

Coulometrische Bestimmung von Ascorbinsäure

Ziel des Versuchs

Kennenlernen des Prinzips der coulometrischen Titration

Quantitative Bestimmung von Ascorbinsäure in Vitamintabletten oder Obst und Gemüse

Vorausgesetzte Kenntnisse

Grundlagen der Elektrochemie: Strom, Ladung, Leitfähigkeit, Faradaysche Gesetze, Redoxvorgänge an Elektrodenoberflächen, Polarisierung und Überspannung (siehe auch: Versuch Polarographie)

Iodometrische Titration, Iod-Stärke-Reaktion, biamperometrische Endpunktbestimmung („dead-stop“-Titration, s. a. Versuch Karl-Fischer-Titration).

Informieren Sie sich über die polarographische Bestimmung der Ascorbinsäure!

Theoretische Grundlagen

Die Coulometrie gehört zu den elektrochemischen Analysemethoden mit Stromfluss und vollständigem Stoffumsatz, im Unterschied zur Potentiometrie (Potentialmessung mit ionensensitiven Elektroden ohne Stromfluss) und zur Polarographie (Stromfluss, aber vernachlässigbarer Stoffumsatz).

Eine typische Elektrolysezelle zur coulometrischen Bestimmung kann wie folgt aussehen:

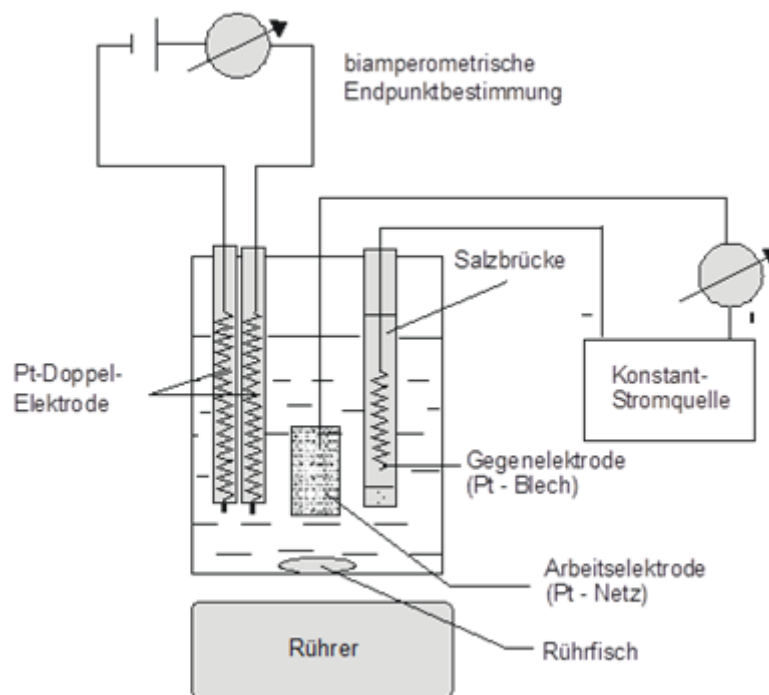


Abbildung 1 – Versuchsaufbau zur coulometrischen Bestimmung

Der Strom fließt über zwei in der Regel durch ein Diaphragma getrennte Platinelektroden durch die gerührte Messlösung. Das Diaphragma soll störende Reaktionen zwischen den an der Anode und der Kathode elektrochemisch erzeugten Produkten verhindern.

Im Gegensatz zur Polarographie werden großflächige Elektroden benutzt, um auch bei hohen Stromstärken die Stromdichte an den Elektrodenoberflächen gering zu halten und so Polarisationserscheinungen zu unterdrücken. Wenn bei konstantem Potential gearbeitet werden soll („potentiostatisch“), wird eine dritte Elektrode zur Potentialmessung eingesetzt (z. B. Ag/AgCl-Referenzelektrode).

Für den einfachen Fall, dass bei der Elektrolyse nur eine einzige elektrochemische Reaktion abläuft, kann nach den Faradayschen Gesetzen die umgesetzte Stoffmenge n aus der Ladung

$$Q = \int i dt \quad (1)$$

ermittelt werden:

$$n = \frac{Q}{z \cdot F} \quad (2)$$

wobei F die Faradaykonstante ($96484,6 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$) und z die Zahl der pro Elementarvorgang ausgetauschten Ladungen ist. Da die Ladung mit geeigneten elektronischen Messgeräten genau gemessen werden kann, sind mit dieser Methode sehr genaue Gehaltsbestimmungen möglich („Titration mit Elektronen“). Bei Anwendung von Gl. (2) zur Ermittlung der umgesetzten Stoffmenge ist jedoch stets zu überprüfen, dass keine Nebenreaktionen ablaufen, in denen ein Teil der Ladung verbraucht wird. (d.h. die „Stromausbeute“ muss 100 % betragen).

