

Zusammenfassung

Im folgenden Versuch wird eine Kupfer(II)-Lösung unbekannter Stoffmenge mit Redox Titration quantitativ analysiert. Dabei kommt das Verfahren der Iodometrie zum Einsatz. Im Anschluss wird die Stoffmenge zudem mittels Photometrie bestimmt.

1 Chemische Grundlagen

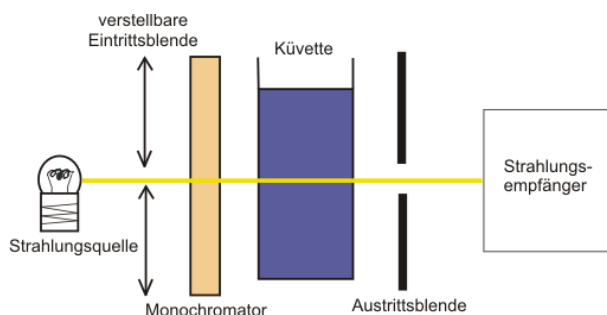


Abbildung 1: Prinzip der Photometrie

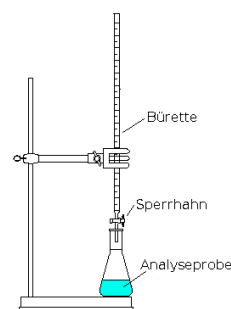
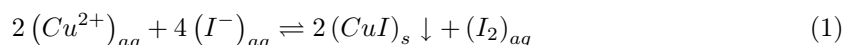


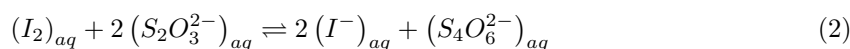
Abbildung 2: Titration (Aufbau)

a) Iodometrie

In unserem Fall müssen die vorhandenen Cu^{2+} -Ionen mit Iodid als Reduktionsmittel zu Cu^+ reduziert werden. Da sich der Äquivalenzpunkt aber nur durch die Färbung von gelöstem Iod (in Verbindung mit Stärkelösung als tiefblauer Iod-Stärke-Komplex) eindeutig ermitteln lässt, kann nicht direkt titriert werden. Es wird daher mit einem Überschuss an Kaliumjodid eine vollständige Reduktion der Cu^{2+} -Ionen erzwungen. Die entstandenen Cu^+ -Ionen sind in wässriger Lösung instabil, werden aber sofort von überschüssigem Iodid zu Kupfer(I)-Iodid gebunden. Dieses ist schwerlöslich und fällt aus. Damit liegt das Gleichgewicht der folgenden Reaktionsgleichung stark auf der rechten Seite und die Stoffmenge des in Lösung befindlichen Iods entspricht der halben Stoffmenge der vormals enthaltenen Cu^{2+} -Ionen:



Im Anschluss wird das gebildete Iod mit Thiosulfat zu Iodid reduziert (Rücktitration):



Wurde das gesamte Iod reduziert, verschwindet die tiefblaue Farbe des Iod-Stärke-Komplexes. Dann entspricht die verbrauchte Stoffmenge an Thiosulfat genau der anfangs enthaltenen Stoffmenge an Cu^{2+} -Ionen.

b) UV/VIS-Photometrie

Bei der Photometrie wird monochromatisches Licht durch eine Küvette gefüllt mit der zu analysierenden Lösung gestrahlt. Diese absorbiert bei stoffspezifischen Wellenlängen ein Maximum der einfallenden Strahlung. Dabei hängt das Verhältnis von eingestrahelter zu ausgestrahlter Intensität $\frac{I_0}{I_1}$ von der Schichtdicke, den Stoffeigenschaften und natürlich der Konzentration der Probe ab. Dabei gilt das LAMBERT-BEERSCHE GESETZ für die Extinktion E :

$$E := \lg \frac{I_0}{I_1} = c \cdot d \cdot \epsilon_\lambda \quad (3)$$

Bestimmt man nun über Referenzlösungen den Koeffizienten $m_{Reg} := d \cdot \epsilon_\lambda$, so lässt sich die Konzentration der Probe mit $c_P(E_P) = \frac{E_P}{d \cdot \epsilon_\lambda} = \frac{E_P}{m_{Reg}}$ errechnen.

