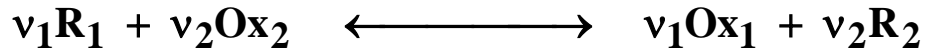
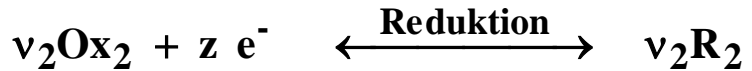
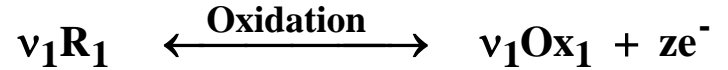
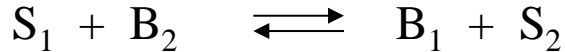
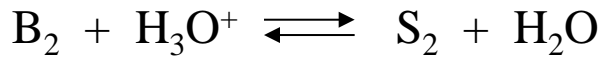
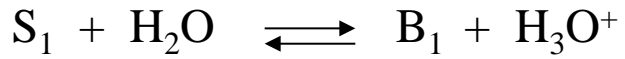


Redox titrationen

Analogie



Massenwirkungsgesetz:

$$pH = pK_S + \ln \frac{a_{B_1}}{a_{S_1}}$$

Nernstsche Gleichung:

$$E_{H,1} = E_{H,1}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[O_{x1}]^{v_1}}{[R_1]^{v_1}}$$

$$E_{H,2} = E_{H,2}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[O_{x2}]^{v_2}}{[R_2]^{v_2}}$$

Für den Gleichgewichtszustand gilt:

$$E_{H,1} = E_{H,2}$$

$$E_{H,1}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}_1]^{v_1}}{[\text{Red}_1]^{v_1}} = E_{H,2}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}_2]^{v_2}}{[\text{Red}_2]^{v_2}} \quad z = v_1 z_1 = v_2 z_2$$

$$\ln \frac{[\text{Ox}_1]^{v_1} [\text{Red}_2]^{v_2}}{[\text{Red}_1]^{v_1} [\text{Ox}_2]^{v_2}} = \ln K = \frac{zF}{RT} (E_{H,2}^{\ominus} - E_{H,1}^{\ominus})$$

bei 25 °C: $\lg K = \frac{(E_{H,2}^{\ominus} - E_{H,1}^{\ominus}) zF}{2,303RT}$

$$-\lg K = \text{p}K = \frac{(E_{H,1}^{\ominus} - E_{H,2}^{\ominus}) zF}{2,303RT}$$

Fazit:

-Es gibt starke und schwache Oxidations- bzw. Reduktionsmittel.

-Das Maß für die Fähigkeit, oxidierend oder reduzierend zu wirken, ist das Redoxpotential.

-Wenn pK sehr klein \rightarrow Gleichgewicht liegt sehr weit rechts.

-Aus dem Vergleich der Standardpotentiale lassen sich geeignete Oxidations- bzw. Reduktionsmittel für die Titrimetrie bestimmen.

Titrationen für Redoxreaktionen:

Vor Erreichen des Äquivalenzpunktes: $\tau < 1$

Potential wird durch das Konzentrationsverhältnis des Analyten bestimmt (z.B. Red₁ wird verbraucht).

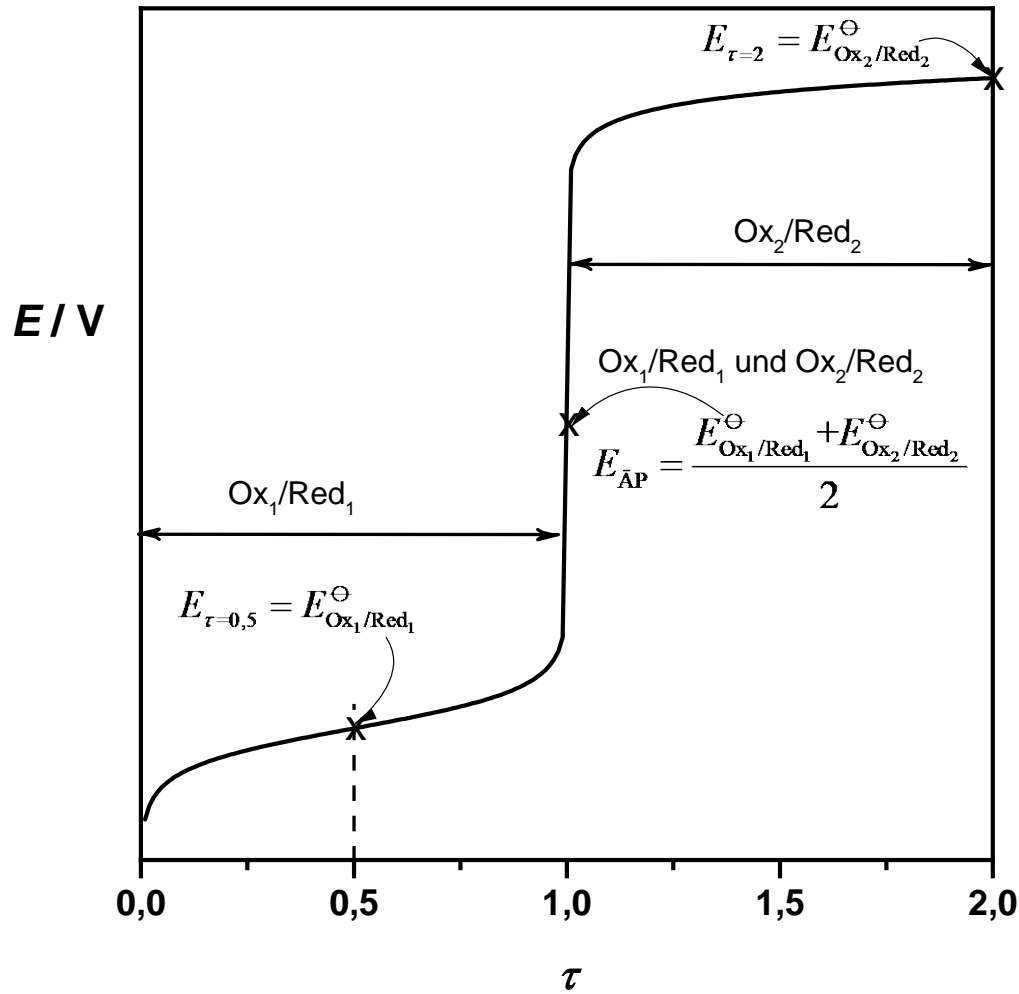
Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes: $\tau > 1$

Potential wird durch das Konzentrationsverhältnis des Titranten bestimmt (Red₁ ist vollständig oxidiert worden).

