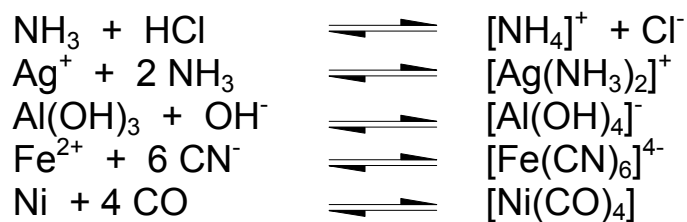


## Komplexometrie

### Komplexe (Koordinationsverbindungen)

⇒ Unter „Komplexen“ versteht man Moleküle oder Ionen, in denen an ein ungeladenes oder geladenes **Zentralatom Z** entsprechend seiner **Koordinationszahl n** mehrere ungeladene oder geladene, ein- oder mehratomige Gruppen **L (Liganden)** angelagert sind

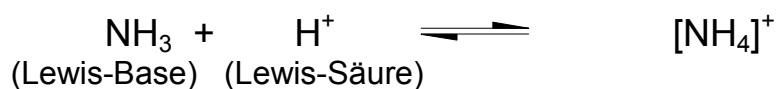


⇒ kationische, anionische oder neutrale Komplexe

in der Regel ein kationisches „Zentralatom“ und als Liganden Anionen (F<sup>-</sup> (Fluoro-), Cl<sup>-</sup> (Chloro-), Br<sup>-</sup> (Bromo-), I<sup>-</sup> (Iodo-), OH<sup>-</sup> (Hydroxo-), CN<sup>-</sup> (Cyano-)) oder neutrale Moleküle (NH<sub>3</sub> (Ammin-), H<sub>2</sub>O (Aqua-))

Zusammenhalt zwischen **Z** und **L** durch koordinative Bindungen

⇒ Donor-Akzeptor-Bindung zwischen einer **Lewis-Säure** (Elektronenpaarakzeptoren) **Z** und **Lewis-Basen** (Elektronenpaardonatoren) **L**



(Brönsted Säure ≡ Protonendonator ≡ Elektronenpaarakzeptor ≡ Lewis-Säure)  
 (Brönsted Base ≡ Protonenakzeptor ≡ Elektronenpaardonatoren ≡ Lewis-Base)

Anzahl der koordinativen Bindungen ⇒ Koordinationszahl (oft 4 und 6, auch 2 und 8)

⇒ Koordinationszahlen sind Molekülgeometrien zugeordnet

- 2 → linearer Aufbau
- 4 → Quadrat oder Tetraeder
- 6 → Oktaeder
- 8 → Würfel

- ⇒ die Ladung des Komplexes ergibt sich aus den Ladungen seiner Bestandteile (s.o.)
- ⇒ besteht zwischen Ligand und Zentralatom nennt man den Liganden **einzähnig** (unidental)
- ⇒ bestehen zwei oder mehr koordinative Bedingungen → **zweizähnige, vierzähnige, sechszähnige** (multidental) Liganden
- ⇒ im Falle von mehrzähnigen Liganden bezeichnet man den Komplex als **Chelat**

z.B. Ethylendiamin ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) (bidentaler Ligand)

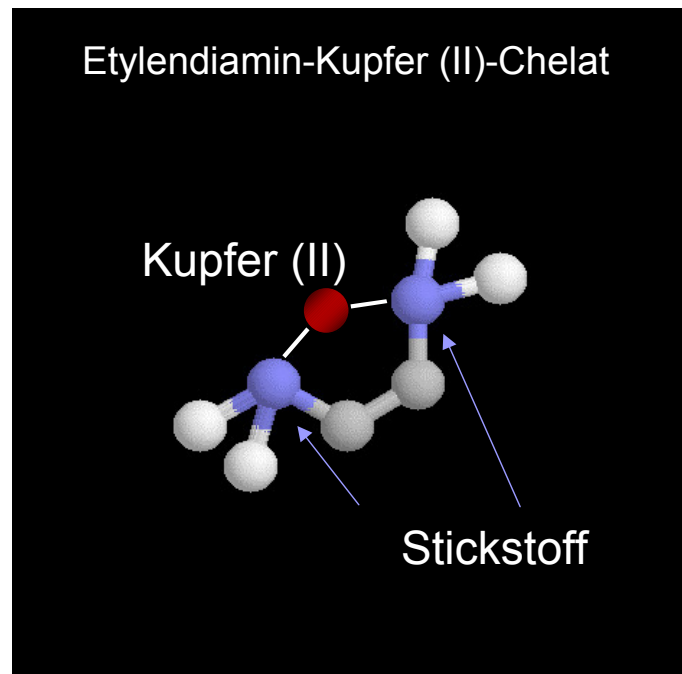
Chelat (gr.) ≡ Korbsschere

andere wichtige  
mehrzähnige Liganden:

z.B. ATP Adenosintriphosphat

oder

EDTA  
Ethylendiamintetraessigsäure



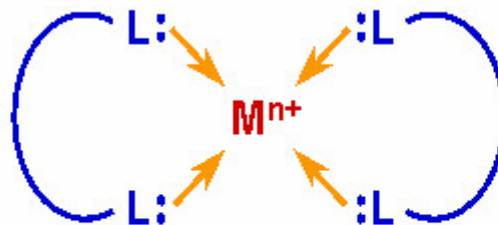
Nomenklatur von Komplexen

- ⇒ in Formeln und Namen wird zuerst das Kation genannt
  - ⇒ in Formeln erst das Zentralatom angeben, dann die Liganden
  - ⇒ in Namen ist die Reihenfolge (a) Anzahl der Liganden, (b) Art der Liganden, (c) Zentralatom, (d) Oxidationszahl des Zentralatoms
- a) griechische Zahlwort (di, tri, tetra usw.), mehrzähnige → multiplikative Zahlwort (bis, tris, tetrakis usw.)
  - b) alphabetische Reihenfolge wenn mehrere Liganden, anionische Liganden enthalten die Endung -o.
  - c) das Zentralatom wird bei einem kationischen Komplex mit der deutschen Bezeichnung des Elements versehen, bei einem anionischen Komplex wird der lateinische Wortstamm mit der Endung -at verwendet
  - d) in Klammern gesetzte römische Ziffern

Bsp.

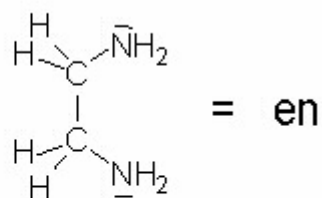
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	Diamminsilber(I)-chlorid
$[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$	Triammintrichlorochrom(III)
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Kaliumhexacyanoferrat(II)
$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	Tetraammindichlorocobalt(III)-chlorid
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Kaliumhexacyanoferrat(III)
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$	Bisethylendiamincadmium(II)sulfat
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	Tetraamminkupfer(II)-tetrachloroplatinat(II)

## Metall-Chelatkomplexe

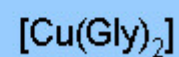
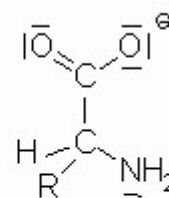


Beispiele:

Ethylendiamin



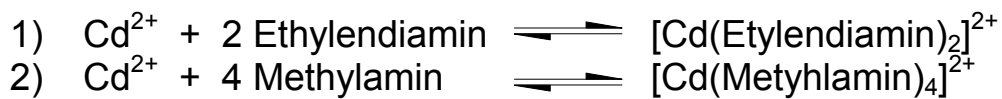
Aminosäuren



- ⇒ Metallionen sind *Lewis-Säuren* (Elektronenpaarakzeptoren)
- ⇒ die elektronenliefernden Liganden sind *Lewis-Basen* (Elektronenpaardonatoren)

## Chelateffekt

⇒ kennzeichnet die Fähigkeit von mehrzähligen Liganden stabilere Komplexe mit einem Metall zu bilden als vergleichbare einzählige



Stabilitätskonstante  $K$  (Komplexbildungskonstante)

$$K_1 = \frac{c([\text{Cd}(\text{Ethylendiamin})_2]^{+2})}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c^2(\text{Ethylendiamin})} = 2 \times 10^{10}$$

$$K_2 = \frac{c([\text{Cd}(\text{Methylamin})_4]^{+2})}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c^4(\text{Methylamin})} = 3 \times 10^6$$

⇒  $K_1 \gg K_2$  Ethylendiaminkomplex ist stabiler

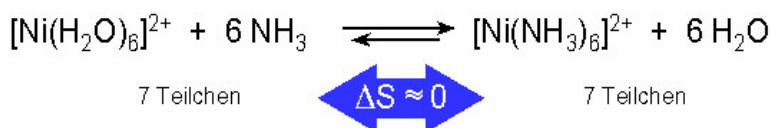
Ursache:

Es bilden sich in beiden Komplexarten 4 Stickstoff-Cadmium-Bindungen ⇒ Reaktionsenthalpie in etwa gleich ⇒ liefert keine Erklärung

in Reaktion 1) sind drei Moleküle verwickelt, in Reaktion 2) fünf Moleküle ⇒ Entropieverlust (Abnahme der Unordnung) ist für die Ethylendiaminreaktion weniger groß (3 → 1) als für die Methylaminreaktion (5 → 1).

bzw. wenn die Metallionen bereits komplexiert vorliegen (z.B.  $\text{Ni}^{2+}$ ):

