

1 KONDUKTOMETRIE

Bei der Konduktometrie wird der Leitwert L einer Elektrolytlösung gemessen. Um die spezifische Leitfähigkeit χ zu ermitteln, wird der Leitwert mit der Zellkonstante multipliziert:

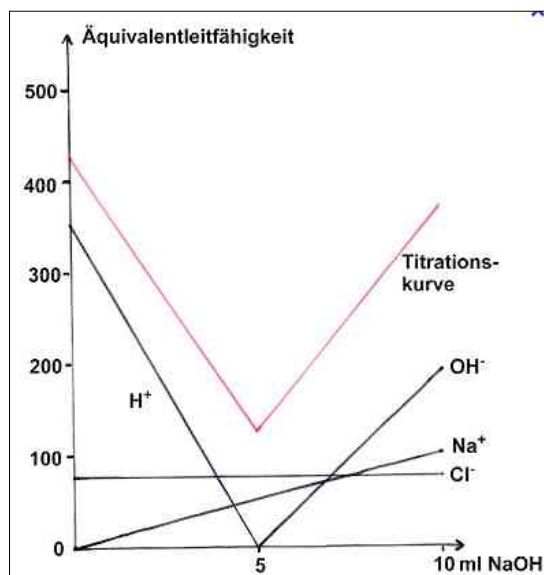
$$\chi = L * C = \frac{C}{R}$$

C ... Zellkonstante
R ... Widerstand

Die spezifische Leitfähigkeit χ ist direkt proportional zur Äquivalenzkonzentration $c(\text{eq})$.

- Die Gesamtleitfähigkeit setzt sich additiv aus den Beträgen der einzelnen Ionen zusammen (GESETZ DER UNABHÄNGIGEN IONENWANDERUNG).
- Bei der konduktometrischen Titration wird die ÄNDERUNG DER LEITFÄHIGKEIT gemessen, in Abhängigkeit von der zugesetzten Reagenzmenge. Sie ist daher ungeeignet, wenn eine hohe Fremdionenkonzentration vorliegt.
- Es muss grundsätzlich mit WECHSELSTROM gemessen werden, da sonst Elektrolyse eintreten könnte.

Konduktometrischen Titrationskurve HCl (Vorlage) mit NaOH (Maßlösung), mit Reaktionsgleichungen und Beschreibung der Kurve.



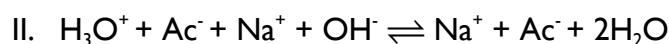
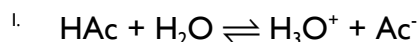
In der obigen Reaktionsgleichung wurden für die Konstruktion der konduktometrischen Titrationskurve ausnahmsweise alle Ionen der Probe und der zugesetzten Maßlösung angeschrieben.

Die Gesamtionenkonzentration (im Titrationskolben wo ja die Leitfähigkeit gemessen wird) bleibt gleich, weil eine Verdrängung der H_3O^+ -Ionen durch Na^+ -Ionen stattfinden und die zugegebenen OH^- -Ionen sofort neutralisiert werden (geringe Eigendissoziation des Wassers). Die Ursache für die Abnahme der Leitfähigkeit während der Titration ist darin zu sehen, dass die H_3O^+ und OH^- -Ionen eine wesentlich höhere Äquivalenzleitfähigkeit (Beweglichkeit) besitzen als andere Kationen und Anionen.

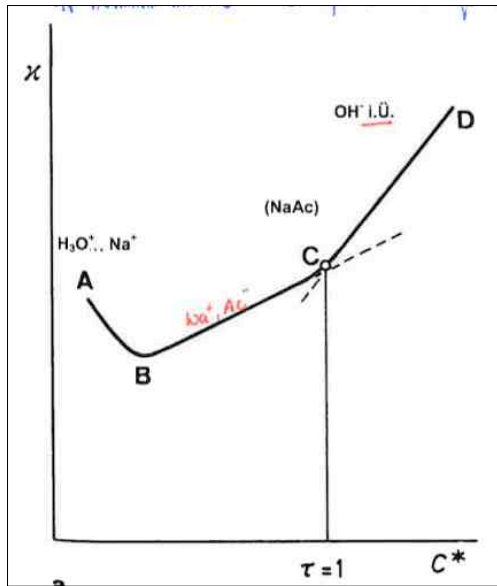
Die Gesamtleitfähigkeit nimmt zunächst proportional zur Verringerung der H_3O^+ -Konzentration ab und nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes wieder zu, da jetzt freie OH^- -Ionen (und Na^+ -Ionen) im Überschuss vorliegen. Es entstehen einfache, lineare Diagramme – siehe Zeichnung.

Konduktometrischen Titrationskurve HAc mit NaOH

Folgende Gleichgewichte herrschen:



Die Gesamtleitfähigkeit ist am Anfang klein (wegen der geringen Dissoziation von HAc, I) und nimmt weiter ab (AB), weil H_3O^+ -Ionen von Na^+ -Ionen mit geringerer Äquivalenzleitfähigkeit verdrängt werden (II). Erst allmählich bildet sich soviel Na^+Ac^- , dass die Leitfähigkeit wieder ansteigt (BC).



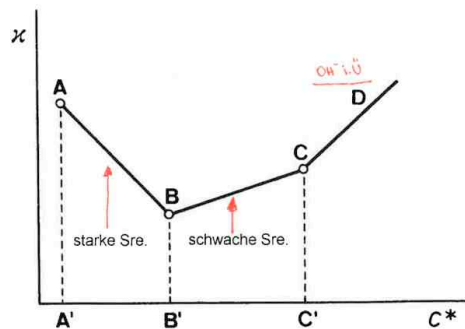
Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes C nimmt die Leitfähigkeit weiter zu (CD), weil keine OH⁻ Ionen mehr verbraucht werden.

Der Schnittpunkt der Geraden BC und CD lässt sich umso weniger genau bestimmen, je kleiner die Säurekonstante (und je größer die Verdünnung) ist, da die Leitfähigkeit im Bereich BC infolge der stärkeren Protolyse des Anions (III) überproportional zunimmt (deshalb auch der unlineare Kurvenverlauf).