Am Äquivalenzpunkt: $\tau = 1$

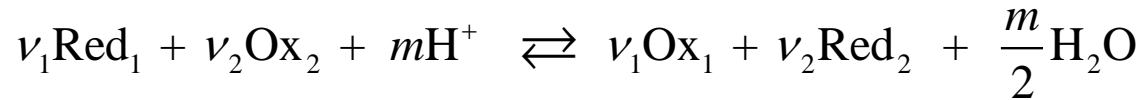
$$E_1 + E_2 = 2E_{\text{eq}} \quad E_{\text{eq}} = \frac{z_1 E_{\text{H},1}^{\ominus} + z_2 E_{\text{H},2}^{\ominus}}{z_1 + z_2}$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{3+}}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln(\tau - 1)$$

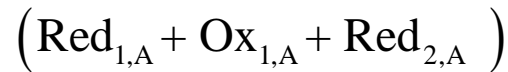


$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^{\tau}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^{\tau}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{n_{\text{Fe}^{3+}}^{\tau}}{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\tau}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\tau}{(1-\tau)}$$

Allgemeiner Fall:



Zusammensetzung der Titrationsvorlage:

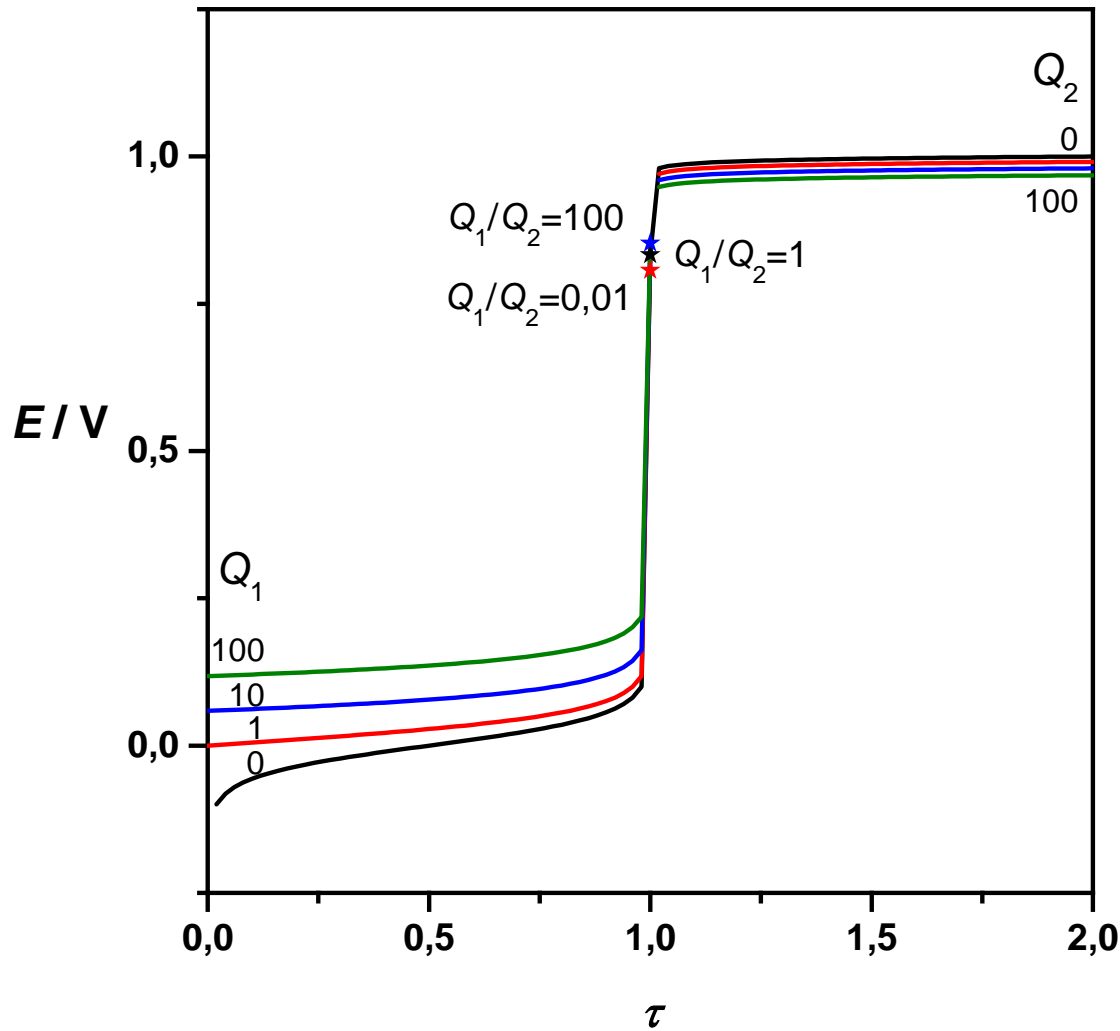


Definition des Titrationsgrades:

$$\tau = \frac{\text{bis } \tau \text{ zugegebene Objektmenge Ox}_2}{\text{bis zum Äquivalenzpunkt zugegebene Objektmenge Ox}_2} = \frac{n_{\text{Ox}_2}^{\circ, \tau}}{n_{\text{Ox}_2}^{\circ, \text{ÄP}}} = \frac{n_{\text{Ox}_2}^{\circ, \tau}}{\frac{\nu_2}{\nu_1} n_{\text{Red}_1}^{\circ}}$$

Zur Vereinfachung:

$$Q_1 = \frac{n_{\text{Ox}_{1,A}}}{n_{\text{Red}_1}^{\circ}} \qquad Q_2 = \frac{n_{\text{Red}_{2,A}}}{n_{\text{Red}_1}^{\circ}}$$



