

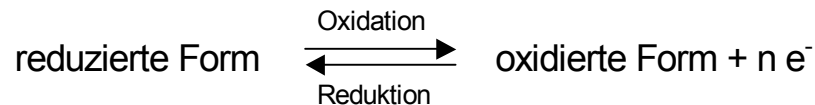
Oxidation = Elektronenabgabe
Erhöhung der Oxidationszahl

Reduktion = Elektronenaufnahme
Erniedrigung der Oxidationszahl

Oxidans = Oxidationsmittel
System, das Elektronen aufnehmen kann

Reduktor = Reduktionsmittel
System, das Elektronen abgeben kann

Korrespondierendes Redoxpaar = reduzierte *und* oxidierte Form eines Systems, die durch Reduktion bzw. Oxidation ineinander überführt werden können



Redoxpotential

Potential = Fähigkeit eines Systems, Arbeit zu leisten

Redoxpotential = Potential, das man bei einem Redoxvorgang den beteiligten Redoxpaaren zuordnen kann

Je negativer das Potential ist, desto stärker reduzierend wirkt die reduzierte Form, je positiver das Potential ist, desto stärker oxidierend wirkt die oxidierte Form des korrespondierenden Redoxpaares.

Spannung = Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden

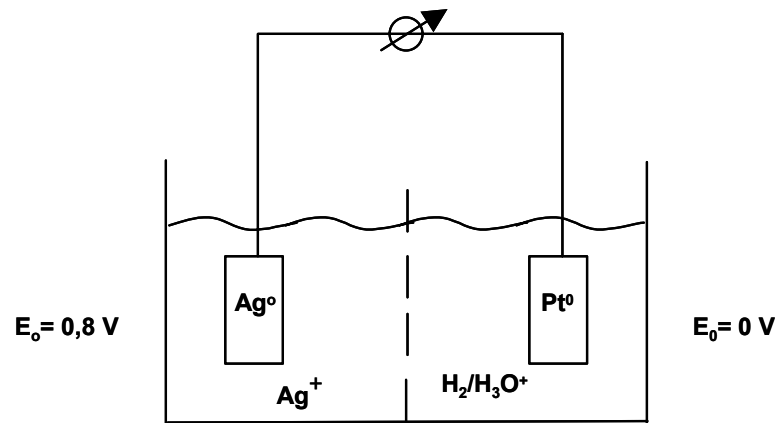
Normalpotential und Standardpotential

Normal-Wasserstoff-Elektrode

- platinisiertes Platinblech, das mit einem Druck von 1 bar mit Wasserstoffgas umspült wird und in eine 1 M Säure eintaucht
- Potential gleich Null gesetzt

negatives Vorzeichen, wenn bei einem Redoxpaar gemessen gegen einen NWE **Elektronen freigesetzt** werden

positives Vorzeichen, wenn bei einem Redoxpaar gemessen gegen eine NWE **Elektronen aufgenommen** werden



Standardpotential = NWE, 25 °C, 1 bar Druck

Normalpotential = NWE, 25 °C, 1 bar Druck, Konzentration aller beteiligten Reaktionspartner: 1 mol / l

Nernst'sche Gleichung

$$E = E_0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln \frac{c(Ox)}{c(Red)}$$

bei 298 K (25 °C) gilt:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} * \log \frac{c(Ox)}{c(Red)}$$

E = Potential

E₀ = Normalpotential

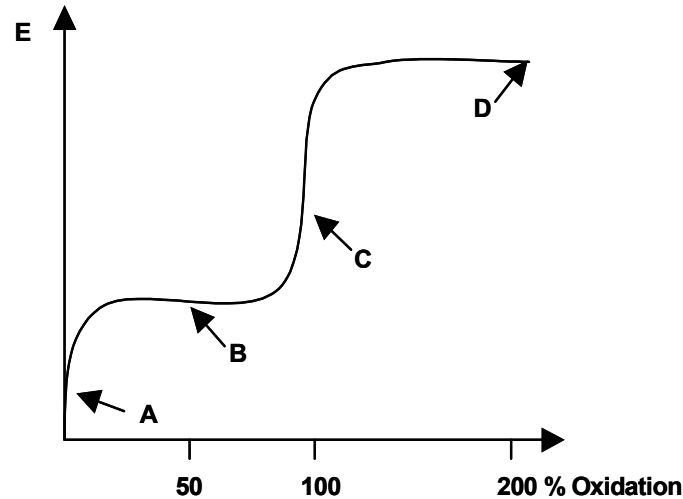
R = allg. Gaskonstante [8,315 J/K]