Konduktometrische Simultantitration von HCl und HAc mit NaOH

In einer Lösung, die eine starke und eine schwache Säure oder eine starke und eine schwache Base beinhaltet, kann man beide Bestandteile in einem einzigen Titrationsgang qualitativ bestimmen.

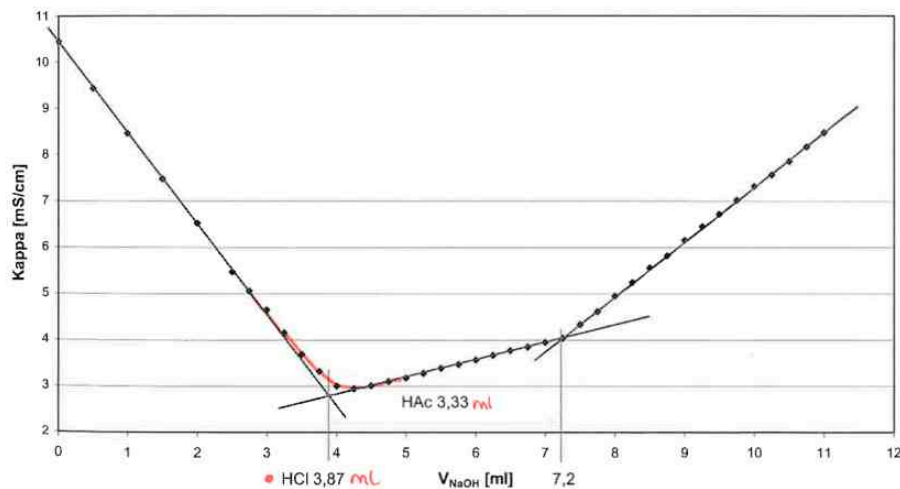
Voraussetzung: die Dissoziationskonstanten (K_{S1} und K_{S2}) beider Säuren müssen sich genügend stark voneinander unterscheiden!



Zuerst erfolgt die Neutralisation der starken Säure wodurch auch die LeitfähigkeitsABnahme resultiert (AB). Anschließend erfolgt die Neutralisation der schwachen Säure, was eine LeitfähigkeitsZunahme (BC) verursacht. Zwischen C und D erfolgt eine weitere Zunahme der LF¹ aufgrund des Überschusses an OH⁻ und Na⁺.

B = 1. Äquivalenzpunkt

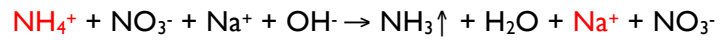
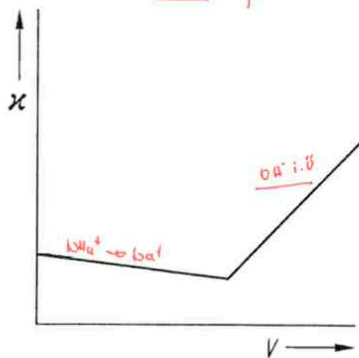
C = 2. Äquivalenzpunkt



¹ LF ... Leitfähigkeit
elja

Konduktometrischen Titrationskurve NH_4NO_3 mit NaOH

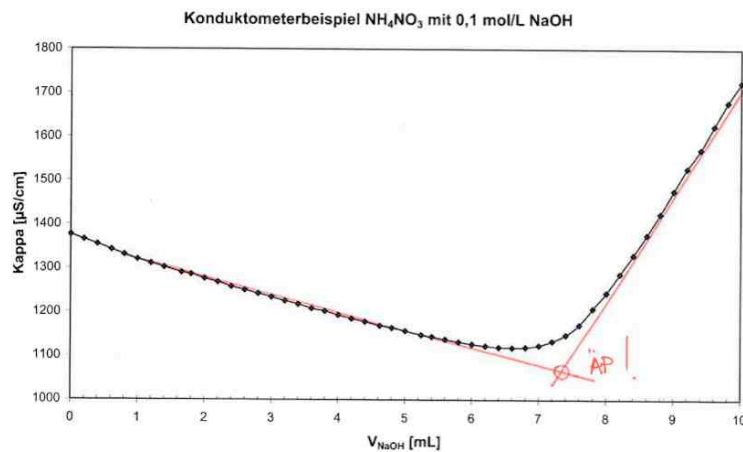
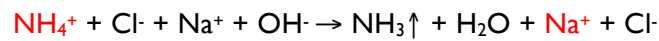
Die gebundene schwache Base wird hier durch eine starke Base verdrängt. Die Kurvenform bei der Verdrängungsreaktion von Salzen schwacher Basen richtet sich nach dem Verhältnis der Äquivalenzleitfähigkeit der KATIONEN!



Zunächst wird NH_4^+ von Na^+ verdrängt. Am ÄP wurde das gesamte NH_4^+ in NH_3 umgewandelt. Danach steigt die LF aufgrund des Überschusses an OH^- und Na^+ .

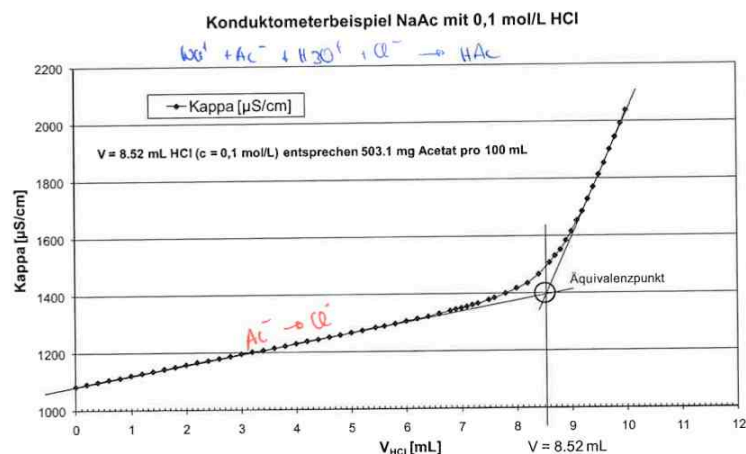
NH_4NO_3 , NH_4Cl = Salze schwacher Basen (NH_3)

Die Titrationskurve von NH_4Cl mit NaOH verhält sich ebenso (siehe Grafik unten). Auch hier richtet sich die Kurvenform nach der Äquivalenzleitfähigkeit der KATIONEN.