$\tau > 1:$

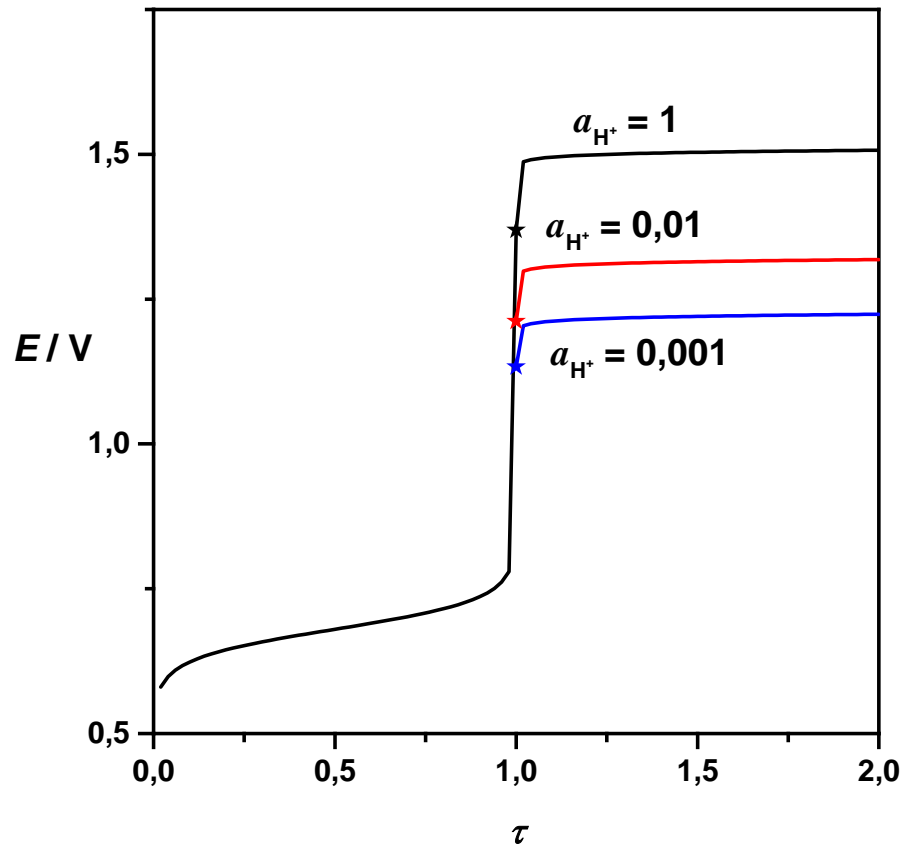
$$E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\ominus} + \frac{RT}{v_1 F} \ln \frac{\frac{v_2}{v_1} (\tau - 1) a_{\text{H}^+}^m}{\frac{v_2}{v_1} + Q_2}$$

$\tau < 1:$

$$E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\ominus} + \frac{RT}{v_2 F} \ln \frac{Q_1 + \tau}{(1 - \tau)}$$

$$E_{\text{ÄP}} = \frac{v_2 E_1^{\ominus} + v_1 E_2^{\ominus}}{v_1 + v_2} + \frac{RT}{(v_1 + v_2) F} \ln \frac{(1 + Q_1) a_{\text{H}^+}^m}{\frac{v_1}{v_2} Q_2 + 1}$$

Bestimmung von Eisen(II)-ionen mit Permanganat in saurer Lösung



Redoxindikatoren sind:

- farbige organische Substanzen, die ein reversibles Redoxsystem darstellen. Dabei sind die oxidierte und die reduzierte Form unterschiedlich gefärbt.
- farbige Substanzen, die mit den entstandenen Produkten eine Reaktion eingehen können und dabei die Farbe ändern.

Umschlagspotential:

$$E_U = E^\ominus (\text{Indikator}) + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}_i]}{[\text{Red}_i]} + \frac{2,303RT}{zF} \lg [\text{H}^+]^m$$

-oder der Titrant ist selbst eine farbige Lösung (Manganometrie)

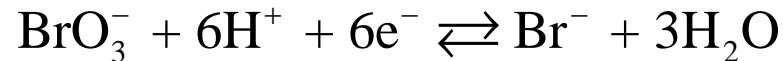
Redoxindikatoren:

Name	Farbe oxidierte Form	Farbe reduzierte Form	Standardpotenzial in V
Diphenylaminsulfonsäure	rotviolett	farblos	0,85
Methylenblau	blau	farblos	0,53
Phenosafranin	rot	farblos	0,28
Tris(1,10- phenanthrolin)eisen (Ferrouin)	blau	rot	1,147
Tris(2,2'- bipyridyl)ruthenium	blassblau	gelb	1,29

Verfahren	Titrant	z	Indikator	Zur Bestimmung von
Oxidimetrische Bestimmungen				
Manganometrie	KMnO ₄ sauer	5	-	Fe, Oxalat, H ₂ O ₂ , NO ₂ ⁻ , U
	KMnO ₄ neutral	3	-	Mn
Dichromatometrie	K ₂ Cr ₂ O ₇	6	Diphenylamin	Fe
Bromatometrie	KBrO ₃	6	Methylorange	As, Sb, Sn, Cu, Tl, NH ₄ ⁺
Iodometrie	I ₂	1	Iod/Stärke	As, Sb, Sn, Hg, H ₂ O, S ²⁻ , SO ₃ ²⁻
Cerimetrie	(NH ₄) ₂ [Ce(SO ₄) ₃]	1	Ferrouin	As, Fe, Sn, H ₂ O ₂
Reduktometrische Bestimmungen				
Iodometrie	KI (Na ₂ S ₂ O ₃)	1	Iod/Stärke	Cu, Cr, Co, V, MnO ₂ , PbO ₂ , ClO ₃ ⁻ , CN ⁻
Ferrometrie	FeSO ₄	1	Diphenylamin	Cr
Titanometrie	TiCl ₃	1	Rhodanid	Fe, ClO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻

Brom(at)ometrie

Bromatometrie: -OM sind Bromationen in saurer Lösung



Bromometrie: -OM ist Brom-Lösung (KBrO₃ mit KBr)
-Bromlösung ist unbeständig, deshalb wird Brom intermediär durch Komproportionierung von Bromat und Bromid erzeugt:



Endpunktanzeige: a) Indikatoren, die durch überschüssiges Brom oxidativ zerstört werden
b) Überschuß an Brom oxidiert zugesetztes Iodid zu Iod, dann Rücktitration mit Thiosulfat-Lösung gegen Stärke

Kaliumbromat-Maßlösung

-**Urtitersubstanz**, Lösung ist gut haltbar, titerbeständig

-wird 3 h bei 180 °C getrocknet

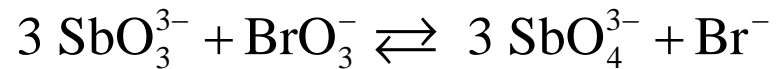
-Reinheitsprüfung:

5 mL Bromatlösung mit 2 mL Schwefelsäure (2 mol L⁻¹) ansäuern und 1 Tropfen 0.1 % Methylorange dazu, rosa Farbe darf nach 2 min nicht verschwunden sein

-Maßlösung wird i.a. 1/60 Molar (1/10 Normal, da $z = 6$) hergestellt

Mit der Bromatometrie werden vor allem Halbmetalle wie Arsen, Kupfer, Thallium, Zinn, Iridium, Tantal, Titan, Zirkonium, Bismut und Antimon bestimmt.