⇒ Entropiegewinn (Zunahme der Unordnung) bei Chelatbildung



$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$



$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \quad K_k = 2,0 \cdot 10^9 \text{ l}^6/\text{mol}^6$$

$$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} \quad K_k = 3,8 \cdot 10^{17} \text{ l}^3/\text{mol}^3$$

Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G$  = freie Bildungsenthalpie

$\Delta H$  = Komplexbildungsenthalpie

$\Delta S$  = Entropieänderung

z.B.  $\Delta H = -34 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta S = 230 \text{ J mol}^{-1}$  (für en-Komplexbildung)

z.B.  $\Delta H = -34 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta S = 0 \text{ J mol}^{-1}$  (für Ammin-Komplexbildung)

$\Delta G(298) = -103 \text{ kJ mol}^{-1}$  (für en-Komplexbildung)

$\Delta G(298) = -34 \text{ kJ mol}^{-1}$  (für Ammin-Komplexbildung)

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$

in diesem Bsp. wäre  $K_{\text{en-Komplex}} \sim 1 \cdot 10^{12} \times K_{\text{Ammin-Komplex}}$

⇒ Eine wesentliche Voraussetzung für die Eignung einer Komplexbildungsreaktion zu maßanalytischen Bestimmungen ist eine sprunghafte Abnahme der Konzentration der zu bestimmenden Ionenart in der Nähe des Äquivalenzpunktes

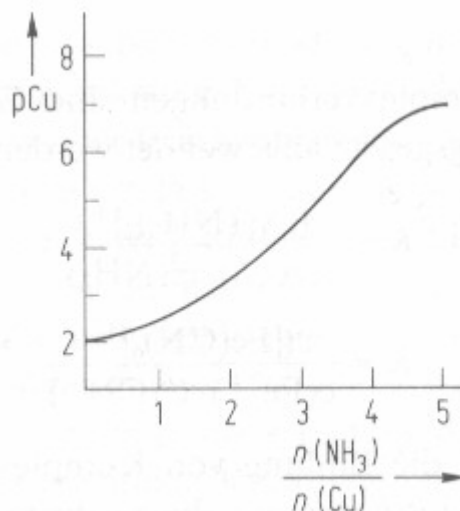
Bsp. Bildung des Kupfertetraammin-Komplexes ( $K = 3.89 \cdot 10^{12}$ )

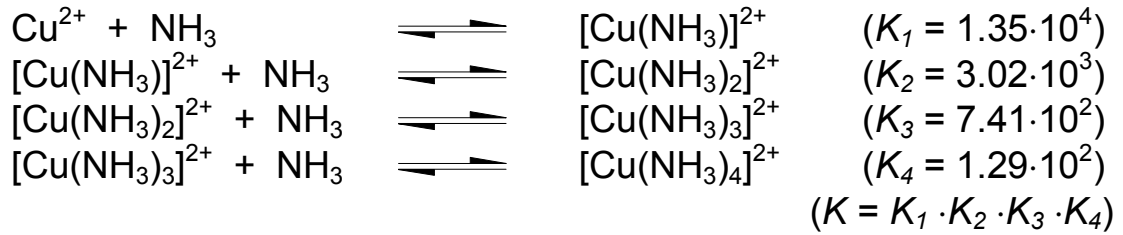


→ folglich ( $K$  ist sehr groß) könnte man einen deutlichen Sprung am ÄP erwarten (dies ist aber nicht der Fall, siehe Abb.)

Ursache: Stufenweiser Verlauf der Reaktion

Titration einer  $\text{CuSO}_4$ -Lsg- (0.01M) mit Ammoniak





durch Chelatbildung können diese Zwischenstufen ausgeschaltet werden, z.B. im Falle des Kupfer(II) mit Triethylentetraamin

Stabilitätskonstante  $K = 3.16 \cdot 10^{20}$  (Chelateffekt)

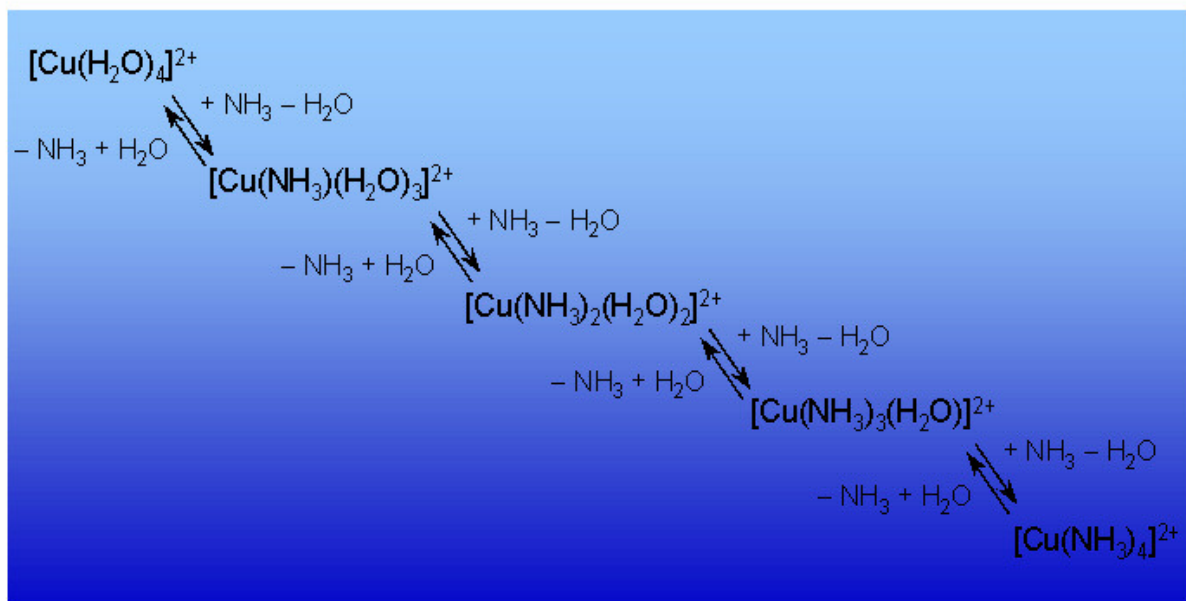
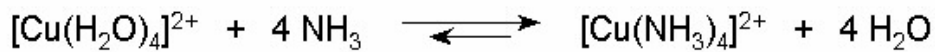
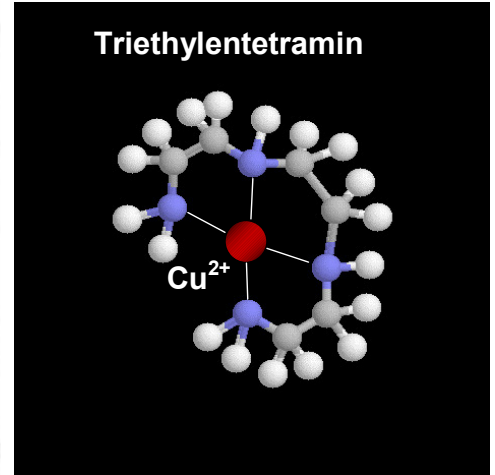
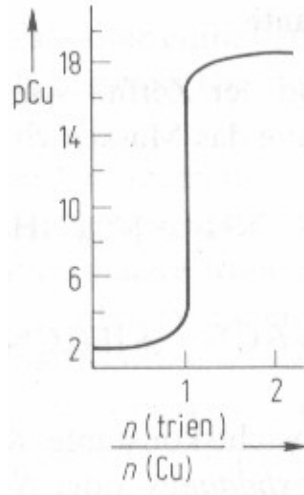
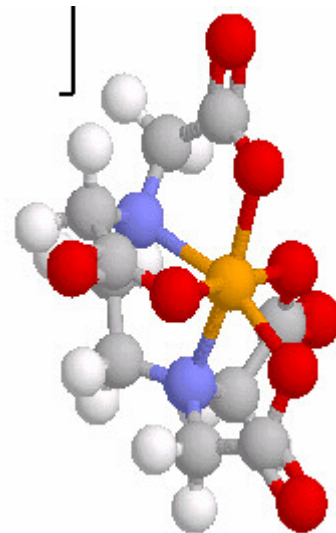
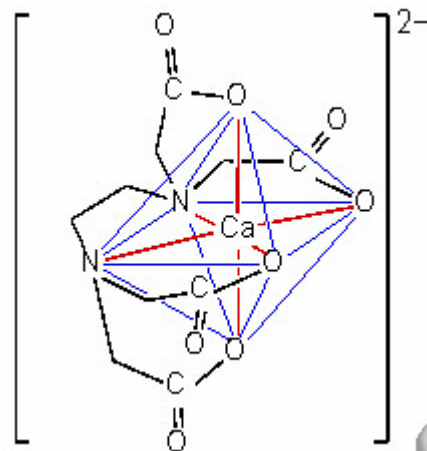
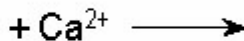
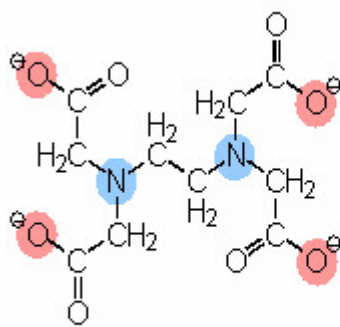
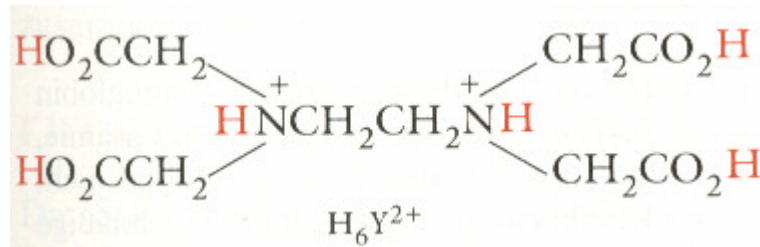