Konduktometrischen Titrationskurve NaAc mit HCl

Erhöhung der LF durch Verdrängung von Ac^- durch Cl^- , da Grenzleitfähigkeit von Chlorid größer als jene von Acetat. Ab den ÄP steigt die LF schnell an, da nun zusätzlich zu den Chlorid-Ionen noch H^+ Ionen dazukommen. H^+ Ionen haben eine sehr hohe Grenzleitfähigkeit und leisten somit einen großen Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit.



Welchen Strom verwendet man und warum?

Es muss grundsätzlich mit **Wechselstrom** gemessen werden, da sonst Elektrolyse eintreten könnte.

Warum funktioniert die Konduktometrie bei Säure-Basen-Titrationen sogut?

Aufgrund der **EXTRALEITFÄHIGKEIT von H_3O^+ und OH^- - Ionen** ist die Konduktometrie besonders gut geeignet für Säure-Basen-Titrationen.

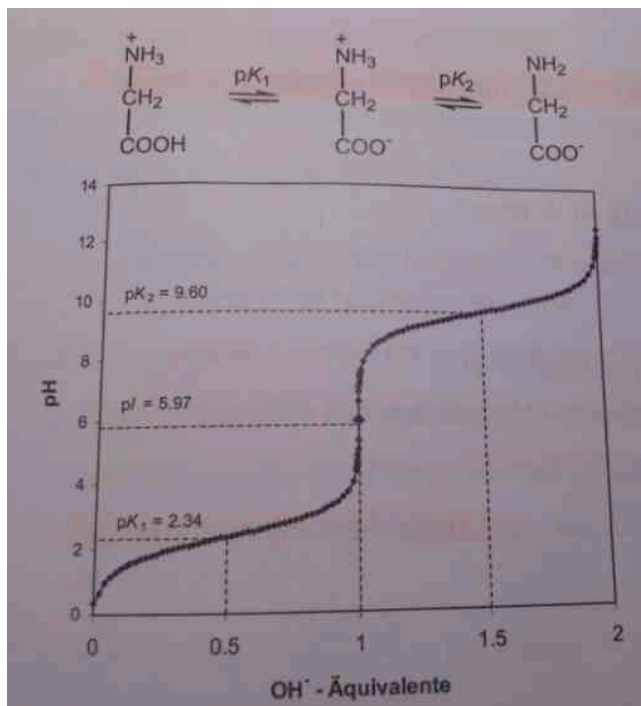
Titrationsskurve einer Aminosäure (Glycin)

Aminosäuren zeigen deutliche Säure-Basen-Eigenschaften.

Bei niedrigem pH-Wert dominiert die kationische Form (siehe Reaktionsgleichung im Bild auf linker Seite). Im Verlauf der Titration mit einer starken Base, verliert Glycin schrittweise zwei Protonen.

Die pK-Werte jedes Ionisierungsschrittes sind die Wendepunkte jeder Teilkurve und können durch die Henderson-Hasselbalch-Gleichung gut angenähert werden.

$$c(\text{H}^+) = K_s * \frac{c(\text{Säure})}{c(\text{Salz})}$$

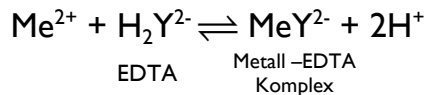


Bei pH 2,35 sind die Konzentrationen der kationischen Form $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ und des Zwitterions $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$ gleich, ebenso liegen bei pH 9,78 gleiche Konzentrationen des Zwitterions und der anionischen Form $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ vor.

2 SÄURE-BASEN TITRATIONEN

WASSERHÄRTE

Gesamthärte = Carbonathärte + permanente Härte



1°dH° ≙ 10mg CaO/L

Carbonathärte (temporäre Härte):

Diese Härte entsteht durch gelöstes Kalkgestein welches mit dem Regen in die Gewässer gelangt und kann durch Kochen beseitigt werden. Dabei werden die vorhandenen Hydrogencarbonate (HCO_3^-) aus Ca^{2+} und Mg^{2+} durch die Hitze in unlösliche Carbonate überführt. Weiters entweicht CO_2 . Sie wird acidimetrisch bestimmt durch Titration mit HCl :



Masslösung: HCl
Indikator: Methylrot (4-6)
Umschlagsbereich: 3-6

Permanente Härte (Mineralsäurehärte):

Diese Härte entsteht durch Anionen (Sulfate, Nitrate, Chloride,...) und kann durch Kochen nicht beseitigt werden.

- Salze von Mineralsäuren: Sulfate, Chloride, Nitrate
- Salz der Huminsäure: Humate
- Zusätzlich auch noch: Silikate

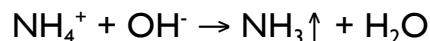
Berechnung indirekt: **permanente Härte = Gesamthärte - Carbonathärte**

Stickstoff nach Kjeldahl und NH_4^+ nach Parnas-Wagner

1. Nasser Aufschluss nach Kjeldahl mit konz. H_2SO_4



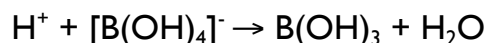
II. **Austreiben** einer schwachen Base NH_3 mit einer starken Base NaOH



III. **Absorption** des NH_3 in Borsäure



IV. Titration des gebildeten $[B(OH)_4]^-$ mit HCl



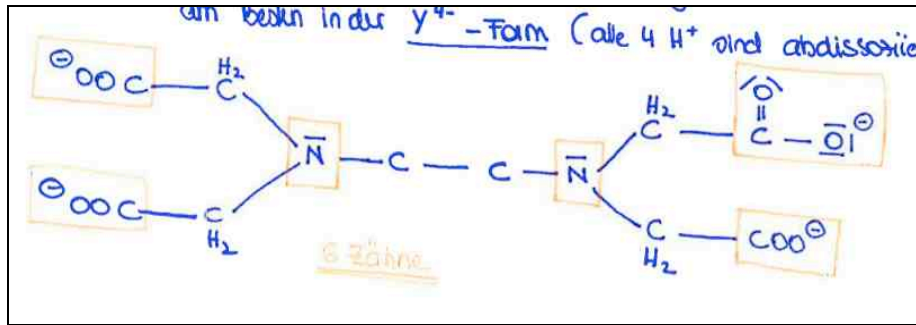
1 mol H⁺ 1 mol [B(OH)₄]⁻ ... 1 mol NH₃

Maßlösung: HCl
Indikator: Tashiro-Mischindikator
Äquivalenzpunkt: ~ pH=5,5

Anmerkung: Es handelt sich hierbei NICHT um eine Rücktitration!!