Zwei unterschiedliche Arbeitsweisen sind gebräuchlich:

1.) Coulometrie bei konstantem Arbeitspotential

Durch eine geeignete Schaltungstechnik (Potentiostat mit Dreielektroden-Anordnung, siehe Polarographie) lässt man elektronisch geregelt einen solchen Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließen, dass die Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode immer auf einen vorgegebenen Wert konstant gehalten wird. Das Potential wird so gewählt, dass die gewünschte Reaktion (und keine andere) abläuft. In der Regel setzt man das Potential der Arbeitselektrode auf einen Wert kurz über das polarographische Halbstufenpotential der gewünschten Reaktion. Der dann zu messende Diffusions-Grenzstrom nimmt im Laufe der Reaktion mit der Konzentration der umgesetzten Spezies ab. Aus dem Messstrom $i(t)$ wird durch Integration im Computer die Ladung aus Gleichung (1) berechnet, die für einen bestimmten Umsatzgrad (z.B. 99.9 %) durch die Lösung fließt. Durch

das konstante Arbeitspotential können Reaktionen, die bei anderen Potentialen ablaufen, sicher unterdrückt werden. Außerdem ist der Endpunkt leicht am Verschwinden des Messstroms zu erkennen.

2.) Coulometrie bei konstantem Strom

Bei diesem Verfahren wird ein zeitlich konstanter Strom durch die Elektrolysezelle geschickt. Die Zelle enthält nur Arbeits- und Gegenelektrode. Die Referenzelektrode entfällt. Der Strom fließt, solange noch umzusetzende Spezies in der Lösung sind. Nach vollständigem Umsatz (Messdauer t) wird der Strom auf Null gesetzt. Da $I = const.$ ist, vereinfacht sich Gl. (2) zu

$$n = \frac{i \cdot t}{z \cdot F} \quad (3)$$

Die Titration erfolgt also mit den ausgetauschten Elektronen.

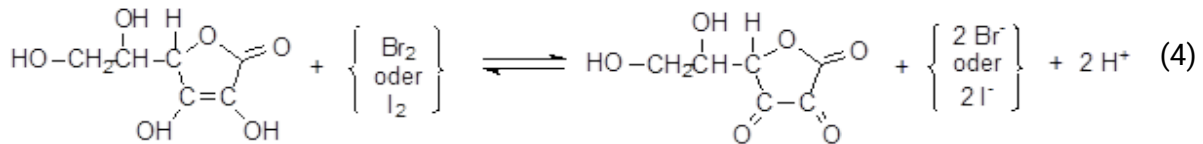
Dem Vorteil der einfachen experimentellen Anordnung und Auswertung steht der Nachteil gegenüber, dass sich mit abnehmender Konzentration die Spannung zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt vergrößern muss, um den Strom konstant zu halten. Dadurch können u. U. Nebenreaktionen auftreten, die die Stromausbeute herabsetzen und die Messung verfälschen. Bei Gehaltsbestimmungen ist es deshalb ratsam, die Stromausbeute in einer Kontrollmessung mit bekannter Substanzmenge zu bestimmen.

3.) Coulometrische Titration

Bei diesem Verfahren wird der Analysenlösung eine elektrochemisch reagierende Hilfssubstanz zugesetzt, deren Reaktionsprodukt sich mit der zu bestimmenden Substanz umsetzt. Das Titrationsende kann entweder elektrochemisch indiziert (z. B. bipotentiometrisch, siehe Versuch dead-stop-Titration) oder herkömmlich mit einem Farbindikator ermittelt werden. Die Elektrolyse dient nur zur Erzeugung des Reagenzes. Es wird mit konstantem Elektrolysestrom gearbeitet, der maximal gleich dem Diffusionsgrenzstrom der zugesetzten Substanz sein darf. Der Titrationsverbrauch bis zum Endpunkt errechnet sich aus Gl. (3).

Coulometrische Titration von Ascorbinsäure mit konstantem Strom

Ascorbinsäure kann durch Oxidation mit I_2 oder Br_2 zu Dehydro-Ascorbinsäure oxidiert werden.



Br_2 bzw. I_2 können durch Elektrolyse einer sauren wässrigen KBr - bzw. KI -Lösung bei konstanter Stromstärke an einer großflächigen Platin-Arbeits Elektrode erzeugt werden (Generatorelektrode). Sie werden in Reaktion (4) sofort verbraucht, solange noch freie Ascorbinsäure in der Lösung ist. Der Titrationsendpunkt kann am Auftreten von freiem Brom oder freiem Jod indiziert werden. Im einfachsten Fall geschieht der Nachweis von freiem Br_2 durch Reaktion mit einem geeigneten Indikator-Farbstoff (Methylorange, Farbumschlag von rot in farblos).