Abb. Ligandenaustauschreaktionen

## Etylendiamintetraessigsäure (EDTA)

EDTA ist der in der analytischen Chemie am häufigsten verwendete Chelatbildner. EDTA ist ein sechsprotoniges System  $[H_6Y^{2+}]$ .

$$\begin{aligned} pK_{S1} &= 0.0 \\ pK_{S2} &= 1.5 \\ pK_{S3} &= 2.0 \\ pK_{S4} &= 2.66 \\ pK_{S5} &= 6.16 \\ pK_{S6} &= 10.24 \end{aligned}$$

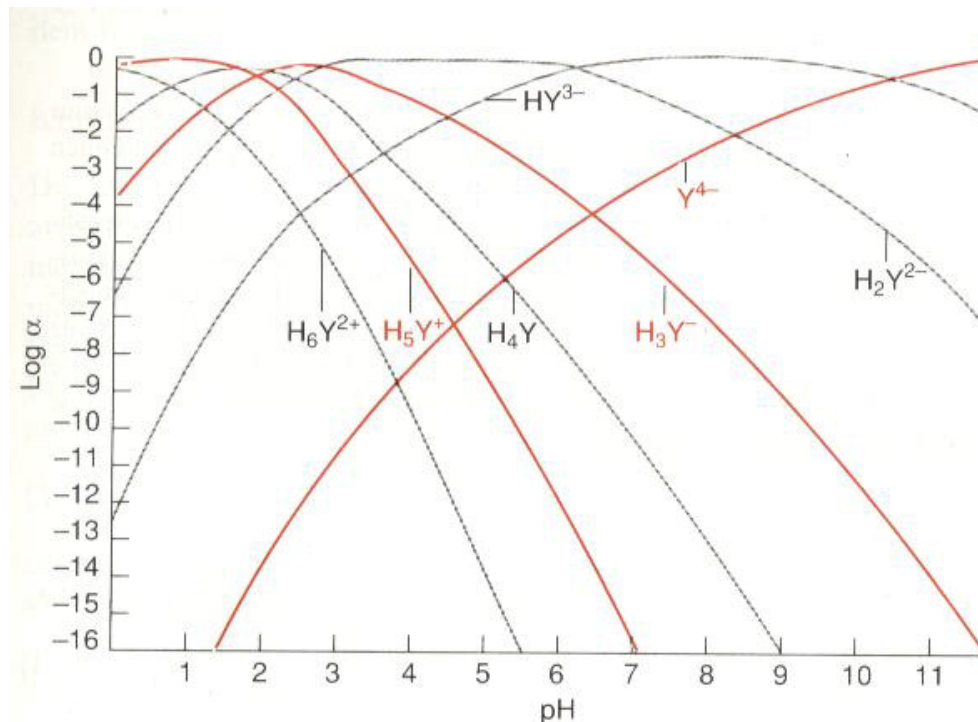


(Verwendung meist in Form des Na-Salzes)

der Anteil der verschiedenen protonierten Spezies hängt vom pH-Wert ab: z.B. Anteil der Form  $Y^{4-}$ :

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

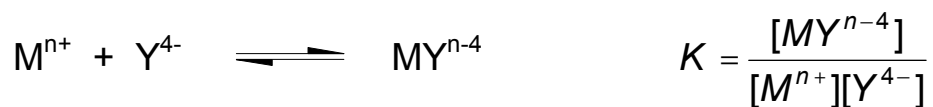
$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]}$$



**Abb.** Spezies-Verteilung für EDTA als Funktion des pH-Werts

## EDTA-Komplexe

Stabilitätskonstante eines Metall-EDTA-Komplexes ist die Gleichgewichtskonstante für folgende Reaktion:



⇒  $K$  definiert als Funktion der Konzentration an  $\text{Y}^{4-}$

⇒  $K$  üblicherweise sehr groß (Alkalimetalle ausgenommen)

*z.B.:*

Ion	log K	K
$\text{K}^+$	0.8	6.31
$\text{Ca}^{2+}$	10.69	$4.90 \times 10^{10}$
$\text{Cu}^{2+}$	18.80	$6.31 \times 10^{18}$
$\text{Fe}^{3+}$	25.10	$1.25 \times 10^{25}$

## Effektive Stabilitätskonstante (konditionelle Stabilitätskonstante)

da bei kleineren pH-Werten nicht alle EDTA-Moleküle als  $\text{Y}^{4-}$  vorliegen (siehe Abb. oben), ist es oft vorteilhaft den Anteil der freien EDTA auszudrücken als:

$$[\text{Y}^{4-}] = \alpha_{\text{Y}^{4-}} [\text{EDTA}]$$

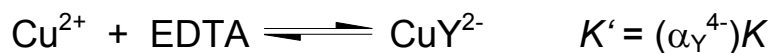
$[\text{EDTA}]$  = Gesamtkonzentration aller Spezies, die nicht an M gebunden sind

$$\Rightarrow K = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]} \quad | \times (\alpha_{Y^{4-}})$$

$$\Rightarrow K' = \alpha_{Y^{4-}} K = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} \quad K' = \text{effektive Stabilitätskonstante}$$

pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\alpha_{Y^{4-}}$	$3.3 \times 10^{-14}$	$2.6 \times 10^{-11}$	$3.8 \times 10^{-9}$	$3.7 \times 10^{-7}$	$2.3 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-4}$	$5.6 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-2}$	0.36	0.85	0.98	1

z.B. Stabilitätskonstante für  $\text{CuY}^{2-}$  ist (siehe oben)  $K = 6.31 \times 10^{18}$ . Wie hoch ist die Konzentration an freiem  $\text{Cu}^{2+}$  ( $[\text{CuY}^{2-}] = 0.01 \text{ M}$ ) bei pH 2 und pH 8?

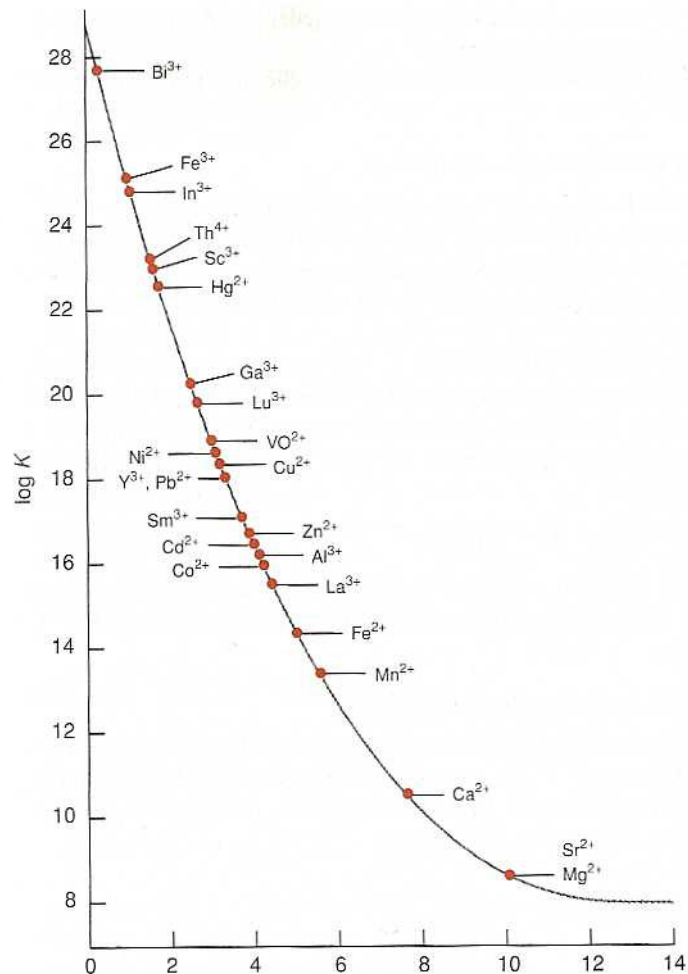


→

da bei der Dissoziation des  $\text{CuY}^{2-}$  Komplexes gleiche Mengen an EDTA und  $\text{Cu}^{2+}$  entstehen müssen:

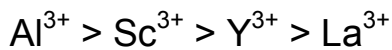
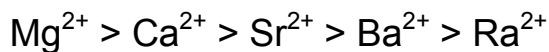
	$\text{Cu}^{2+}$	+	EDTA	$\rightleftharpoons$	$\text{CuY}^{2-}$
Ausgangskonzentration (M)	0		0		0.01
Endkonzentration (M)	x		x		0.01-x

→

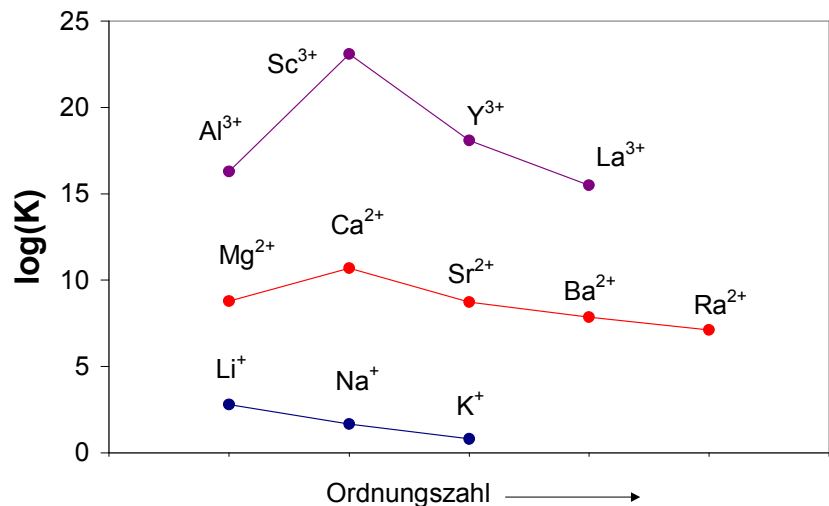


**Abb.** Mindest-pH für eine erfolgreiche Titration mit EDTA. Der minimale pH wurde willkürlich als der pH definiert, an dem  $K' = 1 \times 10^6$  ist.