Bestimmung von Antimon (analog Arsen)



Indikator: Methylorange



Titration erfolgt bei ca. 50 °C

Achtung:

Beim Auffüllen im Maßkolben kann SbOCl ausfallen.
Daher für die Analysenanforderung 50 mL halbkonz. HCl
in den Maßkolben geben!

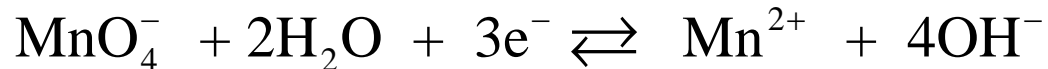
Permanganometrie

A. Saures Medium (überwiegende Anwendung):

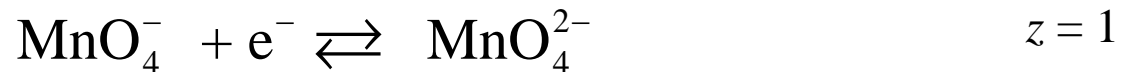


d. h. eine 0,1 N KMnO_4 - Lösung ist 1/50 molar

B. Neutrales bis schwach alkalisches Medium:



C. Stark alkalisches Medium (wenig Anwendung):



Urtiter für die Einstellung einer Kaliumpermanganatlösung: Natriumoxalat

Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Als chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) versteht man die Menge an Sauerstoff, die in Form von Oxidationsmitteln für die Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe unter definierten Bedingungen verbraucht wird.

Zur Bestimmung des CSB werden hauptsächlich Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat als Oxidationsmittel eingesetzt. Das Verfahren mit Kaliumpermanganat ist relativ einfach durchzuführen, hat jedoch den Nachteil, daß bestimmte Stoffe wie manche Aminosäuren, Ketone oder gesättigte Karbonsäuren nicht oder nur teilweise oxidiert werden. Daher setzt man diese Methode hauptsächlich für gering verschmutzte Oberflächengewässer oder für Trinkwasser ein.

Arbeitsvorschrift

- 1. Man pipettiert in der Siedehitze 20 ml Kaliumpermanganatlösung zu 100 ml Probe und läßt 10 Minuten schwach sieden.*
- 2. Geben Sie der heißen Lösung 20 ml Oxalsäurelösung zu und erhitzen Sie bis zur vollständigen Entfärbung.*
- 3. Titrieren Sie die ca. 80 °C heiße Lösung mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung. Der Verbrauch sollte zwischen 4 und 12 ml liegen.*
- 4. Parallel wird ein Blindwert mit 100 ml destilliertem Wasser gemessen.*

Bestimmung von Eisen(II) in salzsaurer Lösung:

Methodenach Reinhardt-Zimmermann

- Permanganatverbrauch ist etwas zu hoch, da ein Teil der Salzsäure zu Chlor oxidiert wird.
→ bei Zusatz von Mangan(II)salz unterbleibt die Oxidation.
- Gelbfärbung der Lösung in Gegenwart von Chloridionen erschwert Erkennung des Äquivalenzpunktes
→ Überführung der entstehenden Eisen(III)-ionen in einen farblosen Komplex durch Zusatz von Phosphorsäure

Reinhardt-Zimmermann-Lösung:

1l Phosphorsäure (konz.)

600 ml Wasser

400 ml Schwefelsäure (konz.)

200g Mangansulfat (in 1l Wasser aufgelöst)

Auf 100 ml Eisen(II)-lösung werden 10 ml der Lösung gegeben.

Cerimetrie

Maßlösung:

0,1 M Ammoniumcer(IV)-sulfat-Lösung $E_{\text{H}}^{\ominus'} = +1,44 \text{ V}$

0,1 M Ammoniumcer(IV)-nitrat-Lösung $E_{\text{H}}^{\ominus'} = +1,61 \text{ V}$

Vorteile gegenüber anderen Maßlösungen:

- hohe Titerbeständigkeit, selbst beim Erhitzen
- Titration auch in salzsaurer Lösung möglich
- eindeutiger Reaktionsverlauf, quantitative Umsetzung, da der Wertigkeitswechsel nur eine Oxidationszahl beträgt