Freies I_2 kann durch die Jod-Stärke-Reaktion nachgewiesen werden (intensive Blaufärbung einer Stärkelösung).

Eine sehr empfindliche Indizierung des Endpunktes kann biamperometrisch erfolgen. Bei dieser Methode wird der Strom durch eine Platin-Doppelelektrode gemessen (2 Platindrähte, zwischen denen eine Spannung von 20 ... 200 mV anliegt). Ein Strom kann nur dann durch die Doppelelektrode fließen, wenn an der negativen Elektrode eine Reduktion:



und gleichzeitig an der positiven Elektrode eine Oxidation stattfindet.



Da beide Spezies (I_2 und I^- bzw. Br_2 und Br^-) erst nach Erreichen des Titrationsendpunktes gleichzeitig vorhanden sind, steigt dann der Strom zwischen den Platindrähten der Doppelelektrode steil an ("deaded-stop").

Durchführung

Das Elektrolysegefäß ist mit 100 ml Grundelektrolyt gefüllt (0.1 mol/l KI in Acetatpuffer, pH 4.6).

Das Gefäß für die Gegenelektrode (mit Fritte) ist mit einer 1 M Na_2SO_4 -Lösung zu füllen.

Nach Einlegen eines Rührfisches werden die gereinigten Platin-Elektroden eingesetzt und an die Konstantstromquelle angeschlossen (Arbeitselektrode positiv, Gegenelektrode negativ, Strom ~ 2.00 mA).

Die Endpunktbestimmung erfolgt biamperimetrisch durch den sprunghaften Stromanstieg.

Blindversuch:

In einem Blindversuch (Elektrolyse ohne Ascorbinsäure) ist der Grundelektrolyt bis zum Erreichen des Endpunktes zu elektrolysieren (Entfernung oxidierbarer Verunreinigungen).

Eichkurve:

Nacheinander werden 1, 2, 5 und 10 ml einer frisch hergestellten 10^{-3} mol/l Ascorbinsäure-Lösung zugegeben und jeweils bis zum Endpunkt titriert. Die Probenlösung wird dabei nicht gewechselt.

Es ist zweckmäßig, sich den Zeitbedarf für die Einzelmessung vor der Zugabe aus Stoffmenge und Stromstärke zu berechnen (Gl. (3)).

Aus der Eichkurve (Auswertung z.B. mit Origin) ist die Stromausbeute zu bestimmen.

Gehaltsbestimmung:

Die Vitamin-C-Tablette ist zu wägen und in einem 250 ml-Maßkolben zunächst in etwa 100 ml Wasser zu lösen (Dauer etwa 30 min) und auf 250 ml aufzufüllen. Die Lösung muss dunkel aufbewahrt und innerhalb von 2 h titriert werden, um Zersetzung zu vermeiden.

Alternativ ist eine Frucht oder ein Gemüse zu pürieren und durch Zentrifugieren der Saft ab zu trennen, davon wird im Anschluss der Ascorbinsäuregehalt bestimmt.



Aufgaben

- 1.) Herstellung von 250 ml einer 0.1 mol/l KI-Lösung: Lösungsmittel Acetat-Puffer *pH* 4.6 (Herstellung des Puffers: 13.5 g Natriumacetat in 125 ml Wasser lösen, 6 g Essigsäure 98% zugeben und mit Wasser auf 250 ml auffüllen), bzw. vorhandene Lösung verwenden.
- 2.) Herstellung einer wässrigen 10^{-3} mol/l Ascorbinsäure-Lösung (Lösung dunkel aufbewahren und innerhalb von 2 h verbrauchen!)
Molmasse der Ascorbinsäure: $M = 176,1$ g/mol.
- 3.) Messung der Eichkurve
 $m_{Asc} = B \cdot i \cdot t$
- 4.) Bestimmung der Stromausbeute
- 5.) Berechnung des Ascorbinsäuregehaltes einer Vitamin-Tablette oder eines Fruchtsaftes aus 4 Einzelmessungen,
Angabe der Streuung

Literatur

- [1] G. Rücker, M. Neugebauer, G.G. Willems „Instrumentelle Pharmazeutische Analytik“, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1992, pp 299-399
- [2] H. Naumer, W. Heller (Hrsg.) "Untersuchungsmethoden der Chemie" ...
- [3] M. Bertotti, J.M. Vaz, R. Telles , Ascorbic Acid Determination in Natural Orange Juice, J. Chem. Educ. 72(1995), No 5, 445-447
- [4] K. Cammann, Instrumentelle Analytische Chemie, Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2001, Nachdruck 2010, pp 56-59