3 KOMPLEXOMETRIE

EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure); hier Y_4^- Form

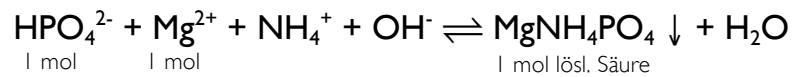


Ursubstanz der Komplexometrie

- EDTA
- Metallsalze (z.B. $CaCO_3$)

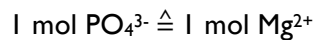
Ablauf der komplexometrischen Bestimmung von Phosphat + Gleichungen + Farbänderungen

1. Fällung mit Mg^{2+} (Puffer bei pH 10):

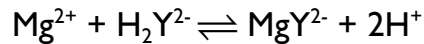


farblos

2. Filtration von $MgNH_4PO_4$; Waschen mit Ammoniak/Ammonium-Puffer (NH_3/NH_4NO_3); Auflösen mit HCl:



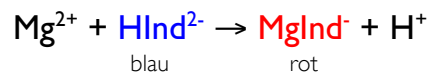
3. Exaktes Volumen von EDTA im Überschuss dazugeben ($c=0,1 \text{ mol/L}$) und dann erst puffern:



EDTA Metall-EDTA-Komplex

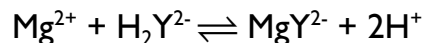
farblos

- * Durch Zugabe von H_2Y^{2-} bildet sich ein gelöster MgY^{2-} - Komplex
- * Gepuffert (pH 10) wird erst nachher, weil sonst wieder $MgNH_4PO_4$ ausfallen würde. Hier ist Mg^{2+} maskiert und fällt nicht aus.
- * Danach Zugabe von Erio T Indikator



Blau/Rot

4. Rücktitration des ÜBERSCHÜSSIGEN H_2Y^{2-} mit einer Mg^{2+} - Lösung ($c=0,1 \text{ mol/L}$)

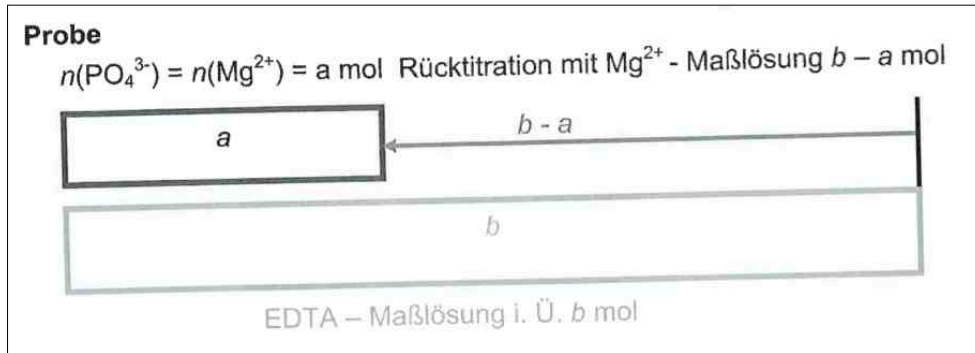


farblos

5. Endpunkt der Titration / Umschlag des Indikators



Rot/Blau



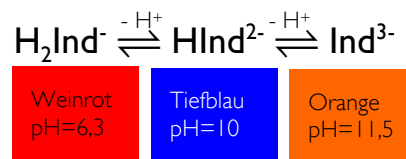
Um welche Art von Titration handelt es sich und warum muss sie hier angewandt werden?

Es handelt sich hierbei um eine Rücktitration. Sie muss angewandt werden, weil bei komplexometrischen Verfahren üblicherweise nur Kationen bestimmt werden. Durch die Rücktitration gelingt es auf indirektem Weg Anionen zu bestimmen.

Welcher Indikator wird verwendet? Wie schlägt er um? Und welche Farben hat er?

Als Indikator wird Eriochromschwarz T (Erio T auch H_3Ind) verwendet. Es handelt sich hierbei um eine 3-protonige Säure.

Den Umschlag sieht man nur im pH 10 gepufferten Medium, weil bei verschiedenen pH-Werten unterschiedlich gefärbte Spezies der Säure vorliegen.

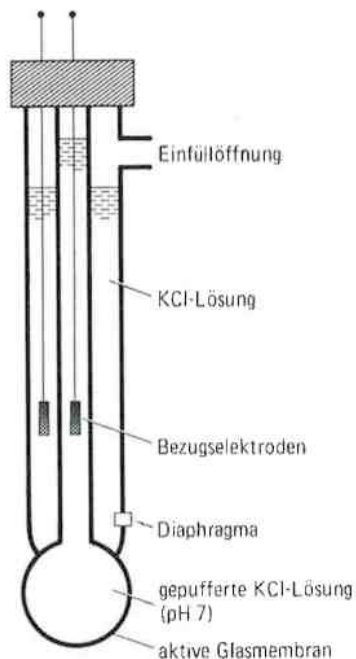


Welche Eigenschaften muss ein Metallindikator haben um für Titrationsen mit EDTA geeignet zu sein?

