIFTV) \cdot \bar{c} + DRIFT \cdot t}{m_{Probe}} \\
 &= \frac{(0,00925 \text{ mL} + 1,18 \text{ min} \cdot 5,5 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}) \cdot 5,22732 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} + 28,6 \frac{\mu\text{g}}{\text{min}} \cdot 1,18 \text{ min}}{0,4037 \text{ g}} \cdot 100\% \\
 &= \underline{\underline{0,029\%}}
 \end{aligned} \tag{11}$$

6 Diskussion

6.1 Bedeutung der Driftkorrektur

Der Drift wurde als linearer Zusammenhang vom Messgerät durch Kalibrierung erfasst. Die Einbeziehung des Massen- und Volumendriffs erlaubt es die wiederkehrende Abweichung des Messgerätes zu berücksichtigen und damit eine größere Genauigkeit des erhaltenen Ergebnisses. Eine absolute Abweichung wird dabei durch Multiplikation mit der Messdauer erhalten.

6.2 Bewertung der Feuchtigkeit

Isopropanol/2-Propanol

Die Feuchtigkeitsmesswerte des Isopropanols sind in der Tabelle 3 einzusehen. Der mittlere gemessene Wassergehalt von 0,0407% ist sehr gering. Isopropanol ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und somit ist das Lösen von Luftfeuchtigkeit nicht auszuschließen.[5] Zudem ist Isopropanol auch im Handel mit 99,95% Reinheit erhältlich, was die gemessenen 0,04% Wassergehalt bestätigen könnte.[6] Daher ist der Messwert plausibel.

Polyamid

Die Feuchtigkeitsmesswerte des Polyamids sind in der Tabelle 4 einzusehen. Der mittlere gemessene Wassergehalt von 2,1203% ist deutlich höher als beim Isopropanol. Dieser Unterschied basiert auf der Zusammensetzung des Polyamid und ist abhängig von dessen Konzentration an Amidgruppen im kristallinen Gefüge. Somit kommt es dazu, dass bei Umgebungsluft Polyamid je nach genauem Gefüge und je nach betrachteter Quelle, beispielsweise bei PA 6, 2,5 – 3,5% Wassergehalt möglich sind.[7, 8] Als Gegenbeispiel besitzt PA 12 bei Umgebungsluft einen Wassergehalt von 0,2 – 0,5%.[7] Je nachdem welche Art von Polyamid-Probe untersucht wurde erscheint der Messwert als mehr oder weniger plausibel.

Risiken von Wasser bei der Polymerverarbeitung

Die gebräuchlichsten Alltagspolymere sind Thermoplaste. Sie werden zur Verarbeitung und Umformung meist erwärmt. Wie die Polyamid-Probe zeigt können Kunststoffe schon bei Umgebungsluft in geringen Mengen aufnehmen. Das hat zur Folge, dass ähnlich wie beim Werkstoff Holz, der Kunststoff aufquellen kann. Eine mögliche Folge ist, dass sich Bauteile einer Volumenzunahme von 0,3 % pro 1 % Wasseraufnahme zur Folge haben können.[8] Je nach Einsatzgebiet könne hierbei Stabilität und Sicherheit gefährdet sein. Im selben Zusammenhang können sich durch das Quellen oder Schwinden des Kunststoffes Einschlüsse bilden, welche ebenfalls den Kunststoff in seiner Struktur verändern können. Betrachtet man Wasser nicht nur als Quell- sondern auch als Lösungsmittel so ist durchaus auch eine Extraktion von Inhaltsstoffen, wie Additive möglich, welche den Kunststoff nachhaltig verändern können. Auch die Veränderung von weiteren physikalischen Eigenschaften ist dabei möglich, wie zum Beispiel die Veränderung der Leitfähigkeit.[9]

7 Fehlerbetrachtung

Die zur Auswertung zugeteilten Werte waren zum Teil kaum auswertbar. Daher sind in den Tabellen des Abschnitts 5 einige Lücken zu erkennen. Die Auswertung der Messungen einiger Ethanol-Proben wurde unmöglich. Teilweise sind Messergebnisse auch nicht nachvollziehbar. So zum Beispiel die enorme Differenz zwischen den Messungen der Isopropanol-Probe in Tabelle 2. Unklar ist warum man für den gleichen Stoff, 2-Propanol, auch Isopropanol genannt, zwei unterschiedliche Namen verwendet und sie in separaten Versuchen untersucht hat.

Dadurch, dass der Versuch nicht von den Autoren selbst durchgeführt wurde sind Rückschlüsse auf eventuell geschehene Missgeschicke oder grobe Anwendungsfehler, die die gefundenen Diskrepanzen erklären könnten, kaum mehr möglich.

Messungenauigkeiten der Waage und der Mikroliterspritze können, wie auch Messfehler des Titrators, einen gewissen Fehler verursacht haben. Viel entscheidender erscheinen allerdings die Anwendungsfehler. Diese erstrecken sich von Übertragungsfehlern zu Abweichungen in der Handlungsreihenfolge oder der nicht-Einhaltung von vorgegebenen Zeiten und Hinweisen.

Ebenfalls ist nicht klar ob bei der Analyse mit der Ofentechnik alle Bauteile, die die Probe enthalten, luftdicht verschlossen waren. War dies nicht gegeben, könnte der Wassergehalt durch Wasserverlust an die Umgebung oder zusätzliche Luftfeuchte verfälscht werden.

Auch verunreinigte oder überalterte Geräte und Chemikalien könnten Abweichungen verursacht haben.

Insgesamt ist es ratsam den Versuch erneut durchzuführen, um die möglichen Anwendungsfehler dieser Versuchsdurchführung ausschließen zu können.

Literatur

- [1] HELMENSTINE, Anne Marie: *Redox Titration Definition (Chemistry)*. Version: Feb. 11, 2020. <https://www.thoughtco.com/definition-of-redox-titration-604635>, Abruf: 05.06.2020
- [2] FA.METTLER-TOLEDO: *Titration*. <https://www.mt.com/de/de/home/library/FAQ/lab-analytical-instruments/titration.html>, Abruf: 05.06.2020
- [3] DICKENHORST, B.: *Biamperometrie*. <http://www.bdsoft.de/demo/index.htm?/demo/chemie/analytik/elektrochemisch/biamperometrie.htm>, Abruf: 05.06.2020
- [4] DICKENHORST, B.: *Bivoltametrie*. <http://www.bdsoft.de/demo/index.htm?/demo/chemie/analytik/elektrochemisch/bivoltametrie.htm>, Abruf: 05.06.2020
- [5] *2-Propanol*. <https://www.chemie.de/lexikon/2-Propanol.html>, Abruf: 09.06.2020
- [6] SIGMA-ALDRICH: *Isopropanol, wasserfrei, 99.5%, 2l* | *analytics-shop.com*. Version: 11.06.2020. <https://www.analytics-shop.com/de/sa278475-2l-de.html>, Abruf: 2020-06-11
- [7] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Polyamide*. Version: 2020. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Polyamide&oldid=199920392>, Abruf: 2020-06-11
- [8] KAISER, Wolfgang: *Kunststoffchemie für Ingenieure*. München : Hanser, 2006. – ISBN 3446220690
- [9] POLYMER SERVICE GMBH MERSEBURG: *Wasseraufnahme – Lexikon der Kunststoffprüfung*. Version: 14.04.2020. <https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Wasseraufnahme>, Abruf: 2020-06-11