

Redox-Titration

Stefanie Springer, SS 06

Gliederung

1	Anwendungsbereiche	1
2	Verfahren.....	1
2.1	Redox-Titrationskurve	1
2.2	Redox-Indikatoren	2
3	Das Redox-Potential.....	3

Einstieg: fehlt

1 Anwendungsbereiche

Die Redox-Titration wird vor allem in der Hydrologie zur Konzentrationsbestimmung verwendet. Mit dieser Analyse-Methode werden z. B. Eisen-, Wasserhärte- oder Verunreinigungsbestimmungen vorgenommen.

2 Verfahren

2.1 Redox-Titrationskurve

Um eine Redox-Titrationskurve zu erhalten wird folgender Versuch durchgeführt:

Versuch: Wasserhärtebestimmung

Versuchsbeschreibung: Calcium-Ionen lassen sich aus schwach ammoniakalischer, NH_4Cl enthaltender Lösung in der Siedehitze mit Ammoniumoxalat-Lösung quantitativ ausfällen ($= \text{CaC}_2\text{O}_4$). Diese Ausfällung löst man z. B. in Schwefelsäure und titriert nun die freiwerdende Oxalsäure mit Kaliumpermanganat-Lösung

Versuchsaufbau:

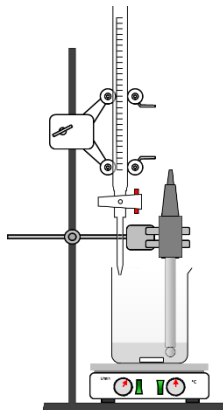


Abb. 1: Die Mess-Apparatur mit Redox-Sonde.

Die Redox-Sonde wird an den Eingang (pH/Spannung) und der Tropfen-Zähler an den Ereignis-Eingang der CHEMBOX angeschlossen.

Ergebnis:

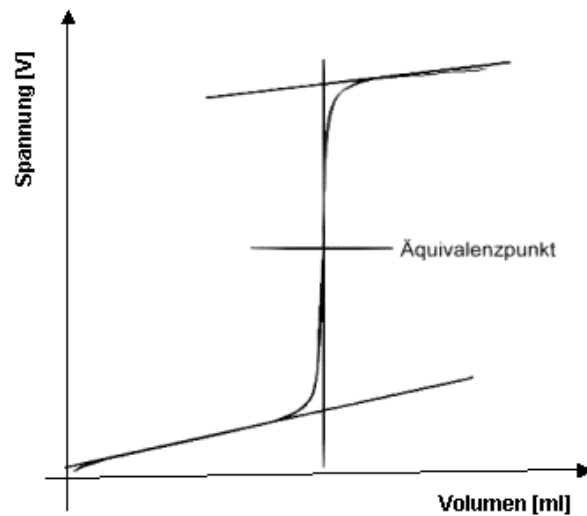


Abb. 2: Redox-Titrationskurve mit Tangenten [1].

Bei einer Oxidation verläuft die Titrationskurve vom niedrigeren zum höheren Potential, bei einer Reduktion umgekehrt. Bestimmung der Konzentration :

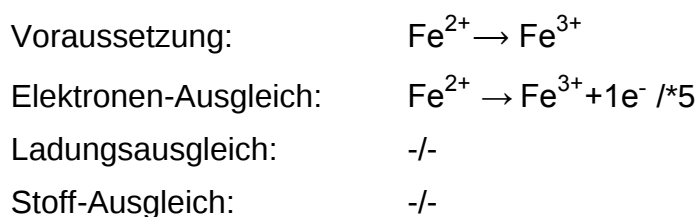
- graphisch durch Tangenten-Methode Konstruieren von drei geeigneten Tangenten (auch durch Chembox-Programm möglich), Ablesen der Spannung an den beiden Schnittpunkten der Tangenten, Subtraktion der beiden Werte, die Hälfte dieses Wertes entspricht dem Potential des Äquivalenz-Punktes.
- mathematisch (hier nicht durchgeführt).

2.2 Redox-Indikatoren

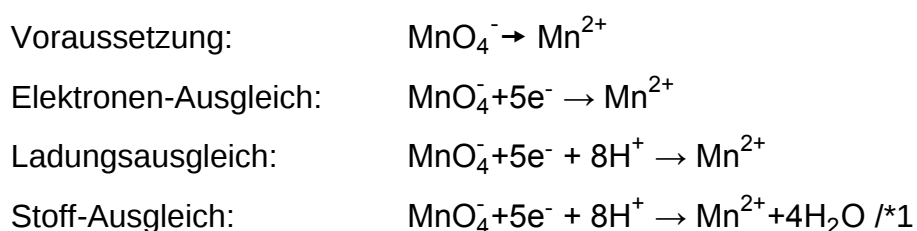
Eine Zugabe ist nicht nötig, wenn ein Redox-Partner farbig ist, z. B. bei Kaliumpermanganat KMnO_4 : Mn (+VII) ist rot, Mn (+II) dagegen farblos.