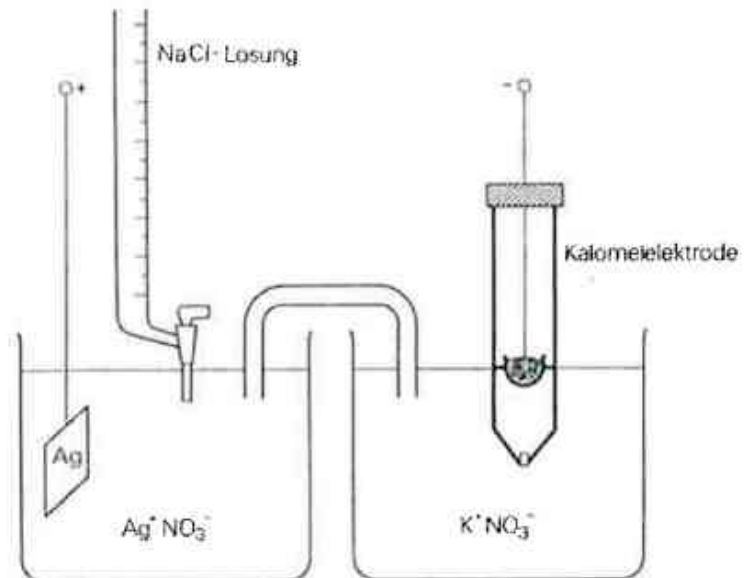
1. Steiler Sprung in der Titrationskurve, damit der Endpunkt klar erkennbar ist
2. Metall-Indikator-Komplex muss instabiler sein als der Metall-EDTA-Komplex, sonst kommt es zu keinem Umschlag
3. Farbänderung auf Blau muss klar erkennbar sein

4 POTENTIOMETRIE

Zeichnen einer Einstabmesskette zur pH-Messung



Zeichnen einer Messkette

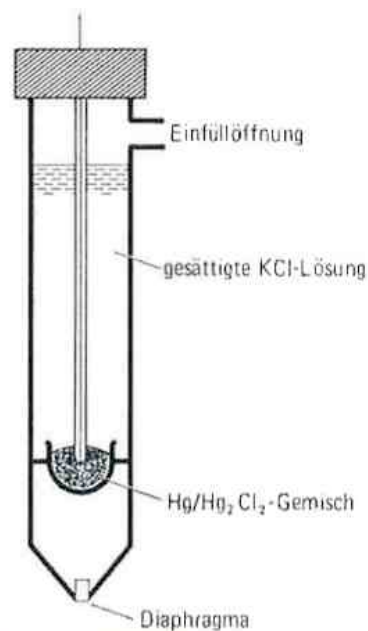
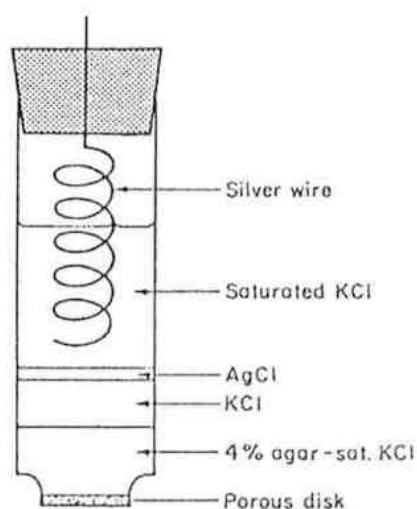


Welche Bezugselektroden kennen Sie? Wählen Sie eine aus und zeichnen Sie diese

Bezugselektroden = Vergleichselektroden = Referenzelektroden; bei ihnen liegt die oxidierte und reduzierte Form als schwerlöslicher Festkörper vor.

- Silberchlorid-Elektrode
- Kalomelelektrode

Man nennt sie auch ELEKTRODEN 2. ART. Ihr Potential wird durch die KCl-Lösung und das Löslichkeitsprodukt konstant gehalten.

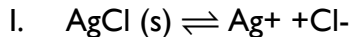


SILBERELEKTRODE	KALOMELEKTRODE
Ein Silberdraht taucht in eine gesättigte KCl-Lösung mit einem Bodensatz aus AgCl.	In einem zylindrischen Glasrohr befindet sich eine gesättigte KCl-Lösung und ein kleiner Tiegel mit einer Paste aus Hg/Hg ₂ Cl ₂ . Der Tiegel ist mit einem Glasstäbchen an einem Glasrohr befestigt – d.h. es gibt keine Trennung zwischen oben und unten in der Lösung. Ein Platindraht taucht in die Paste aus Hg/Hg ₂ Cl ₂ . Die Kalomelelektrode ist über ein Diaphragma mit der Messlösung verbunden.

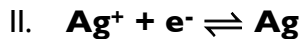
Schreiben Sie alle relevanten Reaktionsgleichungen für die gewählte Elektrode auf

Der eigentlichen potentialbestimmenden Redoxreaktion (pRR) ist ein 2. gekoppeltes GGW nachgelagert, deshalb spricht man auch von einer ELEKTRODE 2. ART. Dieses zweite gekoppelte GGW hält das Potential konstant.

SILBERELEKTRODE:

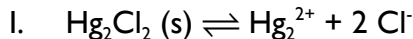


Löslichkeitsprodukt $K_L = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)$

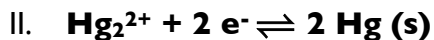


pRR bzw. potentialbest. GGW; Nernst

KALOMELEKTRODE:



Löslichkeitsprodukt $K_L = a(\text{Hg}_2^{2+}) \cdot a(\text{Cl}^-)^2$



pRR bzw. potentialbest. GGW; Nernst

Schreiben Sie die Nernstschen Gleichungen für die gewählte Elektrode auf

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(\text{Ag}^+)}{a(\text{Ag})} \quad ; \text{ wobei } a(\text{Ag})=1;$$

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,059 \cdot \log a(\text{Ag}^+)$$

Durch Substitution mit $a(\text{Ag}^+) = \frac{K_L}{a(\text{Cl}^-)^2}$ ergibt sich $E = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,059 \cdot \log \frac{K_L}{a(\text{Cl}^-)^2}$

Bezieht man $\log K_L$ in das Standardpotential mit ein, dann ergibt sich:

$$E = E^\circ - 0,059 \cdot \log a(\text{Cl}^-)$$

Das Potential hängt somit von der Chlorid-Konzentration ab und entspricht formal einer Chlor-Elektrode mit dem Standardpotential E° . Bei hoher Konzentration kann $a(\text{Cl}^-)$ als konstant angesehen werden.

Potentialbestimmende Gleichungen bei der Indikatorelektrode + Zusammenhang mit H^+



$$E = E^\circ(\text{Me}^{2+} / \text{Me}) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(\text{Me}^{2+})}{a(\text{Me})} \quad ; \text{ wobei } a(\text{Me})=1$$

$$E = E^\circ(\text{Me}^{2+} / \text{Me}) + \frac{0,059}{2} \cdot \log a(\text{Me}^{2+})$$

Daraus ist zu schließen, dass die Konzentration (bzw. Aktivität) von Me^{2+} proportional zu E ist und die Konzentration kann über das Potential bestimmt werden.