2 Versuch

2.1 Versuchsaufbau

- a) *Iodometrie*
Die Titrationsapparatur wird entsprechend Abb. 2 aufgebaut. Für alle Volumenkritischen Messungen werden (falls vorhanden) Vollpipetten und Messkolben verwendet.
- b) *UV/VIS-Photometrie*
Für die Photometrie wird die zur Verfügung gestellte UV/VIS-Station benutzt.

2.2 Versuchsdurchführung

Der Messkolben mit der Probe wird bis zur Marke mit entmineralisiertem Wasser aufgefüllt.

- a) *Iodometrie*
Nun werden exakt 25 ml dieser Lösung in einem Erlenmeyerkolben auf 150 ml aufgefüllt, mit 5 ml Eisessig und danach mit 2 g Kaliumjodid (in wässriger Lösung) versetzt. Nach Zugabe von 3 ml Stärkelösung färbt sich der gebildete Niederschlag tiefblau. Nun wird sofort mit 0.1 N Natriumthiosulfat-Lösung titriert. Der Äquivalenzpunkt ist beim Umschlag von Blau auf Weiß erreicht.
- b) *UV/VIS-Photometrie*
Zuerst wird eine Eichkurve (siehe Abb. 3) mit den zur Verfügung gestellten Referenzproben Cu^{2+} -Lösung erstellt. Dann werden exakt 10 ml der Analyselösung in einen 100 ml Kolben überführt, mit 10 ml konz. Ammoniaklösung versetzt und bis zur Marke aufgefüllt. Diese Probe wird mit dem UV/VIS-Spektrometer analysiert.

3 Auswertung

3.1 Rohdaten

- (1) *Iodometrie*
Die beiden Titrations ergaben folgende kritische Werte:

Titration 1		Titration 2	
Farbton	Volumen	Farbton	Volumen
blau-grau	6.10 ml	grau	6.55 ml
grau	6.45 ml	hellgrau	6.60 ml
hellgrau	6.60 ml	hellgrau	6.65 ml
weiß	6.65 ml	weiß	6.70 ml

Da die zweite Titration auf Grund der Informationen des ersten Titrationsprozesses präziser durchgeführt werden konnte, setzen wir für das Titrationsvolumen $V_{S_2O_3^{2-}} = 6.70 \cdot 10^{-3} l$.

- (2) *Photometrie*
Die Referenzwerte wurden als Eichgerade aufgetragen (siehe Abb. 3). Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt sich für die Steigung der Regressionsgeraden $m_{Reg} = 0.0081907 \frac{10^5 l}{kg} = d \cdot \epsilon \lambda$. Als Extinktion der präparierten Probe ergab sich $E_P = 0.1447$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 615 nm$ (Absorptionsmaximum).

3.2 Berechnungen

- (1) *Iodometrie*
Es gilt für die Stoffmenge an Cu^{2+} -Ionen im zu untersuchenden Messkolben:

$$n_{Cu^{2+}}^T = c_{Cu^{2+}}^0 \cdot V_{Mess} = \frac{n'_{Cu^{2+}}}{V'_{Prob}} \cdot V_{Mess} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{V'_{Prob}} \cdot V_{Mess} = \frac{c_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}}}{V'_{Prob}} \cdot V_{Mess} \quad (4)$$

Mit den Werten $V_{Mess} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ l}$, $V'_{Prob} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ l}$, $c_{S_2O_3^{2-}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ und $V_{S_2O_3^{2-}} = 6,70 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ ergibt sich:

$$n_{Cu^{2+}}^T \approx 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,68 \text{ mmol} \quad (5)$$

(2) *Photometrie*

Es gilt für die Stoffmenge an Cu^{2+} -Ionen im zu untersuchenden Messkolben:

$$n_{Cu^{2+}}^P = c_{Cu^{2+}}^0 \cdot V_{Mess} = \frac{n''_{Cu^{2+}}}{V''_{Prob}} \cdot V_{Mess} = \frac{c_P(E_P) \cdot V_{Phot}}{V''_{Prob} \cdot M_{Cu^{2+}}} \cdot V_{Mess} = \frac{E_P \cdot V_{Phot}}{V''_{Prob} \cdot M_{Cu^{2+}} \cdot m_{Reg}} \cdot V_{Mess} \quad (6)$$

Mit den Werten $V_{Mess} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ l}$, $V''_{Prob} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ l}$, $M_{Cu^{2+}} = 63,546 \frac{10^{-3} \text{ kg}}{\text{mol}}$, $m_{Reg} = 0,0081907 \frac{10^3 \text{ l}}{\text{kg}}$, $E_P = 0,1447$ und $V_{Phot} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ ergibt sich:

$$n_{Cu^{2+}}^P \approx 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,78 \text{ mmol} \quad (7)$$

Damit ergibt sich als arithmetisches Mittel der beiden unterschiedlichen Messverfahren ein Kupfergehalt von $n_{Cu^{2+}} = \frac{n_{Cu^{2+}}^T + n_{Cu^{2+}}^P}{2} = 2,73 \text{ mmol}$.