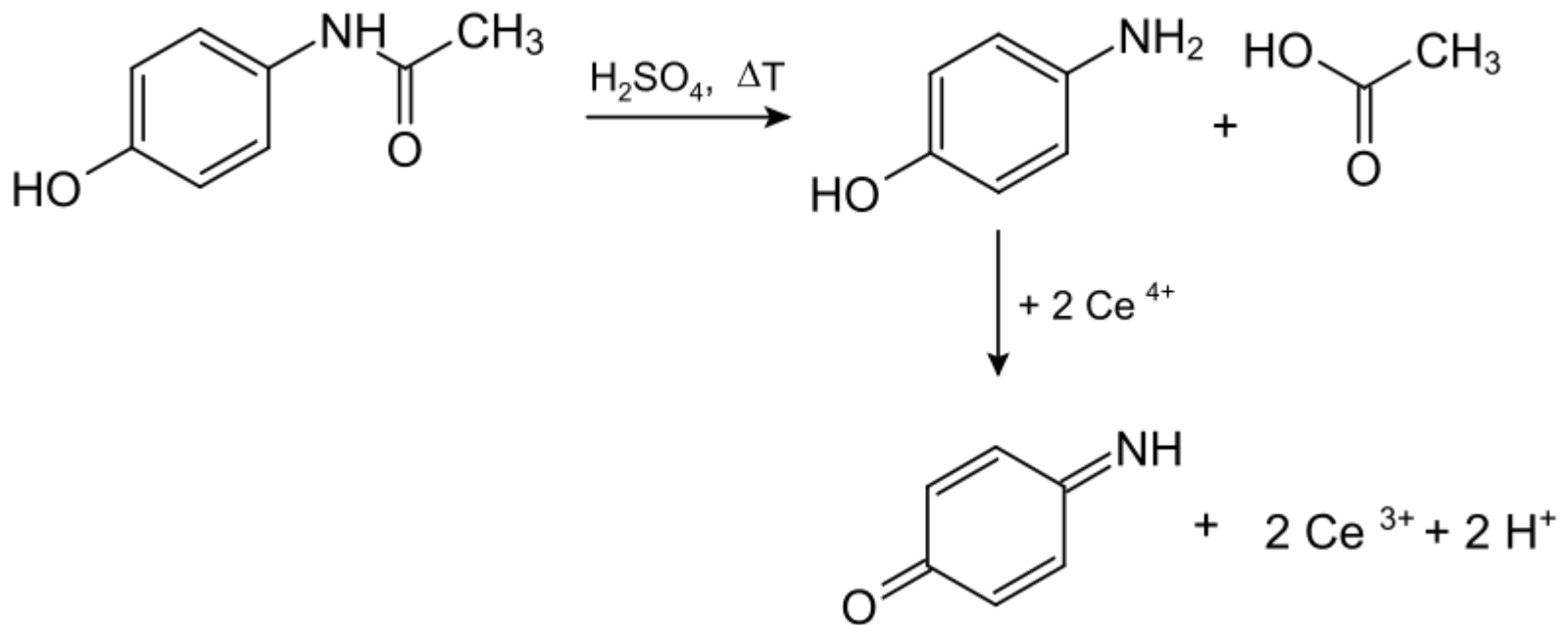
Nachteile:

- Titration nur im Sauren, da sonst schwerlösliche Cer(IV)-Salze ausfallen
- Färbung der Lösung von schwach gelb (Ce^{4+}) nach farblos (Ce^{3+}),
Indikator nötig

Pharmazeutische Anwendungen:

-Substanzen, die zweiwertiges Eisen enthalten (Entfernung von Luftsauerstoff aus der sauren Probelösung nötig, z.B. durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat)