Der NERNST-FAKTOR verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der H^+ -Konzentration und dem Potential E :

Wenn sich der pH-Wert um eine Stufe ändert, dann ändert sich auch das Potential der pH-Elektrode um 59mV. Oder anders formuliert kann man sagen, dass sich das Potential um 0,059V ändert, wenn sich in der Nernstschen Gleichung die Aktivität einer Spezies um eine Zehnerpotenz ändert.

Herleitung der Potentialabhängigkeit der Glaselektrode

An der Phasengrenze zwischen Glas / Lösung stellt sich ein Phasengrenzpotential ein. Es folgt der Nernst'schen Gleichung:

$$E = \alpha_o + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c$$

Der potentialbestimmende Vorgang ist die Einstellung des Phasengrenzpotentials.

Innere (gepufferte) Lösung, c_i , und äußere, zu messende Lösung, c :

$$\Delta E = E - E_i = \alpha_o + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c - \left(\alpha_o + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c_i \right) \quad (\text{Vgl. Konzentrationskette})$$

$$\Delta E = E - E_i = \alpha_o + \frac{0,059}{n} \cdot \log c - \left(\alpha_o + \frac{0,059}{n} \cdot \log c_i \right)$$

$$\Delta E = \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c}{c_i}$$

wenn α_o in beiden Fällen (innere und äußere gequollene Glasschicht) gleich groß ist.

In der Praxis tritt in dieser Gleichung noch eine Konstante auf (die z. B. von der Geometrie der Elektrode und anderen Parametern abhängt.)

$$\Delta E = K + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c}{c_i}; \quad \Delta E = K + 0,059 \cdot \log \frac{a(\text{H}^+)}{a_i(\text{H}^+)}$$

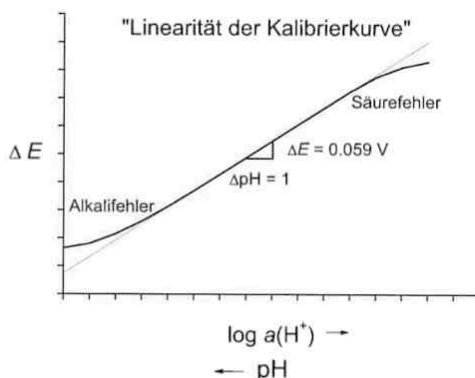
da $a_i(\text{H}^+)$ konstant ist (Puffer), könnte man noch vereinfachen:

$$\Delta E = K' + 0,059 \cdot \log a(\text{H}^+) \quad ^{56}$$

$$\Delta E = K' + 0,059 \cdot \log a(\text{H}^+)$$

$$\Delta E = K' - 0,059 \cdot \text{pH} \quad [\text{V}]$$

Linearität der Kalibrierkurve



Die pH-Elektrode folgt der Nernst Gleichung nur von ca. pH 2- pH 9

- bei zu **hohem pH** treten durch Alkaliionen Fehler auf (**Alkalifehler**)
- bei zu **niedrigem pH** entstehen **Säurefehler**, da $c(\text{H}^+) \neq a(\text{H}^+)$

Der lineare Bereich der Kalibrierkurve (von ~pH 2-9) wird somit durch den Säure- und Alkalifehler begrenzt.

5 FÄLLUNGSTITRATIONEN

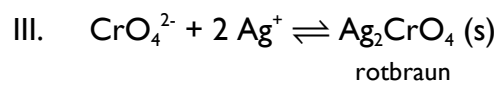
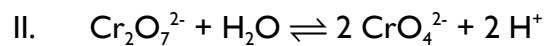
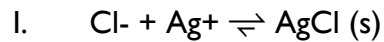
CHLORID NACH MOHR

Ist eine Methode ZUR ERKENNUNG DES ENDPUNKTES EINER TITRATION.

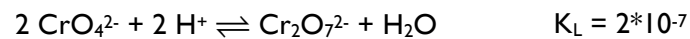
Dabei werden Halogenidionen mit einer Silbernitratlösung titriert; als Indikator dient Kaliumchromat (K_2CrO_4).

ENDPUNKT = Ausfall von rotbraunem Silberchromat durch geringen Überschuss an Silberionen.

Es herrschen 3 GGW:



Der pH-Wert liegt zwischen 6,5 – 10,5; sonst löst sich Ag_2CrO_4 auf



+ RECHENBEISPIEL (ARGENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG VON CHLORID) !!!!

6 PHOTOMETRIE

Allgemeine Gesetze der Strahlenabsorption

1. **Resonanzbedingung** muss erfüllt sein: $\Delta E = h \cdot \nu$
2. **Absorption** muss **quantitativ beschreibbar** sein durch das Gesetz von Lambert-Beer

Wie lautet das Gesetz von Lambert-Beer (Beschreibung + Formel + Diagramm)?

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die Abschwächung der Intensität einer Strahlung bei dem Durchgang durch ein Medium mit einer absorbierenden Substanz, in Abhängigkeit von der Konzentration der absorbierenden Substanz und der Schichtdicke.

Oder: Wenn ein monochromatischer Lichtstrahl² mit der Intensität I_0 einen absorbierenden, homogenen Körper durchläuft, dann weist das ausgetretene Licht nur mehr die Intensität I auf.

Das **Gesetz von Lambert-Beer** lautet:

$$A = \epsilon \cdot d \cdot c = a \cdot d \cdot c = -\log \frac{I}{I_0}$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$$

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon \cdot d \cdot c}$$

A ... Absorbanz, Extinktion

T ... Transparenz, Durchlässigkeit, Transmission

I ... Intensität des ausfallenden Lichts (W/m^2)

I_0 ... Intensität des einfallenden Lichts (W/m^2)