3.3 Fehlerdiskussion

Betrachten wir die UV/VIS-Messung als die präzisere, so erhalten wir für die Abweichung der beiden Messergebnisse $\delta_P = \frac{n_{Cu^{2+}}^T - n_{Cu^{2+}}^P}{n_{Cu^{2+}}^P} \approx -0,0360 = -3,60\%$. Diese Abweichung ist nicht signifikant und kann durch die Akkumulation von Fehlern in der Prozesskette erklärt werden. So muss beachtet werden, dass

- für beide Messverfahren 2 kritische Volumenmessungen hintereinander ausgeführt werden und zwangsläufig Ungenauigkeiten nach sich ziehen (Titration: Vollpipette, Bürette; Photometrie: Vollpipette, Messkolben).
- die Eichgerade der Photometrie fehlerbehaftet sein kann. Man erkennt an den Messpunkten in Abb. 3 z.B., dass die Eichkurve eigentlich keine Ursprungsgerade ist (was sie aber nach dem LAMBERT-BEERSCHEN GESETZ sein müsste).
- bei der Titration der Äquivalenzpunkt visuell bestimmt wurde. Diese Methode birgt immer (kleine) Interpretationsspielräume und ist daher ungenauer als eine Titration mit Messsonden.
- bei der Titration u.U. nicht das gesamte Iod reduziert wurde, und/oder nicht alle Cu^{2+} -Ionen reduziert wurden (zu geringer Überschuss an KI).
- sich trotz Spülung mit entmineralisiertem Wasser kleine Verunreinigungen nie ganz ausschließen lassen.

Betrachten wir hingegen die Abweichung vom Sollwert $n_{Cu^{2+}}^S = 2,438 \text{ mmol}$, so ergibt sich eine signifikante Abweichung von $\delta_S = \frac{n_{Cu^{2+}} - n_{Cu^{2+}}^S}{n_{Cu^{2+}}^S} \approx 0,1198 = 11,98\%$. Die Abweichungen der beiden Messmethoden vom Sollwert ergeben sich zu $\delta_S^T = \frac{n_{Cu^{2+}}^T - n_{Cu^{2+}}^S}{n_{Cu^{2+}}^S} \approx 0,0993 = 9,93\%$ und $\delta_S^P = \frac{n_{Cu^{2+}}^P - n_{Cu^{2+}}^S}{n_{Cu^{2+}}^S} \approx 0,1403 = 14,03\%$. Diese Abweichungen lassen sich durch die Akkumulation von Volumenmessfehlern kaum erklären, da sich bei insgesamt drei Messungen (2x Titration, 1x Photometrie) jeweils in die gleiche Richtung Messfehler etwa der selben Größe sich hätten einschleichen müssen. Dies ist relativ unwahrscheinlich. Des Weiteren kann ausgeschlossen werden, dass eine falsche Eichgerade für den Fehler bei der Photometrie verantwortlich ist, da selbige bei einer anderen Gruppe ein gutes Ergebnis geliefert hat. Die kollektive Abweichung dreier Messungen vom Sollwert lässt den Schluss zu, dass der Fehler entweder systematischer Natur ist, die falsche Probe analysiert wurde, oder aber die erste kritische Volumenmessung (das Auffüllen des ausgehändigten Messkolbens mit der Probe), auf welcher alle drei Messungen aufbauen, fehlerhaft durchgeführt wurde. Letzteres kann aber definitiv nicht alleinige Ursache für die signifikante Abweichung sein. Berechnen wir das Volumen, um welches der Messkolben zu wenig (!) hätte aufgefüllt werden müssen, damit z.B. die Abweichung des UV/VIS im Rahmen der Messungenauigkeit liegt, so folgt

$$\delta V = V_{Mess} - \frac{n_{Cu^{2+}}^S \cdot V''_{Prob} \cdot M_{Cu^{2+}} \cdot m_{Reg}}{E_P \cdot V_{Phot}} \approx 12,3 \text{ ml} \quad (8)$$

Eine solche Volumenabweichung lässt sich selbst durch Akkumulation von Messfehlern bei der Volumenbestimmung nicht erklären!