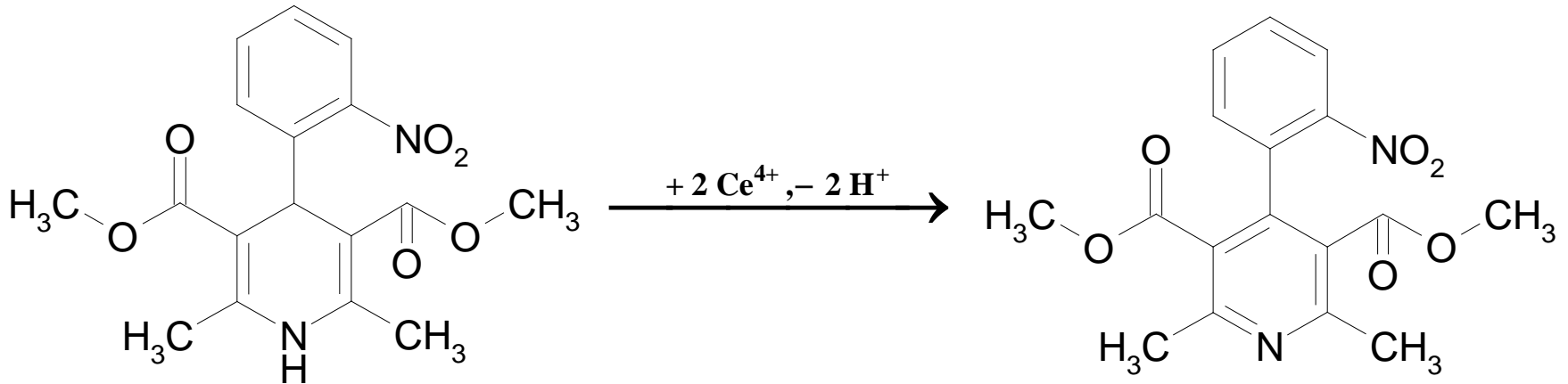
-Paracetamol



-Nifedipin

-Indikator: Ferroin

-ist schlecht in Wasser löslich, wird darum in tert-Butanol gelöst

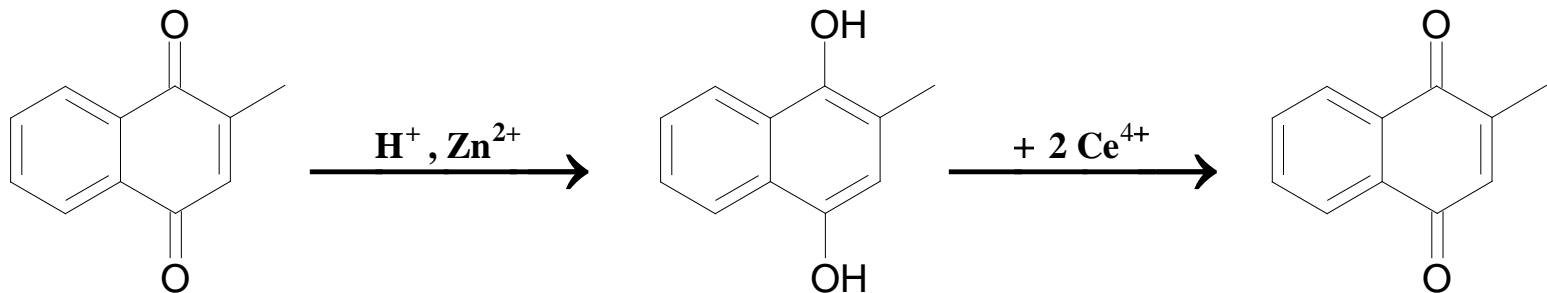


-Menadion, Vitamin K3

-schädlich für den Menschen, wird aber in Futtermitteln eingesetzt

-wird zunächst im Sauren mit Zinkstaub reduziert

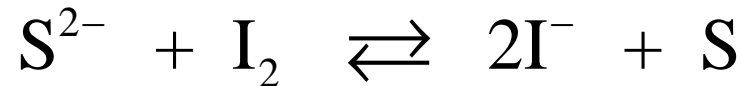
-Indikator: Ferroin



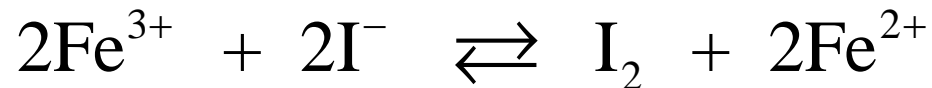
Iodometrische Titrations



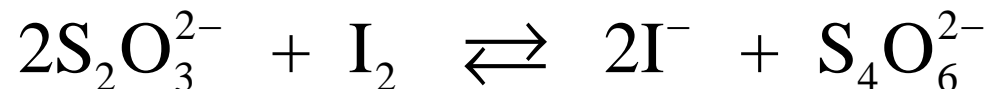
1. Reduktionsmittel können mit Iodlösung direkt titriert werden. Sie werden dabei unter Reduktion des Iods zum Iodid oxidiert:



2. Oxidationsmittel werden mit angesäuerter KI-Lösung im Überschuß reduziert:

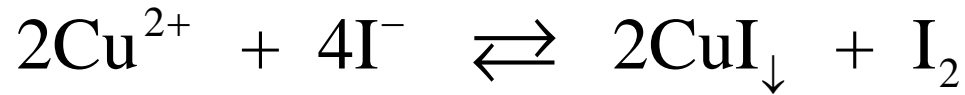


Das freigesetzte Iod wird anschließend mit einer geeigneten Maßlösung (Reduktionsmittel) titriert:



Iodometrische Bestimmung von Kupfer

Methode nach de Haën-Low:



$$E_{\text{H}}^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) = 0,153 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}}^{\ominus}(\text{I}_2/2\text{I}^{-}) = 0,536 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) = E_{\text{H}}^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{+}]}$$

bei 25 °C

$$E_{\text{H}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) = 0,153 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{+}]}$$

Fällungsgleichgewicht:

$$K_{\text{L, CuI}} = 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \\ = [\text{Cu}^{+}] \cdot [\text{I}^{-}]$$

$$\curvearrowright [\text{Cu}^{+}] = \frac{10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{[\text{I}^{-}]}$$

wenn $[\text{Cu}^{2+}] \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$ und $[\text{I}^{-}] \approx 10^{-1} \text{ mol/L}$

$$E_{\text{H}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) = 0,684 \text{ V}$$

Praktische Durchführung

-Verwendung von Schlifferlenmeyerkolben

“Iodzahlkolben”

-Probelösung wird mit H_2SO_4 versetzt

-ca. 2-4 g festes KI zugeben

!!!Achtung: Reihenfolge unbedingt beachten!!!

-Kolben schließen, 2 Minuten schwenken

-titriert wird mit Natriumthiosulfatlösung

-zum Ende der Titration 2 mL Stärkelösung zusetzen, bis zum Verschwinden der Blaufärbung titrieren (sollte $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute verschwunden bleiben)

Bestimmung des Wassergehaltes mit der *Karl-Fischer-Titration*

-beruht auf der Erscheinung, dass Iod nur in Anwesenheit von Wasser mit Schwefeldioxid reagiert



Karl-Fischer-Lösung:

17 mL Iod

45 mL Schwefeldioxid

270 mL Pyridin

670 mL Methanol

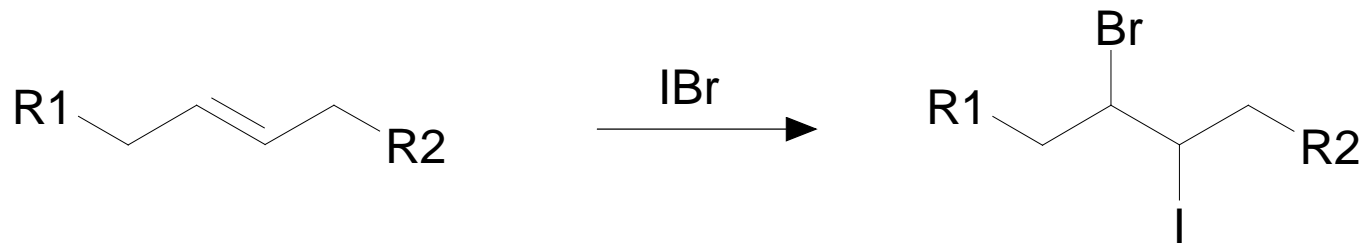
Endpunkt ist am Auftreten der braunen Farbe des Iods zu erkennen, kann verstärkt werden mit Methylenblau (Flüssigkeit wird im Verlauf der Titration grün, kurz vor dem Endpunkt dunkelgrün, bei weiterem Zusatz der Maßlösung dichroitisch, in der Aufsicht dunkelgrün, in der Durchsicht bordeauxrot)

Iodzahl:

-wie viel g Halogen, berechnet als Iod von 100 g Substanz gebunden werden können

-ist ein Maß für die Zahl an Doppelbindungen in organischen Verbindungen

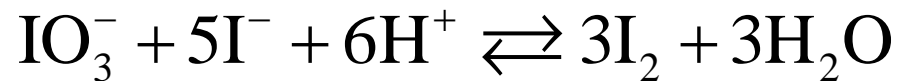
(ungesättigte Fettsäuren)



Iodatometrie

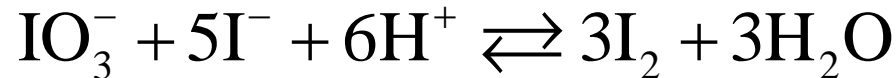
-Kaliumiodat ist Urtitersubstanz, Lösung ist stabiler als eine Iodlösung

-in saurer Iodid-haltiger Lösung Entstehung von Iod durch Synproportionierung



-Iodmonochloridverfahren:

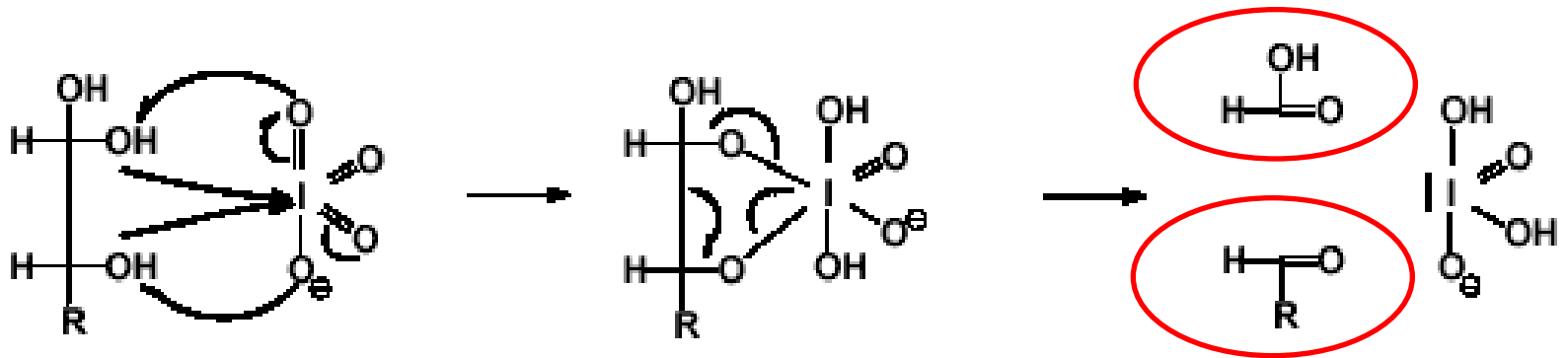
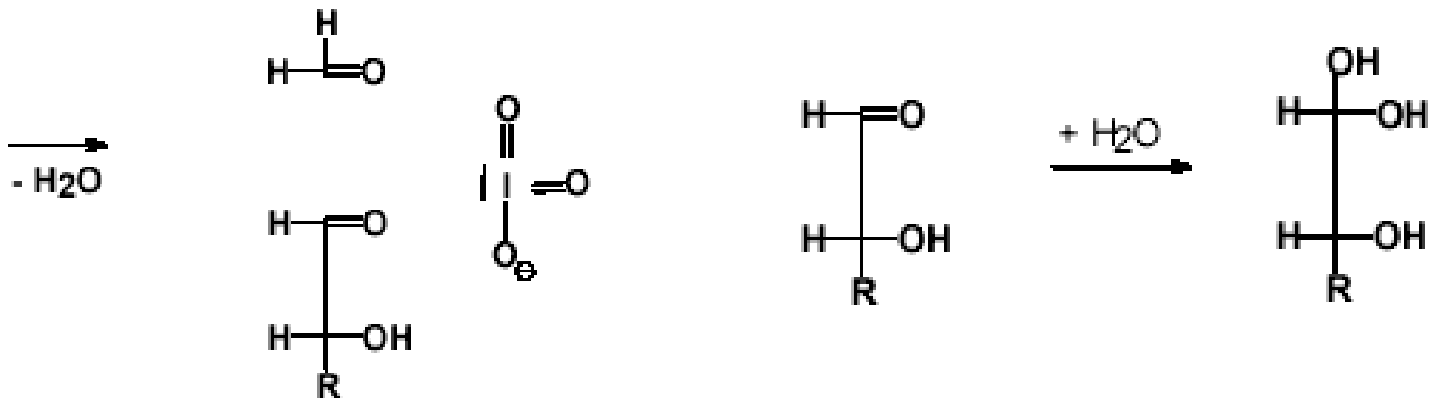
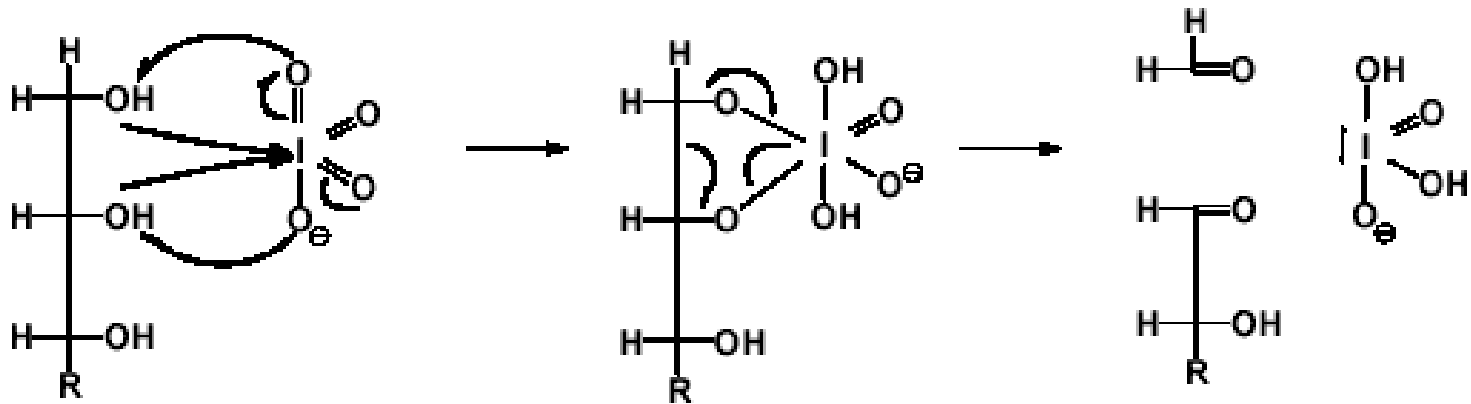
Bestimmung von Iodiden mit Kaliumiodat-Maßlösung in konzentrierter Salzsäure



Periodatometrie- Malapradespaltung

Geeignet für:

- mehrwertige Alkohole mit benachbarten (vicinalen) Hydroxylgruppen
- α -Hydroxy-Carbonylverbindungen
- primäre α -Aminoalkohole