Die Stabilität von Komplexverbindungen hängt unter anderem ab von der Größe und Ladung des Metallions ab, also qualitativ:

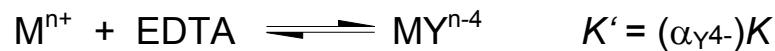


tatsächlich verhalten sich allerdings die beiden ersten Elemente der zwei- und dreiwertigen Metalle (also  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) anders (Abb.)



**Abb.** Stabilitätskonstanten für Metall-EDTA-Komplexe

## Titrationen



Berechnung der Titration:  
Bsp.

50 ml einer 0.05 M  $\text{Cu}^{2+}$  (gepuffert auf pH 8) mit 0.05 M EDTA

$$K' = (5.6 \times 10^{-3})(6.31 \times 10^{18}) = 3.53 \times 10^{16} \quad (\text{s.o.})$$

⇒ zugesetzte Volumen EDTA am Äquivalenzpunkt = 50 mL

**Vor dem Äquivalenzpunkt** (Zugabe von 3 mL EDTA):

$$[\text{Cu}^{2+}] = \underbrace{\left(\frac{50-3}{50}\right)}_{\text{übrigbleibender Anteil Cu}^{2+}} \underbrace{(0.05)}_{\substack{\text{Ausgangskonz.} \\ \text{Cu}^{2+}}} \underbrace{\left(\frac{50}{53}\right)}_{\substack{\text{Ausgangsvolumen} \\ \text{Verdünnungs-} \\ \text{faktor}}} = 0.044 \text{ M} \Rightarrow \text{pCu}^{2+} = -\log[\text{Cu}^{2+}] = 1.35$$

Metallionenexponent

**Am Äquivalenzpunkt** (Zugabe von 50 mL EDTA):

⇒ nahezu alles Kupfer liegt in Form von  $\text{CuY}^{2-}$  vor (Dissoziation wird für die Berechnung von  $[\text{CuY}^{2-}]$  vernachlässigt)

$$[\text{CuY}^{2-}] = \underbrace{(0.05)}_{\text{Ausgangs-Konzentration}} \underbrace{\left(\frac{50}{100}\right)}_{\substack{\text{Ausgangsvolumen} \\ \text{Verdünnungs-} \\ \text{faktor}}} = 0.025 \text{ M}$$

$$\frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{EDTA}]} = K' = 3.53 \times 10^{16}$$

	$\text{Cu}^{2+}$	+	$\text{EDTA}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CuY}^{2-}$
Ausgangskonzentration (M)	-		-		0.025
Endkonzentration (M)	x		x		0.025-x

$$\frac{0.025 - x}{x^2} = 3.53 \times 10^{16} \quad \Rightarrow \quad x = 8.42 \times 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow \text{pCu}^{2+} = 9.07$$

Nach dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 51 mL EDTA):

$$[EDTA] = \underbrace{(0.05)}_{\substack{\text{Ausgangskonz.} \\ \text{EDTA}}} \underbrace{\left(\frac{1}{101}\right)}_{\substack{\text{Volumen des EDTA-Überschusses} \\ \text{Gesamtvolumen} \\ \text{der Lösung}}} = 4.95 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Verdünnungs-  
faktor

$$[CuY^{2-}] = \underbrace{(0.05)}_{\substack{\text{Ausgangskonz.} \\ Cu^{2+}}} \underbrace{\left(\frac{50}{101}\right)}_{\substack{\text{Ausgangsvolumen von } Cu^{2+} \\ \text{Gesamtvolumen} \\ \text{der Lösung}}} = 2.48 \times 10^{-2} \text{ M}$$

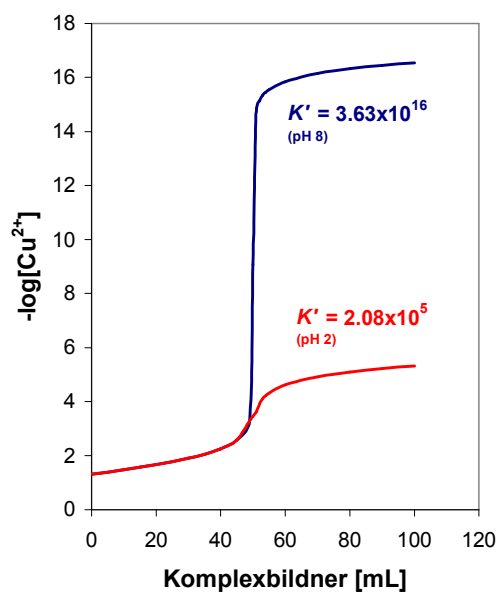
Verdünnungs-  
faktor

⇒ daraus ergibt sich eine  $Cu^{2+}$ -Konzentration

$$\frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][EDTA]} = K' = 3.53 \times 10^{16}$$

$$\frac{[2.48 \times 10^{-2}]}{[Cu^{2+}][4.95 \times 10^{-4}]} = 3.53 \times 10^{16} \Rightarrow [Cu^{2+}] = 1.42 \times 10^{-15} \Rightarrow pCu^{2+} = 14.8$$

**Abb.**  
Theoretische  
Titrationskurve  
für die  
Umsetzung von  
50 mL 0.05 M  
 $Cu^{2+}$ -Lsg mit  
0.05 M EDTA

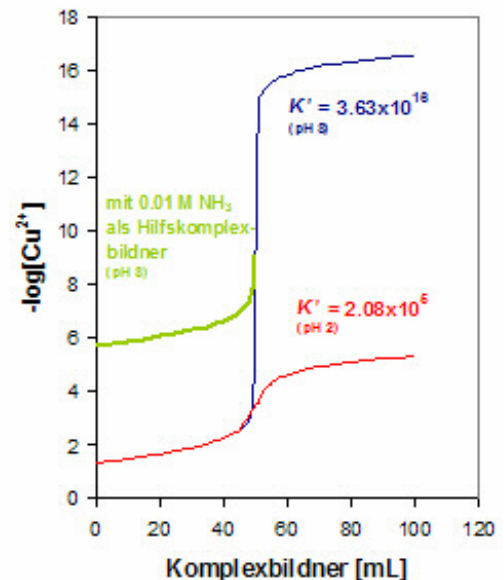


## Hilfskomplexbildner

Der für EDTA-Titrations oftmals gewünschte pH-Bereich (s.o.) lässt sich aufgrund der Ausfällung der Metallhydroxide nicht ohne weiteres einstellen. Durch den Zusatz eines Hilfskomplexbildners (z.B. Ammoniak), welcher lösliche Komplexe mit dem Metallion bildet (z.B. Amminkomplexe)

⇒ das Metallion kann solange in Lösung gehalten werden bis EDTA zugegeben wird

**Abb.** Theoretische Titrationskurve für die Umsetzung von 50 mL 0.05 M  $\text{Cu}^{2+}$ -Lsg mit 0.05 M EDTA bei Anwesenheit von 0.01 M  $\text{NH}_3$  (gepuffert auf pH 8)

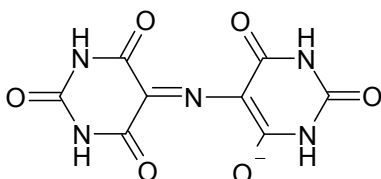
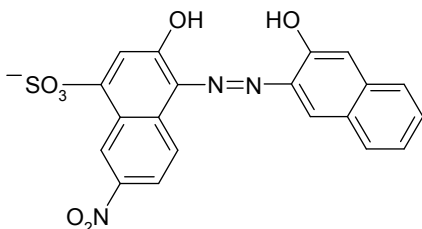


## Metallindikatoren

Metallindikatoren werden zur Endpunktbestimmung von Titrations mit EDTA eingesetzt. Die Indikatoren bilden mit den Metallionen ebenfalls Chelatkomplexe. Anforderungen:

- Farbänderungen bei Komplexierung mit Metallion
- weniger starke Bindung an Metallion als EDTA

Bsp. Eriochromschwarz T (oben) oder Murexid (unten)