T = absolute Temperatur [K]

F = Faraday-Konstante [96487 C/mol]

n = Anzahl der beim Redoxvorgang übertragenen Elektronen

Titration curves

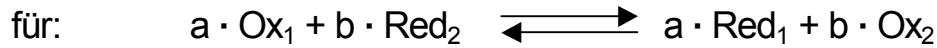


Anfangspunkt A: das Potential der Lösung wird durch das Redoxpotential des Titranden bestimmt

Halbäquivalenzpunkt B: das Potential der Lösung entspricht dem Normalpotential des Titranden

Äquivalenzpunkt C:

$$E_{\text{Ä}} = \frac{a \cdot E_2^0 + b \cdot E_1^0}{a + b}$$

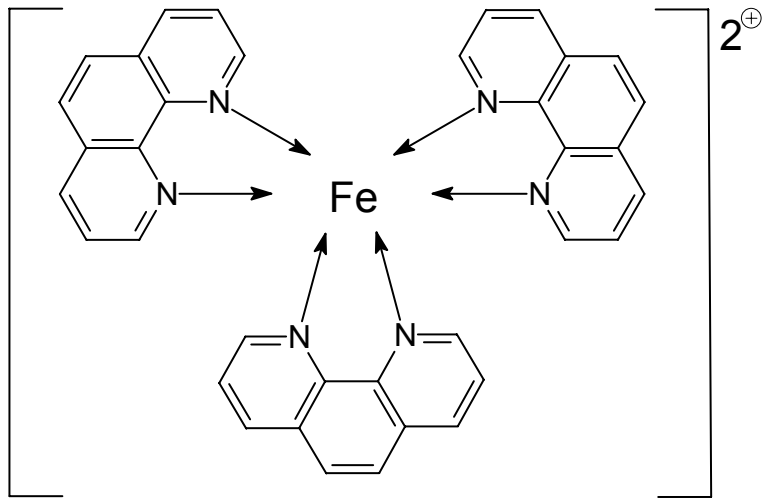


“200 % - Umsetzung” D: das Potential der Lösung entspricht dem Normalpotential des Titrators

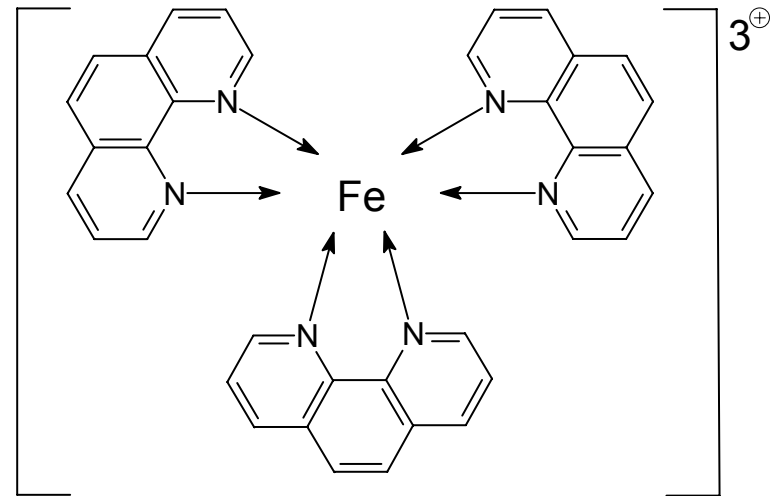
Redoxindikatoren

sind reversible Redoxsysteme, deren reduzierte und oxidierte Form verschiedenfarbig sind

Ferriin

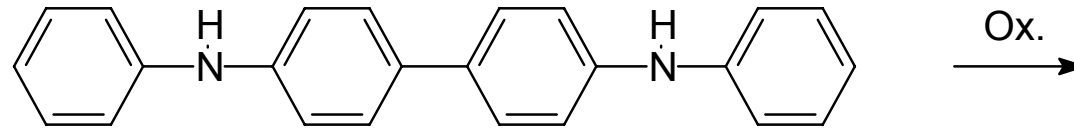
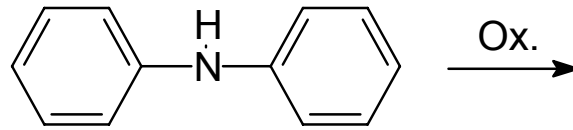