Extinktion - Eichgerade

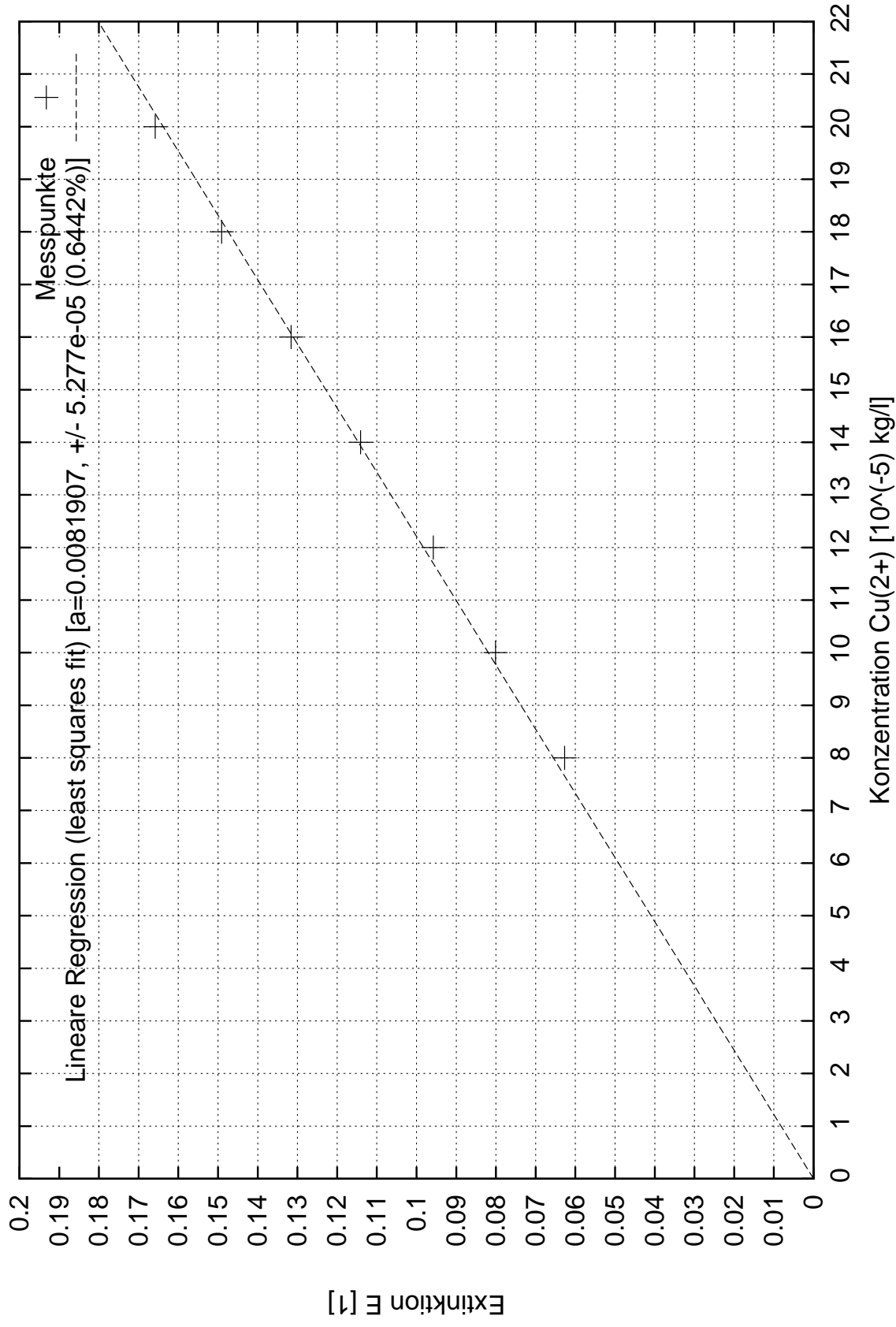


Abbildung 3: Eichkurve des UV/VIS-Spektrometers