- ⇒ da die meisten Metallindikatoren ebenfalls Säure-Base-Indikatoren sind, ist die Farbe des freien Indikators pH-abhängig ⇒ Indikatoren sind nur in bestimmten pH-Bereichen einsetzbar (z.B. Erio T nur oberhalb pH 6.5 da bei pH < 6.5 der freie Indikator weinrot ist)

## Titrationmethoden mit EDTA

### Direkte Titration

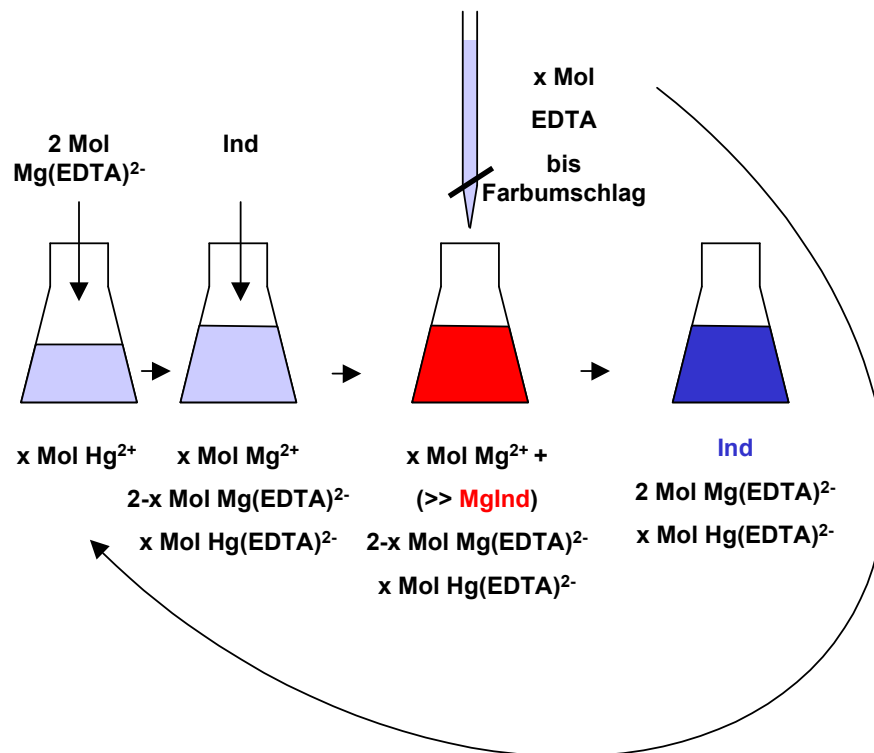
- ⇒ Analyt wird direkt mit einer eingestellten EDTA-Lösung titriert. Voraussetzung: Analyt wird auf einen geeigneten pH gepuffert (konditionelle Stabilitätskonstante groß) und der freie Indikator weist eine von Metall-Indikator-Komplex abweichende Färbung aus.

### Rücktitration

- ⇒ dem Analyt wird ein bekannter Überschuss EDTA zugesetzt, der anschließend mit einer eingestellten Lösung eines zweiten Metallions titriert wird (wird z.B. notwendig wenn der Analyt in Abwesenheit von EDTA ausfällt). Voraussetzung: das zur Rücktitration verwendete Metallion darf das Analyt-Ion nicht aus seinem EDTA-Komplex verdrängen
- ⇒ Beispiel:  $\text{Al}^{3+}$  fällt bei pH 7 in Abwesenheit von EDTA als  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aus ⇒ daher Versetzen der Analytlösung in saurer Lsg. mit EDTA Überschuss ⇒ Zugabe von Natriumacetat bis pH 7-8 (eventuell kochen zur vollständigen Komplexbildung) ⇒ Eriochromschwarz Zugabe und Rücktitration mit  $\text{Zn}^{2+}$

### Verdrängungstitration

- ⇒ steht kein geeigneter Metallindikator zur Verfügung, kann die Verdrängungstitration eingesetzt werden. So kann  $\text{Hg}^{2+}$  bestimmt werden, indem zunächst ein Überschuss  $\text{Mg}(\text{EDTA})^{2-}$  zugegeben wird und dann die durch Verdrängung durch  $\text{Hg}^{2+}$  freigesetzten  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen mit eingestellter EDTA titriert werden (Voraussetzung: Stabilitätskonstante des  $\text{Hg}^{2+}$ -EDTA-Komplexes muß größer sein als die des  $\text{Mg}^{2+}$ -Komplexes)



## Maskierung

Die Maskierung wird zur Verhinderung von Interferenzen eines Elements bei der Analyse eines anderen Elements eingesetzt.

Maskierungsreagenzien schützen die störende Komponente vor der Reaktion mit EDTA.

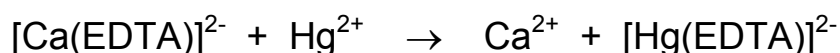
z.B. Cyanid ( $\text{CN}^-$ ) bildet mit vielen Metallionen sehr stabile Komplexe (z.B.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), nicht aber mit  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$   $\Rightarrow$  Bestimmung der Wasserhärte ( $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ ) in Gegenwart von  $\text{CN}^-$

auch Fluorid (Maskierung z.B. von  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) als Maskierungsmittel.

## Exkurs – wichtige Chelatkomplexe

### Medizinische Anwendungen

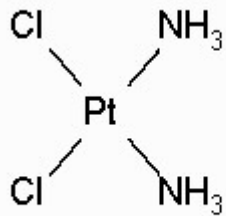
Anwendung von  $\text{Na}_2[\text{Ca(EDTA)}]$  in der Medizin bei Vergiftungen durch  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Hg}^{2+}$



Ausscheidung des Schwermetall-Chelat-Komplexes über den Urin

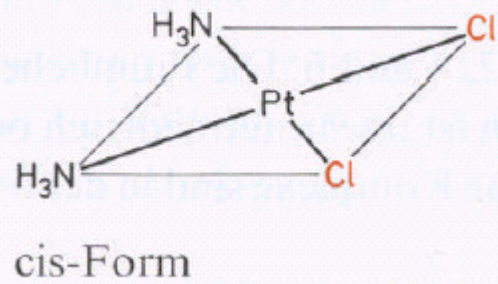
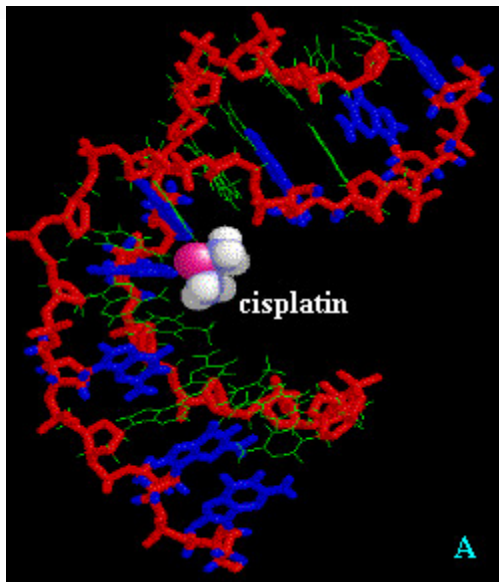
⇒ in bestimmten Fällen auch Auflösung von calciumreichen Nierensteinen

⇒ oder: cis-Platin zur Chemotherapie

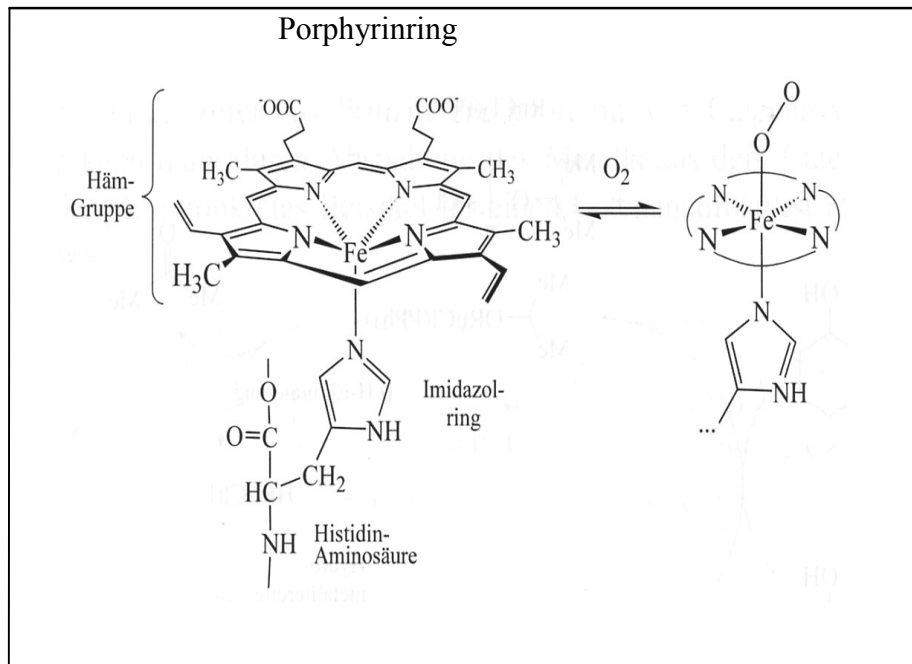


cis-Diammin-dichloro-platin(II)

*Peyrones Salz*



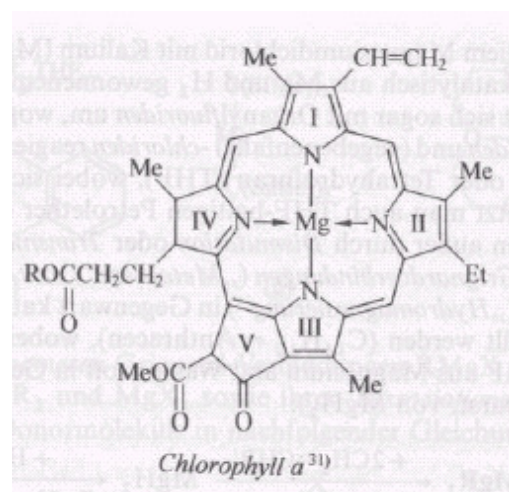
Der **Hämring** im Hämoglobin ist ein Komplex des Eisen(II)-Ions. Mit dem vierzähligen Liganden bildet  $\text{Fe}^{2+}$  einen Chelatkomplex, der für den Sauerstofftransport durch die roten Blutkörperchen verantwortlich ist. Der Sauerstoff belegt dabei eine noch freie Koordinationsstelle des  $\text{Fe(II)}$ -Ions.