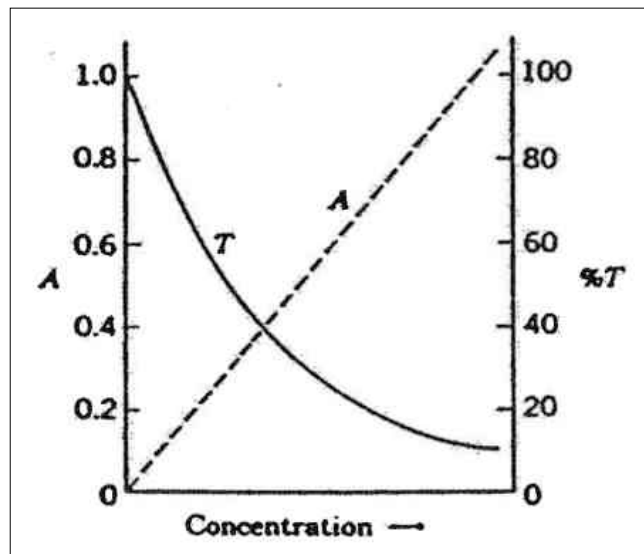
d ... Zellendurchmesser, Länge des Lichtweges in der Probenlösung (cm)

a ... Proportionalitätskonstante

ϵ ... molarer dekadischer Extinktionskoeffizient ($L/(mol \cdot cm)$)

Sowohl die Transmission als auch die Absorbanz sind dabei abhängig von der Konzentration des Mediums.

- Transmission T hängt exponentiell von der Konzentration ab
- Absorbanz A hängt linear von der Konzentration ab



² **Monochromatisches Licht** ... Licht mit einer schmalen Wellenlängenverteilung
elja

Welche Voraussetzungen und Einschränkungen kennen Sie?

01. Monochromatische Strahlung ist Voraussetzung
02. Abwesenheit von Störstrahlungen (z.B. Streulicht)
03. Unabhängigkeit der absorbierenden Teilchen voneinander (keine WW³ mit Lösungsmittelmolekülen oder dergleichen)
04. Homogene Absorption *im Querschnitt* und über die *gesamte Weglänge*
05. Brechungsindex muss unabhängig von der Konzentration sein (nur relevant bei geringer Teilchenkonzentration)

Aufgrund der oben angeführten Abweichungen vom Lambert-Beer'schen Gesetz (WW, Dissoziationen,...), ist der lineare Bereich bei der Kalibrationsgeraden in der Regel eher klein.

Was macht man bei der photometrischen Bestimmung von Eisen?

Generell werden hier Kationen aufgrund ihrer Farbreaktionen quantitativ bestimmt – in diesem Fall Eisen.

Die photometrische Bestimmung wird mit einer Eisen(III)-Lösung in schwach saurer Lösung durchgeführt. Absorptionen werden im Extinktionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 465\text{nm}$ gemessen und der Leerwert muss berücksichtigt werden.

Beschreiben Sie alle wichtigen Punkte von der Analyse bis zur Auswertung der Ergebnisse

Gebraucht wird:

- Pufferlösung
 - Reagenzlösung
 - Eisenstammlösung, selbst hergestellt
- } vorbereitet

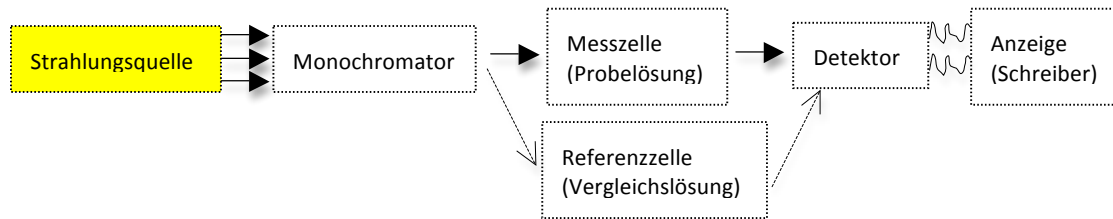
1. **Herstellung einer Eisenstammlösung** zB. durch Auflösen eines eingewogenen Eisendrahtes in HNO_3 und Verdampfen des Überschusses.
2. **4 Aliquote** (zB. 1ml, 2ml, 3ml, 5ml) der Eisenstammlösung werden in einen Messkolben überführt + Pufferlösung + Reagenzlösung zugegeben und mit H_2O aufgefüllt.
3. Herstellung einer **Leerwertlösung** – dh. Puffer- und Reagenzlösung werden mit Wasser aufgefüllt
4. 10min warten
5. **Extinktion messen** zuerst von der Leerwertlösung → damit wird im Photometer die Extinktion auf 0 gestellt. Danach mit der eisenhaltigen Lösung beginnend mit der niedrigsten Konzentration.
6. Eintragen der Werte in ein **Diagramm**, gegen die Massenkonzentration von Fe^{3+} . Zwischen E0 und E1 sollten die Werte eine Gerade ergeben.

Wie kommt man von der Messung zum Ergebnis?

- a. Durch Eintragung der Absorptionswerte der Probelösung in die Grafik und **Ablezen** der zugehörigen Eisenkonzentration auf der x-Achse, oder
- b. durch **Umformen** der Kalibrationsfunktion in die Analysenfunktion **und Einsetzen** in die Geradengleichung der Analysenfunktion

³ WW ... Wechselwirkungen
elja

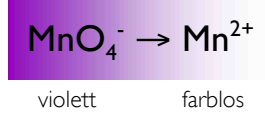
Wie ist ein Photometer aufgebaut?



7 REDOXTITRATIONEN

MANGANOMETRIE

Als Masslösung wird KMnO_4 verwendet, welches aufgrund seiner Eigenfarbe gleichzeitig als Indikator fungiert („Eigenindikation“):

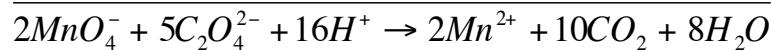
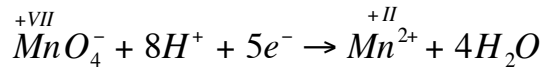
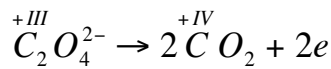


Die überwiegende Anwendung findet im sauren Milieu statt, da hier die meisten Elektronen (5) umgesetzt werden. Allerdings gibt es auch Anwendungen im neutralen (3 Elektronen) und im alkalischen Milieu (1 Elektron).