Im Folgenden soll eine Redox-Gleichung bezüglich dieses Beispiels aufgestellt werden.

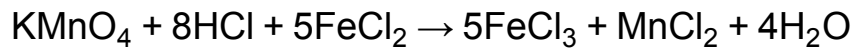
Oxidation:



Reduktion:



Gesamt-Gleichung:



3 Das Redox-Potential

Die Fähigkeit eines Teilchens oxidierend oder reduzierend zu wirken (Spannungsreihe). Es wird wie folgt berechnet:

$$(I) \quad \mu_i^* = \mu_1 + z_1 * F * \varphi$$

Elektrochemisches Potential $m\mu_i^$ = chemisches Potential $m\mu_i$ eines Ions in einem elektrischen Potential φ*

$$(II) \quad \mu_i = \mu^0 + R * T * \log(a_i)$$

z_i = Ladungszahl des Ions; F = Faraday-Konstante ($F = 96485,33 \text{ C/mol}$)

Aus (I) mit (II) folgt:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + R * T * \log(a_i) + z_1 * F * \varphi$$

Elektroden-Potential:

$$E = \Delta\varphi = \varphi_M - \varphi_K$$

M = Metall, K = Lösung des Kations

$$E = \frac{1}{z} * F \left\{ \mu_{iM}^0 - \mu_{iK}^0 + R * T * \log\left(\frac{a_{iK}}{a_{iM}}\right) \right\}$$

Nernstsche Gleichung: sie beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Elektroden-Potentials eines Redox-Paares ($\text{Ox} + z e^- \rightarrow \text{Red}$):

$$E = E^0 + \left(\frac{R * T}{z * F} \right) * \log\left(\frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \right)$$

$$E = E^0 + \left(\frac{0,059}{z} \right) * V * \log\left(\frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \right)$$

E = Elektroden-Potential, E^0 = Standard-Potential, R = Gas-Konstante ($R = 8,31441 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$); T in K, z = Anzahl der übertragenen Elektronen, a = Aktivität des jeweiligen Redox-Partners.

Allerdings ist „E“ eine elektrische Spannung, also eine Energie pro Ladung, wogegen die Einheit des hier behandelten Potentials Energie/Mol ist.

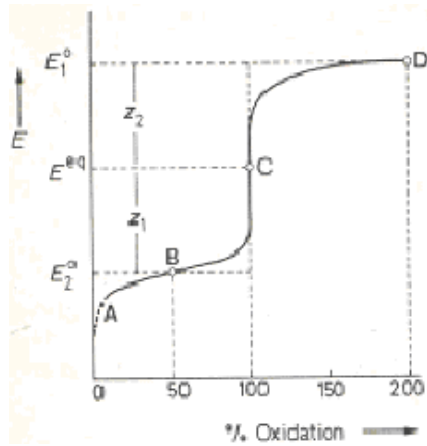


Abb. 3: Schema einer Redox-Titration (Oxidation) [2].

Die Energie kann zu den unterschiedlichen Zeit-Punkten wie folgt berechnet werden, wobei

A: 0% Oxidation (Anfangspunkt)

$$E_A = E_2^0 + \left(\frac{0,059}{z} \right) * \log \left(\frac{c_{ox2}}{c_{red2}} \right)$$

B: 50% der Oxidation (Analogon zum Puffer-Punkt)

$$E_B = E_2^0 + \left(\frac{0,059}{z} \right) * \log \left(\frac{c_{ox2}}{c_{red2}} \right) = E_2^0$$

$$c_{ox2} = c_{red2}$$

C: 100% der Oxidation (Äquivalenzpunkt)

$$E_C = E^{eq} = 0,5 * (E_1^0 + E_2^0)$$

$$c_{ox1} = c_{red2}$$

$$c_{ox2} = c_{red1}$$

D: 200% der Oxidation (doppelte stöchiometrische Menge Tritrant)

$$E_D = E_1^0 + \left(\frac{0,059}{z} \right) * \log \left(\frac{c_{ox1}}{c_{red1}} \right) = E_1^0$$

$$c_{ox1} = c_{red1}$$

Quellen:

1. http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/chembox_redox_tit.htm, 18.04.2006
2. Wedler, Gerd: Lehrbuch der physikalischen Chemie, 4., völlig überarb. und erw. Aufl., 1997 Weinheim
3. Kunze, Udo R.: Grundlagen der quantitativen Analyse, 2., neubearb. Aufl., 1986 Stuttgart
4. Jander, Jahr: Maßanalyse, 15.Auflage, 1989 Berlin
5. Seel, Fritz: Grundlagen der analytischen Chemie, 7., überarb. Aufl., 1979 Weinheim
6. www.wikipedia.de, 17.04.2006
7. www.chemgapedia.de, 17.04.2006