Die Sauerstoffbindung ist reversibel. Im arbeitenden Muskel mit dem geringeren Sauerstoffpartialdruck wird  $\text{O}_2$  abgegeben und in der Lunge mit höherem Sauerstoffpartialdruck komplex an das venöse Blut gebunden.

Die stärkere Bindung von Kohlenmonoxid an die Hämgruppe ( $K_{\text{CO}} \sim 200 \times K_{\text{O}_2}$ ) bedingt die Giftigkeit von  $\text{CO} \Rightarrow$  Kohlenmonoxid blockiert die Komplexbildung mit Sauerstoff.

**Chlorophyll** ist ein Magnesium-Porphyrin-Komplex, also ebenfalls ein Chelatkomplex.

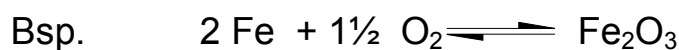


## Redox titrationen

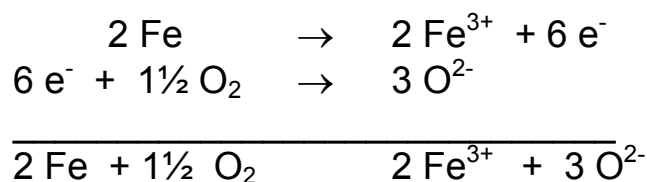


### Theoretische Grundlagen

Anfangs (*Lavoisier*, 1743-1794) verstand man in der Chemie unter Oxidation die chemische Umsetzung eines Stoffes mit Sauerstoff (*lat. oxygenium*) und unter Reduktion (*lat. reducere* – zurückführen) die Rückführung des oxidierten Stoffes in den ursprünglichen Zustand:

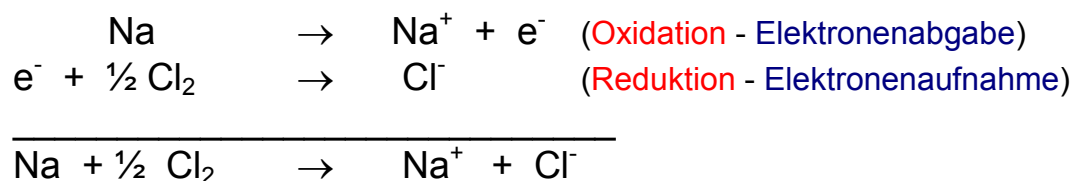


Heutzutage sind beide Begriffe erweitert worden (*Elektronentheorie der Valenz*)



- ⇒ Unter **Oxidation** versteht man die **Abgabe** von Elektronen
- ⇒ Unter **Reduktion** versteht man die **Aufnahme** von Elektronen

damit stellt auch die Reaktion  $\text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}$  eine Oxidation des Metalls dar:



- ⇒ formale Übereinstimmung mit den Säure-Base-Reaktionen von Brönsted
- ⇒ ebenso wie dort existieren korrespondierende Redoxpaare



$\text{A}_{\text{ox}}$  ≡ oxidierte Form,  $\text{A}_{\text{red}}$  ≡ reduzierte Form,  $z$  ≡ Anzahl der am Redoxvorgang beteiligten Elektronen.

komplette Redoxreaktion (Teilnahme zweier korrespondierender Redoxpaare):



$A_{\text{red}}$  wirken reduzierend (überführen  $B_{\text{ox}}$  in  $B_{\text{red}}$ )  
 $\Rightarrow$  Reduktionsmittel (Elektronendonatoren)

$B_{\text{ox}}$  wirken oxidierend (überführen  $A_{\text{red}}$  in  $A_{\text{ox}}$ )  
 $\Rightarrow$  Oxidationsmittel (Elektronenakzeptoren)

### Oxidationszahlen – Oxidationsstufen

- $\Rightarrow$  nützliche, wenn auch fiktive, Begriffe zur Beschreibung von Redoxreaktionen.
- $\Rightarrow$  diejenige Ladung, die ein Atom in einem Molekül besäße, wenn letzteres aus lauter Ionen aufgebaut wäre (*Grenzfall der Ionenbindung*)

- $\Rightarrow$  diejenige Ladung, die das Atom haben würde, wenn die Elektronen aller Bindungen an diesem Atom dem jeweils elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet werden (siehe Tab.)

H 2,20						
I	II	III	IV	V	VI	VII
Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10
Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,44	Cl 2,83
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21
Cs 0,86	Ba 0,97	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,96

Bsp. Oxidationszahl des Schwefels?

- $\text{H}_2\text{SO}_3$  (Schweflige Säure)  $\rightarrow$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Schwefelsäure)  $\rightarrow$
- $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Dithionige Säure)  $\rightarrow$
- $\text{H}_2\text{S}$  (Schwefelwasserstoff)  $\rightarrow$
- $\text{S}_8$  elementarer Schwefel  $\rightarrow$
- $\text{H}_2\text{SO}_5$  (Peroxoschwefelsäure)  $\rightarrow$
- $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  (Thioschwefelige Säure)  $\rightarrow$

- ⇒ die Summe der Oxidationszahlen aller Atome in einem Molekül bzw. Ion ist Null bei Molekülen und gleich der Ladung bei Ionen
- ⇒ jede chemische Reaktion, bei der eine Änderung der Oxidationszahlen der beteiligten Elemente stattfindet, ist eine Redoxreaktion

### Aufstellen von Redoxgleichungen:

- ⇒ Beim Aufstellen von Redoxgleichungen müssen die Edukte und die Produkte bekannt sein
- ⇒ Es werden lediglich die stöchiometrischen Verhältnisse und die Beteiligung von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  bzw.  $\text{OH}^-$  und Wasser ermittelt

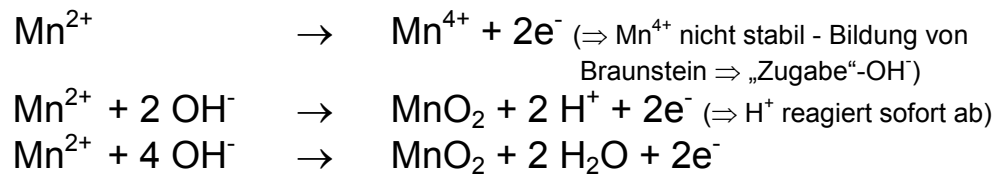
Bsp.

Reaktion zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) ⇒ Edukte bekannt  
⇒ NO-Bildung ⇒ NO ist eines der Produkte

Aufstellen der Reaktionsgleichung:

→

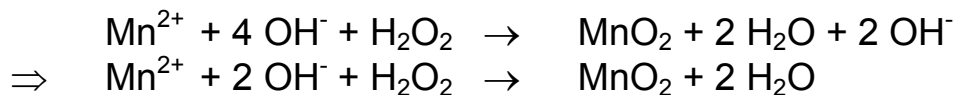
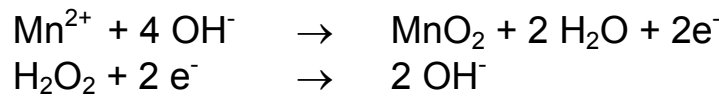
Reaktion von Wasserstoffperoxid mit  $\text{Mn}^{2+}$  (alkalisch):



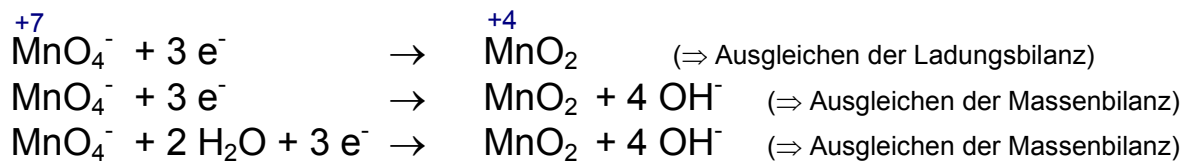
Mangan wird oxidiert  $\Rightarrow$  Sauerstoff im  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird reduziert:



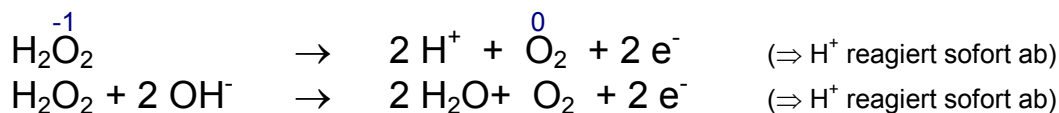
macht zusammen:



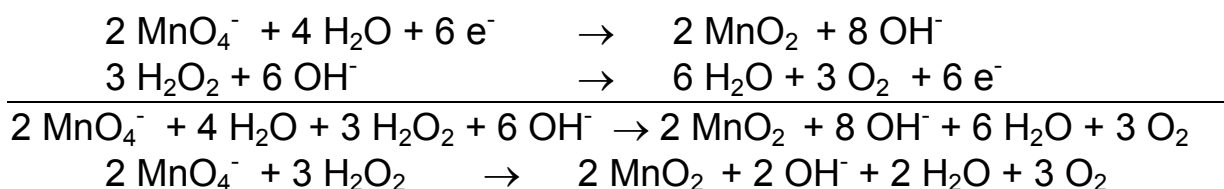
Reaktion von Wasserstoffperoxid mit  $\text{KMnO}_4$  (alkalisch):



Mangan wird reduziert  $\Rightarrow$  Sauerstoff im  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird oxidiert:



macht zusammen (obere Gleichung mal 2, untere mal 3):



$\Rightarrow$  Stoffe, die sowohl als Reduktions- als auch als Oxidationsmittel wirken können, bezeichnet man als **redoxamphotere** Stoffe

## Säure-Base Reaktionen

Übergang von Protonen



Starke und schwache Säuren/Basen

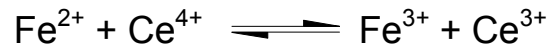
Säure/Basekonstante  $pK_s$

Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_s + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

## Redoxreaktionen

Übergang von Elektronen



Starke und schwache Ox. und Red.

Redoxpotentiale  $E^0$

Nernst

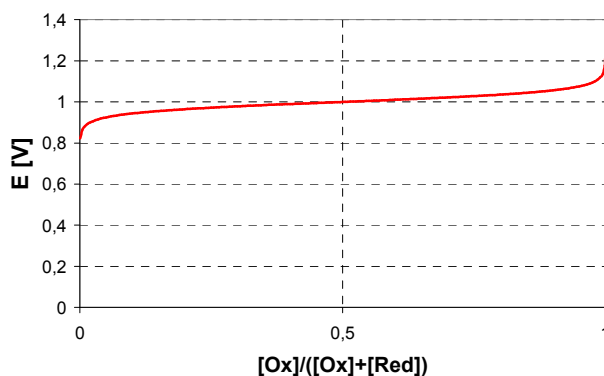
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

Beschreibung der Redoxpotentiale durch **Nernstsche Gleichung**:  
(siehe auch Elektrochemische Methoden)

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

- ⇒ je größer oder positiver E, desto stärker ist die Oxidationskraft
- ⇒ je kleiner oder negativer E, desto größer ist die Reduktionskraft

Graphische Darstellung der Nernstschen Gleichung



**Abb.** Potential eines Redoxsystems (Ox/Red) als Funktion der Konzentration der Redoxpartner (für  $E^0 = +1V$ )

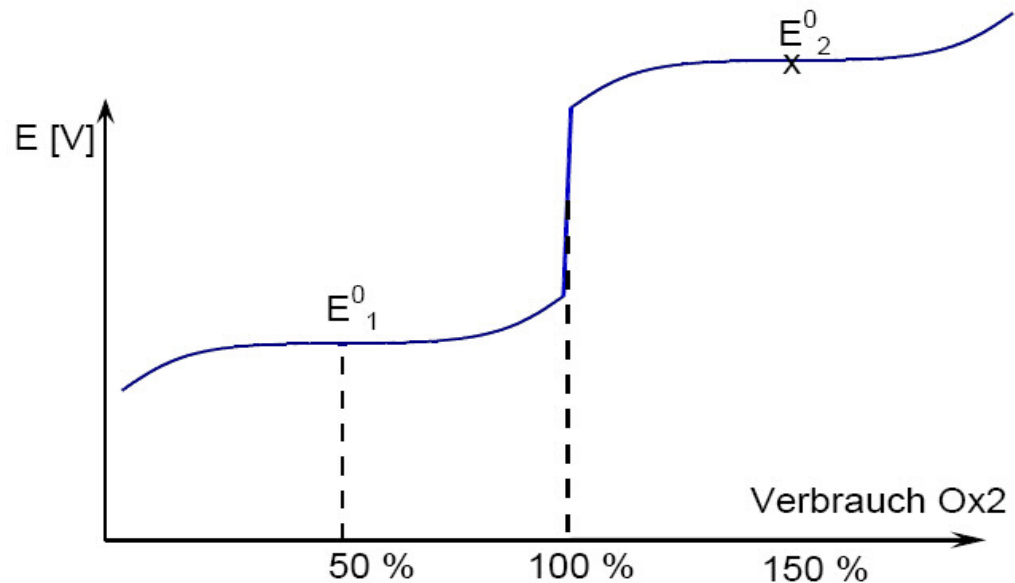
- ⇒ das Potential eines Redoxpaares wird im Wesentlichen durch  $E^0$  bestimmt

## Qualitativer Verlauf einer Redox titration

Titrand: Red1/Ox1 (z.B. Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>)

Titrat: Ox2/Red2 (z.B. Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>)

Reaktion: Red1 + Ox2 → Ox1 + Red 2



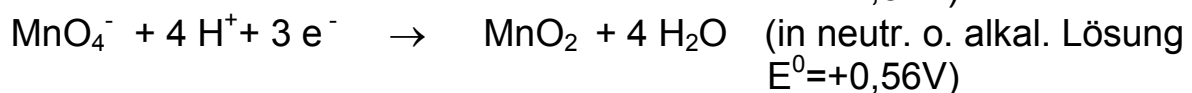
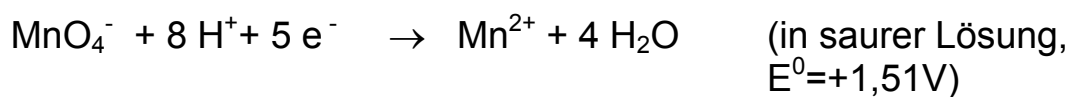
$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = + 0,77 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}) = + 1,44 \text{ V}$$

⇒ die Höhe des Sprunges am Äquivalenzpunkt wird fast ausschließlich von der Differenz der E<sup>0</sup>-Werte der beiden Systeme bestimmt

⇒ größer diese Differenz, desto kleiner wird auch der Titrationsfehler

## Manganometrie



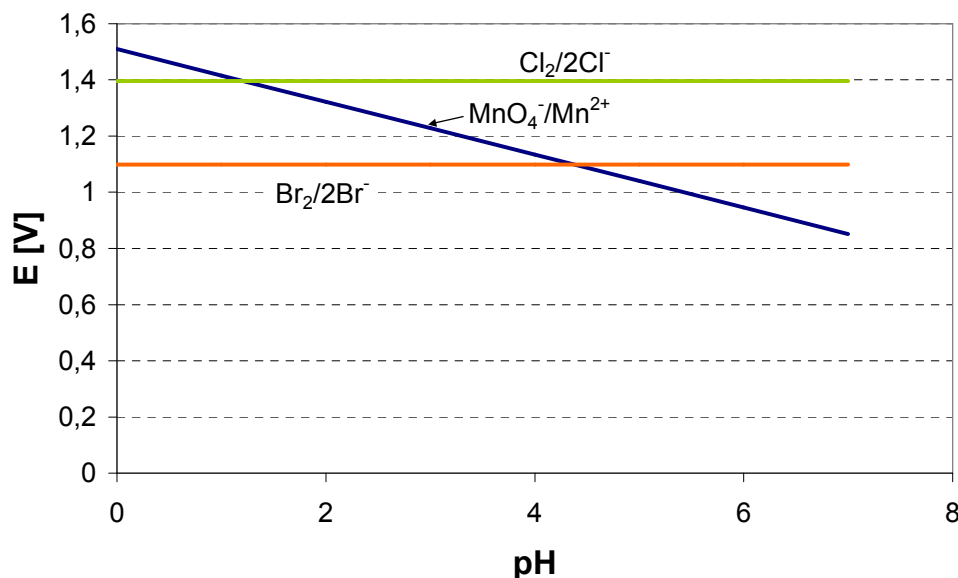
⇒ pH bestimmt Redoxpotential

Nernst:

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + \frac{0,059 \cdot 8}{5} \log[H^+]$$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0,094 \text{ pH}$$



**Permanganat ist ein starkes Oxidationsmittel**, daher:

- ⇒ viele Analyten können quantitativ oxidiert und damit quantitative bestimmt werden (Metallionen (z.B. Fe<sup>2+</sup>), org. Verb. (z.B. Oxalsäure))
- ⇒ Spuren von Verunreinigungen (z.B. org. Verb.) werden mitoxidiert (z.B. beim Ansetzen der Maßlösung, kein Urtiter)
- ⇒ Vorteil der Manganometrie: KMnO<sub>4</sub> dient in saurer Lösung als sein eigener Indikator (Mn<sup>2+</sup> farblos)(visuelle Wahrnehmung eines Permanganat-Überschusses schon ab 10<sup>-6</sup> mol/L)