Der Nachteil an KMnO_4 : leichte Zersetzlichkeit

OXALSÄUREBESTIMMUNG

Titerstellung einer KMnO_4 – Lösung mit Natriumoxalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) [Halbgleichungen]

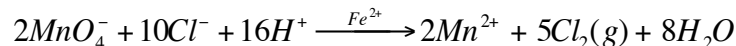


ZIMMERMANN-REINHARDT

Zimmermann-Reinhardt Lösung dient bei der manganometrischen Bestimmung des Eisengehalts von Erzen oder Legierungen dazu, die Oxidation von Chlor-Ionen, die zu einem Mehrverbrauch an Permanganat führen würde, zu vermeiden und eine bessere Endpunktbestimmung zu erreichen. Die Reinhardt-Zimmermann-Lösung wird zu Beginn der Titration zugegeben.

Für welche Titration wird ZR verwendet?

Die ZR-Lösung wird für die Titration von Fe(II) in salzsaurer Lösung verwendet, denn ohne sie tritt folgendes Problem auf:



Cl^- oxidiert zu Cl_2 unter Verbrauch von MnO_4^- (siehe RG oben). Das passiert durch die Anwesenheit von Fe^{2+} welches die Aktivierungsenergie für diese Reaktion herabsetzt und sie somit in Gang bringt.

Bei der **Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+}** entsteht Mn^{2+}

Durch **Komproportionierung von MnO_4^- und Mn^{2+} entsteht Mn^{3+}** (=Induktor⁴ und Oxidationsmittel). Das entstandene **Mn^{3+} oxidiert Fe^{2+} und Cl^-** .

⁴ Induktor ... wird im Gegensatz zum Katalysator verbraucht
elja

Nernst'sche Gleichungen für die Halbreaktionen

Aus den Normalpotentialen ergibt sich, dass Mn^{3+} sowohl Cl^- als auch Fe^{2+} oxidiert.

NERNST'sche Gleichungen (für Halbreaktionen):

$$E = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = \text{gehemmt} \quad E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,52 \text{ V}$$

$$E = E^0(Mn^{3+}/Mn^{2+}) + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]} \quad E^0(Mn^{3+}/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E = E^0(Cl_2/Cl^-) + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{a(Cl_2)}{a(Cl^-)^2} \quad a(Cl_2)=1 \quad E^0(Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$$

$$E = E^0(Cl_2/Cl^-) + 0,059 \cdot \log \frac{1}{[Cl^-]}$$

$$E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

Allgemein gilt: $\Delta E > 0 \rightarrow$ Reaktion läuft ab.

d.h. das Oxidationsmittel hat den höheren Wert von E.

Anm.: ΔE kommt von ΔG ($\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$) und daher wurden nur die Energien der Ausgangsstoffe und der Endprodukte betrachtet = Thermodynamik!

Die Kinetik (mögliche Hemmungen, die durch eine hohe Aktivierungsenergie bedingt sind) wird dabei nicht berücksichtigt.

$E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,52 \text{ V}$ diese Reaktion ist aber gehemmt und muss daher nicht betrachtet werden.

$E^0(Mn^{3+}/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ $E = E^0(Mn^{3+}/Mn^{2+}) + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]}$

$E^0(Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$ $E = E^0(Cl_2/Cl^-) + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{a(Cl_2)}{a(Cl^-)^2}$

$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ $E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

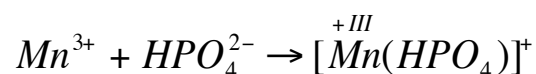
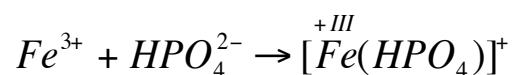
Aus der Betrachtung der Normalpotentiale ergibt sich dass Mn^{3+} sowohl Cl^- als auch Fe^{2+} oxidiert.

Die Oxidation von Cl^- würde aber zu einem Mehrverbrauch an MnO_4^- - Lösung führen und muss daher verhindert werden.

Was befindet sich in der ZR-Lösung und warum?

Prinzip: Kopplung von Komplex- und Redoxgleichgewichten und Veränderung der effektiven Redoxpotentiale durch **Maskierung**.

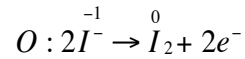
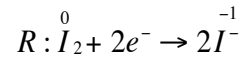
Sie enthält hohe Konzentrationen an **$MnSO_4$** und **H_3PO_4** in Schwefelsäure(**H_2SO_4**) und bildet mit Fe^{3+} und Mn^{3+} Komplexe. Dadurch sinken die Konzentrationen an freiem Fe^{3+} und Mn^{3+} .



Folge: Die Oxidationskraft von Mn^{3+} wird soweit reduziert, sodass das **Cl^- nicht mehr oxidiert** werden kann. Und die Konzentration an Fe^{3+} wird soweit reduziert, sodass **Fe^{2+} leichter oxidiert** werden kann.

IODOMETRIE

...stellt eine der vielseitigsten Redoxtitrationsmethoden dar, da sie als Oxidations- und Reduktionsverfahren eingesetzt werden kann (weite Verbreitung in der organischen und pharmazeutischen Analytik).



Wichtigste Masslösung: Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$

pH-Wert der Titration: neutral bis schwach saure Lösung

L-ASCORBINSÄURE BESTIMMUNG

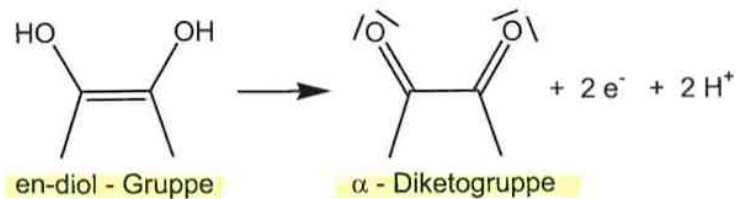
Zur Bestimmung von L-Ascorbinsäure wird die starke Reduktionswirkung dieser Substanz herangezogen. Als Oxidationsmittel wird Iod verwendet. Die Indikation erfolgt mit Stärke. Die L-Ascorbinsäure wird zu L-Dehydroascorbinsäure oxidiert.

Indikation des Endpunktes bei der Iodometrie?

Es handelt sich um eine visuelle Indikation, da die **Iod-Stärke-Einschlussverbindung** eine blaue Farbe hat.

Welcher Teil der Ascorbinsäure wird verändert + Skizze?

Die **en-diol-Gruppe** der Ascorbinsäure wird im Endprodukt zur α -**Diketogruppe** oxidiert.



+ Rechnungen dazu!!!