Ferriin (rot)

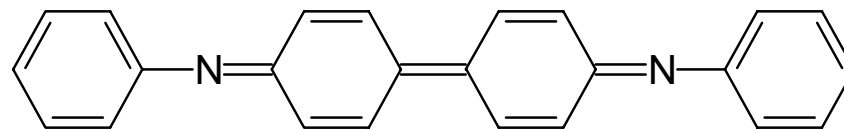


Ferriin (blau)

Diphenylamin



Diphenylbenzidin



Diphenylbenzidinviolett

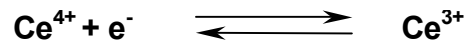
Umschlagsintervall

$$\Delta E = E_1^0 \pm 0,059 / n$$

Maßlösung

0,1 M Ammoniumcer(IV)-sulfat-Lösung $E^0 = + 1,44$

0,1 M Ammoniumcer(IV)-nitrat-Lösung $E^0 = + 1,61$



Vorteile gegenüber anderen Maßlösungen (z. B. KMnO_4 -Maßlösung):

- hohe Titerbeständigkeit, selbst bei Erhitzen
- Titration auch in salzsaurer Lösung
- quantitative Umsetzung, da der Wertigkeitswechsel nur eine Oxidationsstufe beträgt

Nachteile:

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

Paracetamol

0,300 g der Substanz werden 1 h lang mit einer Mischung von 10 ml Wasser und 30 ml Schwefelsäure 10 % R unter Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird mit Wasser zu 100,0 ml verdünnt. 20,0 ml dieser Lösung werden mit 40 ml Wasser, 40 g Eis, 15 ml Salzsäure 7 % R und 0,1 ml Ferroinlösung R versetzt und mit 0,1 N Ammoniumcer (IV)-sulfat-Lösung bis zum Farbumschlag nach gelb titriert.

Ein Blindversuch wird durchgeführt.

Nifedipin

0,1300 g Substanz, in einer Mischung von 25 ml tert. Butanol R und 25 ml Perchlorsäure-Lösung R gelöst, werden nach Zusatz von 0,1 ml Ferroin-Lösung R mit 0,1 N Ammoniumcer (IV)-sulfat-Lösung bis zum Verschwinden der Rosafärbung titriert. Ein Blindversuch wird durchgeführt.

Menadion

0,150 g Substanz werden in einem Kolben, der mit einem Bunsenventil versehen ist, in 15 ml Essigsäure 98 % R gelöst. Nach Zusatz von 15 ml verdünnter Salzsäure R und 1 g Zinkstaub R wird der Kolben verschlossen und unter gelegentlichem Umschütteln 60 min lang unter Lichtschutz stehengelassen.

Die Lösung wird durch Watte filtriert und die Watte 3 mal mit je 10 ml kohlendioxidfreiem Wasser R gewaschen. Nach Zusatz von 0,1 ml Ferroin-Lösung R wird das Gesamtfiltrat sofort mit 0,1 N Ammoniumcer (IV)-nitrat-Lösung titriert.

α -Tocopherolacetat

Etwa 0,300 g Substanz, genau gewogen, werden in einem 150 ml-Erlenmeyerkolben mit 25 ml wasserfreiem Ethanol R und 20 ml 5 N ethanolischer Schwefelsäure R versetzt. Auf dem Wasserbad und vor Licht geschützt wird unter Rückfluss 3 Stunden lang erhitzt.

Nach dem Erkalten wird die Lösung quantitativ unter Nachspülen mit wasserfreiem Ethanol R in einen Messkolben überführt und mit wasserfreiem Ethanol R auf 200,0 ml ergänzt. 25,0 ml dieser Lösung werden in einem 100 ml Erlenmeyerkolben mit 25 ml 0,5 N ethanolischer Schwefelsäure R und mit 10 ml Wasser versetzt und anschließend unter Umschütteln mit 0,01 N Ammoniumcer (IV)-sulfat-Lösung in Gegenwart von 0,1 ml Diphenylamin-Lösung R1 bis zur mindestens 10 Sekunden lang bleibenden Blaufärbung titriert.