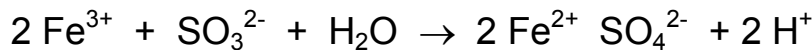
**Beispiele:**

1) Titration von  $\text{Fe}^{2+}$ -haltigen Lösungen  $\Rightarrow$  direkte Titration (siehe oben)

2) Titration von  $\text{Fe}^{3+}$ -haltigen Lösungen

$\Rightarrow$  zunächst quantitative Überführung von  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Fe}^{2+}$

$\Rightarrow$  wichtig: zugesetztes Reduktionsmittel muss wieder vollständig aus der Lösung entfernt werden können (z.B. schweflige Säure)



dann austreiben des überschüssigen  $\text{SO}_2$  durch Inertgasstrom

$\Rightarrow$  direkte Titration des  $\text{Fe}^{2+}$  (siehe oben)

3) Titration von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -haltigen Lösungen  $\Rightarrow$  2 Titrations

1) liefert  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt

2) liefert Gesamteisengehalt

$\Rightarrow$  Differenz liefert  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt

**Bestimmung von Fe nach Reinhardt-Zimmermann**

Problem: In salzsauren Lösungen kann auch das Chlorid von Permanganationen zu Chlor oxidiert werden (siehe Abb. oben)

$\Rightarrow$  Unterbindung der Chloridionenoxidation durch Zugabe einer Mischung aus Mn(II)sulfat, Phosphorsäure und Schwefelsäure (Reinhardt-Zimmermann-Lösung)

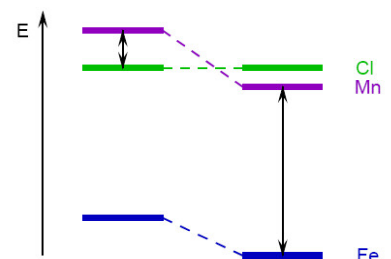
$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0,094 \text{ pH}$$

1) Erniedrigung von  $E_{(\text{Mn(VII)})/(\text{Mn(II)})}$  durch Erhöhung von  $[\text{Mn}^{2+}]$

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

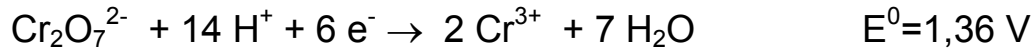
2) Erniedrigung von  $E_{(\text{Fe(III)})/(\text{Fe(II)})}$  durch Erniedrigung von  $[\text{Fe}^{3+}]$  (Bildung eines farblosen Fe(III)-Phosphorsäurekomplexes)

3) Erleichterung der Erkennung des Umschlagpunktes (ansonsten Bildung von tiefgelben Chlorosäuren des Eisens (z.B.  $\text{H}_3[\text{FeCl}_6]$ )



## Oxidation mit Kaliumdichromat

orangefarbenes Dichromat ist in saurer Lösung ebenfalls ein starkes Oxidationsmittel (z.B. Chromschwefelsäure)

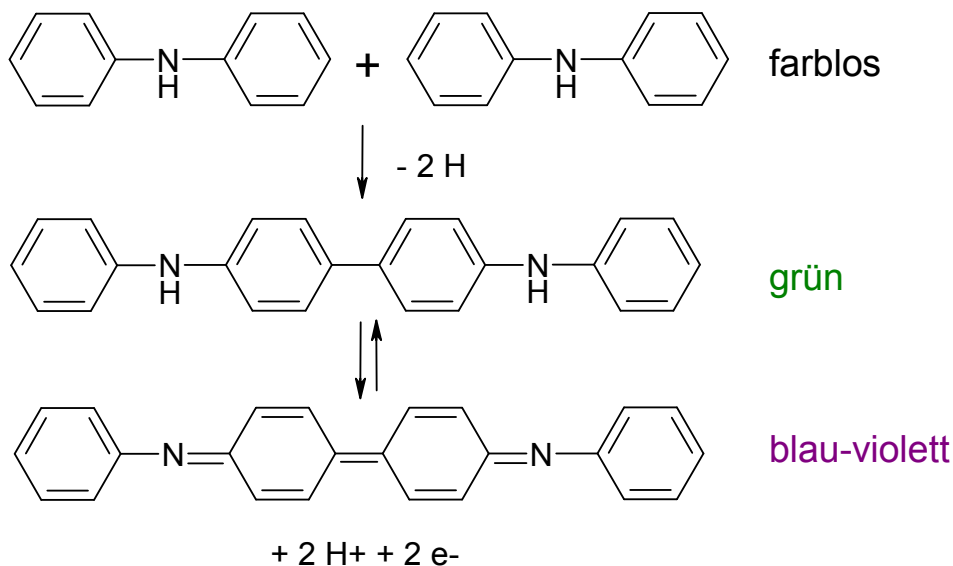


Vorteile: Eignung als Ursubstanz, auch Titrations in salzsauren Lösungen

Nachteile: schwierige Endpunkterkennung (schwach orange → schwach grün)

⇒ Einsatz von Redoxindikatoren

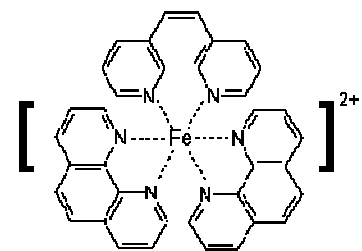
### z.B. Diphenylamin



⇒ Farbumschlag hängt nicht vom Oxidations- oder Reduktionsmittel ab, sondern von der Lage der Redoxpotentiale ( $E^0_{\text{(DPA)}} = 0,75 \text{ V}$ )

### weiteres Beispiel: Ferroin ( $E^0 = 1,75 \text{ V}$ )

Der Farbumschlag ist reversibel und erfolgt von Rot nach Hellblau. Die Farbänderung lässt sich mit dem Übergang (Oxidation) des Eisen(II)-hexammin-Komplexes in einen Eisen(III)-hexamminkomplex erklären.

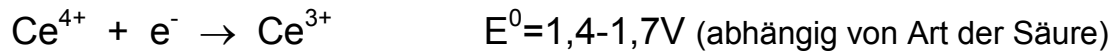


Ti-1 1:1-phenanthroline-iron(II) (r0c)

⇒ heutzutage oft Einsatz der potentiometrischen Endpunkterkennung (siehe „Elektrochemische Methoden“)

## Oxidation mit $\text{Ce}^{4+}$ (Cerimetrie)

Einsatzmöglichkeiten ähnlich wie Manganometrie (allerdings nur in saurer Lösung)



Vorteil: Cer(IV)sulfatlösungen sind stabil

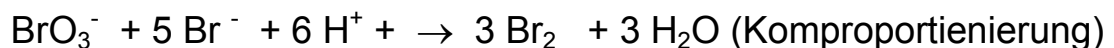
Nachteil:  $\text{Ce}^{4+}$  ist gelb,  $\text{Ce}^{3+}$  farblos  $\Rightarrow$  Redoxindikatoren

## Oxidation mit Kaliumbromat (Bromatometrie)



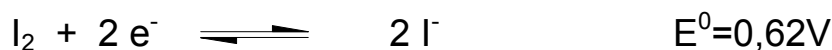
Besonderheit: Endpunktsbestimmung durch irreversible Entfärbung von Farbstoffen (z.B. Methylrot) durch elementares Brom:

Nach Überschreiten des Endpunktes:



## Iodometrie

$\Rightarrow$  eine der vielseitigsten Methoden der Redox titrationen durch einerseits oxidierende Wirkung des Iods und andererseits reduzierenden Wirkung der Iodid-Ionen



$\Rightarrow$  der zugrundeliegende Vorgang ist völlig umkehrbar

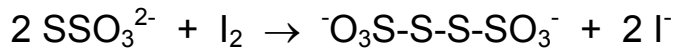
**Reduktionsmittel** können mit Iod-Lösung direkt titriert werden. Sie werden dabei unter Reduktion des Iods zu Iodid oxidiert, z.B.



**Oxidationsmittel** werden mit angesäuerter Kaliumiodid-Lösung im Überschuß reduziert, wobei das Iodid zum elementaren Iod oxidiert wird, z.B.



- ⇒ das entstandene Iod wird anschließend mit der Maßlösung eines geeigneten Reduktionsmittels titriert (z.B. Natriumsulfit, arsenige Säure, Natriumthiosulfat)
- ⇒ heute wird fast ausschließlich Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) zur Titration des Iods verwendet wird (neutraler bis schwach saurer Lösung) (Oxidation zum Tetrathionat), nur in stärker alkalischen Lösungen benutzt man arsenige Säure)



### Endpunkterkennung

- ⇒ der Endpunkt der iodometrischen Titration ist durch das Auftreten oder durch das Verschwinden des Iods gekennzeichnet. Die in der Iodometrie verwendeten Iodlösungen enthalten stets außer Iod auch Kaliumiodid und damit das tiefbraune komplexe Triiodid-Ion,  $\text{I}_3^-$
- ⇒ zur besseren Erkennung des Iods setzt man aber als Indikator etwas Stärkelösung zu. Stärke bildet mit Iod eine **tiefblaue Verbindung**, anhand der sich noch Iodkonzentrationen von  $10^{-5}$  mol/L erkennen lassen. Die Farbstärke der blauen Iod-Stärke-Verbindung übertrifft die des freien Iods erheblich
- ⇒ Erleichterung der Elektronen-delokalisierung