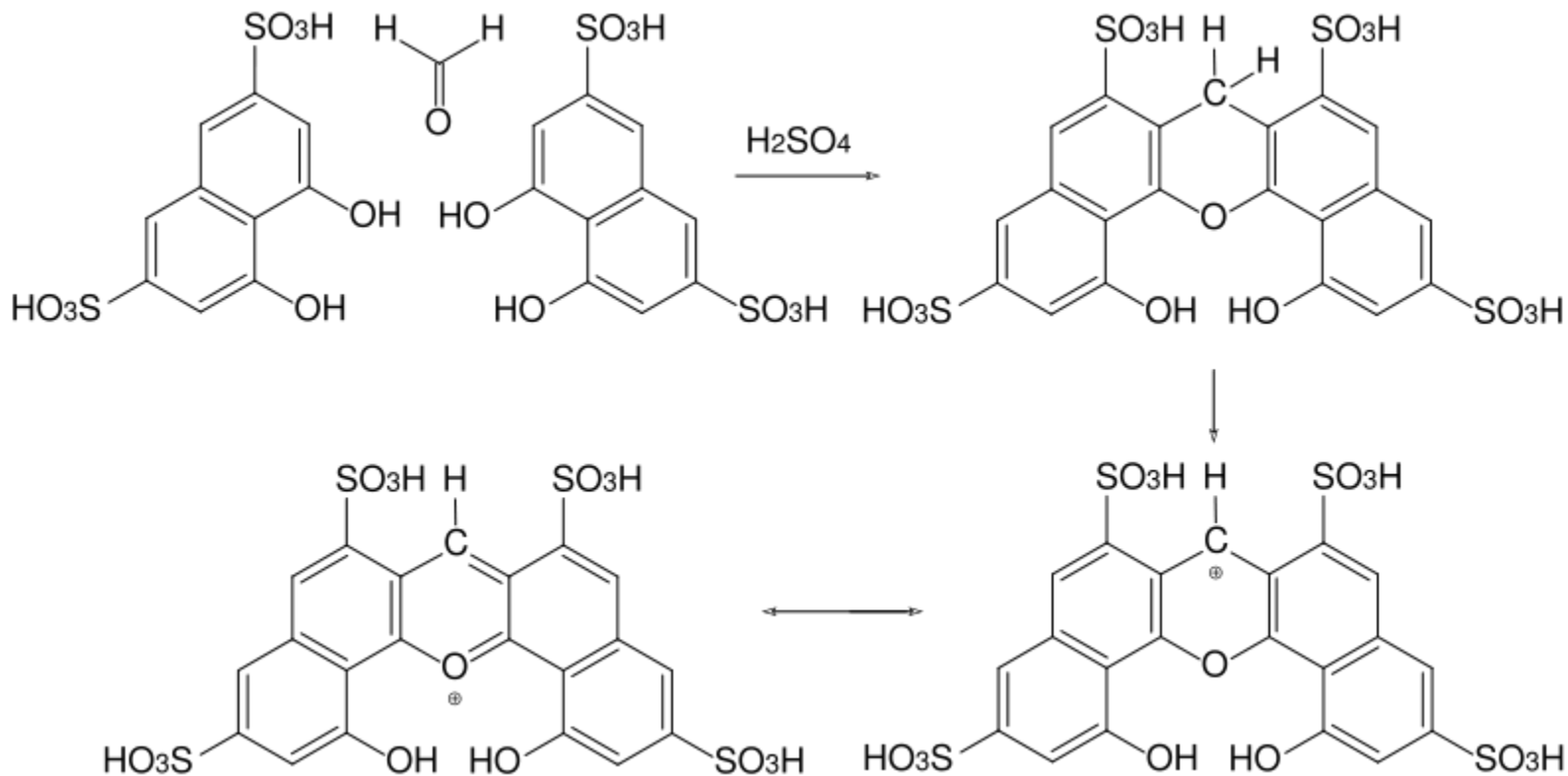
Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte

a) Ameisensäure

Titration mit Natronlauge gegen Phenolphthalein (nach Reduktion des Periodatüberschusses mit Ethylenglycol)

b) Formaldehyd

-Chromotropsäure-Reaktion



c) Bestimmung des Periodatverbrauchs

Durchführung eines Blindversuches und Bildung der Differenz

-in saurer Lösung

Zugabe von KI, Periodat *und* Iodat komproportionieren mit Iodid zu Elementarem Iod, Titration mit Thiosulfat-Maßlösung

-in Hydrogencarbonat-gepufferter Lösung

Zugabe von KI, nur Periodat reagiert mit Iodid zu Iod

Reduktion des Iods mit Arsenit, Rücktitration des überschüssigen Arsenits mit Iod-Lösung

Glycerol

Gehaltsbestimmung

0,100 g Substanz werden sorgfältig mit 45 ml Wasser R gemischt, mit 25,0 ml einer Lösung von Natriumperodat (21,4 g/l) versetzt und 15 min lang unter Lichtschutz stehengelassen. Nach Zusatz von 5,0 ml einer Lösung von Ethylenglycol R (500 g/l) wird 20 min lang unter Lichtschutz stehengelassen und mit Natriumhydroxid-Lösung (0,1 mol/l) unter Zusatz von 0,5 ml Phenolphthalein-Lösung R titriert. Ein Blindversuch wird durchgeführt.

1 ml Natriumhydroxid-Lösung (0,1 mol/l) entspricht 9,21 mg $C_3H_8O_3$

Sorbitol

Gehaltsbestimmung

0,400g der Substanz werden in Wasser R zu 100 ml gelöst. 10,0 ml Lösung werden mit 20,0 ml einer Lösung von Natriumperodat R (21,4 g / l) und 2 ml verdünnter Schwefelsäure R versetzt und genau 15 min lang im Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 3 g Natriumhydrogencarbonat R in kleinen Mengen und 25,0 ml Natriumarsenit-Lösung (0,1 mol/l) zugesetzt. Nach dem Mischen werden 5 ml einer Lösung von Kaliumiodid R (200 g/l) zugesetzt. Nach 15 min langem Stehenlassen wird mit Iod-Lösung (0,05 mol/l) bis zur beginnenden Gelbfärbung titriert. Ein Blindversuch wird durchgeführt.

1 ml Iod-Lösung (0,05 mol/l) entspricht 1,822 mg $C_6H_{14}O_6$.

Reaktionen

1. Malaprade-Spaltung

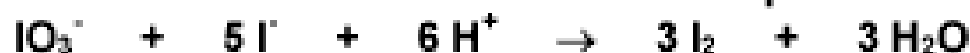


2. Zugabe von Kaliumiodid

pH6,5 (Puffer: Natriumhydrogencarbonat)



Nebenreaktion ohne Puffer im sauren pH-Bereich



3. Bestimmung des gebildeten Iods



Eine Titration mit Natriumthiosulfat ist nicht möglich:



4. Titration des überschüssigen Arsenits mit Iod