Redoxreaktion

Integriertes Praktikum

Verfasser: Julian Krauß

3664757

st 184060 @ stud.uni-stuttgart.de

Verfasser: Luca Nils Knödler

365222

st182549@stud.uni-stuttgart.de

Verfasser: Emil Rauscher

3659652

st182994@stud.uni-stuttgart.de

Assistentin: Katja Engel Versuchsdatum: 12.01.2023
1. Abgabe: 16.01.2023
2. Abgabe: 27.01.2023
3. Abgabe: 03.02.2023

Inhalt

1.	Theorie	. 1
	1.1 Oxidation und Reduktion:	. 1
	1.2 Elektrochemische Spannungsreihe:	. 1
	1.3 Berechnung von Redoxpotentialen:	. 1
	1.4 Aufstellen von Redoxreaktionen:	. 2
	1.5 Synproportionierung und Disproportionierung:	. 2
2.	Versuch 1: Die elektrochemische Spannungsreihe	. 3
	2.1 Aufgabenstellung	. 3
	2.2 Durchführung:	. 3
	2.2.1 Beobachtung:	. 3
	2.2.2 Auswertung:	. 3
	2.3.1 Durchführung:	. 4
	2.3.2 Beobachtung:	. 4
	2.3.3 Auswertung:	. 4
3.	Versuch 2: Abhängigkeit des Redoxpotentials vom pH-Wert	. 6
	3.0 Aufgabenstellung:	. 6
3.	1 Teil A	. 6
	3.1.1 Versuchsanleitung:	. 6
	3.1.2 Beobachtung:	. 6
	3.1.3 Auswertung:	. 6
	3.1.4 Fehlerbetrachtung:	. 7
3.	2 Teil B	. 7
	3.2.1 Versuchsanleitung:	. 7
	3.2.2 Beobachtung:	. 7
	3.2.3 Auswertung:	. 7
	3.2.4 Fehlerbetrachtung:	. 8
4.	Versuch 3: Redoxamphoterie, Disproportionierung, Synproportionierung	. 9
	4.1 Aufgabenstellung:	. 9
	4.2 Durchführung:	. 9
	4.3 Beobachtung:	. 9
	4.4 Auswertung:	. 9

5	. Versuch 4: Redox-Titration einer Cu2 +-Kationen-Lösung	. 12
	5.1 Aufgabenstellung:	. 12
	5.2 Versuchsanleitung:	. 12
	5.3 Beobachtung:	. 12
	5.4 Auswertung:	. 12
6	Quellen:	. 15

1. Theorie

1.1 Oxidation und Reduktion:

Als Oxidation wird eine Reaktion bezeichnet, bei der ein Atom Elektronen an einen Reaktionspartner abgibt. Die Oxidationszahl des Atoms steigt. Als Reduktion wird eine Reaktion bezeichnet, bei der ein Atom ein oder mehrere Elektronen aufnimmt. Die Oxidationszahl dieses Atoms sinkt. Jedoch findet eine Oxidation oder Reduktion niemals allein statt, sondern nur gemeinsam. Diese Reaktion wird Redoxreaktion genannt. Als Oxidationsmittel wird ein Stoff bezeichnet, der in der Redoxreaktion den anderen Stoff oxidiert, das Oxidationsmittel wird reduziert. Als Reduktionsmittel wird der Stoff bezeichnet, der in der Redoxreaktion den anderen. [1]

1.2 Elektrochemische Spannungsreihe:

Oxidationsmittel und Reduktionsmittel wurden nach ihrer Reduktions- beziehungsweise Oxidations-Kraft geordnet. Da Potentiale nicht allein gemessen werden können, sondern nur Potentialdifferenzen, wurde ein Nullpunkt festgelegt, die Standard-Wasserstoffzelle. Ihr Halbzellenpotential wurde auf null Volt definiert. Alle anderen Halbzellenpotentiale wurden in Relation zur Standard-Wasserstoffzelle gemessen. Werden nun die Elektrochemischen Zellen nach ihrer Stärke geordnet, so ergibt sich die elektrochemische Spannungsreihe. [1]

1.3 Berechnung von Redoxpotentialen:

Um die elektromotorische Kraft bei Redoxreaktionen bei Standardbedingungen zu berechnen, müssten lediglich die Standardpotentiale voneinander abgezogen werden. Da diese allerdings selten vorliegen, kann die eigentliche elektromotorische Kraft über die Nernst`sche Gleichung beschrieben werden. Mit der elektromotorischen Kraft (EMK) E der Standard-EMK E^0 , der Gaskonstante R, der Temperatur T in Kelvin, der Zahl der übertragenen Elektronen z, der Faraday-Konstante F und der Konzentration c der oxidierten beziehungsweise reduzierten Form des Stoffes. [1]

$$E = E^{0} + \frac{\mathbf{R} \cdot T}{z \cdot \mathbf{F}} \cdot \ln \frac{c(\text{oxidierte Form})}{c(\text{reduzierte Form})}$$
(1)

1.4 Aufstellen von Redoxreaktionen:

Zu jeder Reduktionsreaktion muss immer auch eine Oxidationsreaktion stattfinden, dass die Elektronenbilanz ausgeglichen ist. Oft ist es dafür hilfreich, die Oxidation und Reduktion getrennt aufzuschreiben und dann zusammenzuführen.^[1]

1.5 Synproportionierung und Disproportionierung:

Wenn in den Edukten zwei Atome desselben Elements in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen und nach der Redoxreaktion als Produkte in derselben Oxidationsstufe vorliegen, dann handelt es sich dabei um eine Synproportionierung. Liegen zwei Atome desselben Elements in derselben Oxidationsstufe vor und liegen nach der Redoxreaktion in unterschiedlichen Oxidationsstufen vor, so handelt es sich um eine Disproportionierung.^[1]

2. Versuch 1: Die elektrochemische Spannungsreihe

2.1 Aufgabenstellung

Ziel des Versuches war es, Redox-Paare in die elektrochemischen Spannungsreihe einzuordnen.

2.2 Durchführung:

Im ersten Versuchsteil wurden vier Reagenzgläser mit verdünnter Salzsäure gefüllt, darauf wurde in jeweils ein Reagenzglas Magnesium, Zink, Nickel und Kupfer gegeben.^[1]

2.2.1 Beobachtung:

Es war beim Zusammenführen von Magnesium und Salzsäure eine starke farblose Gasentwicklung zu beobachten, das Magnesium löste sich auf. Bei Zink und Salzsäure hingegen war eine etwas schwächere, ebenfalls farblose, Gasentwicklung zu beobachten. Bei Nickel war eine noch schwächere, farblose, Gasentwicklung mit Salzsäure zu beobachten. Bei Kupfer war keine Änderung zu beobachten.

2.2.2 Auswertung:

Da Magnesium, Zink und Nickel gleich mit der Salzsäure reagieren, wurde in der Reaktionsgleichung *M* stellvertretend für diese drei Metalle verwendet.

Das Metall M wird in Verbindung mit den Protonen aus der Säure vom elementaren Zustand M^0 mit der Oxidationsstufe ± 0 zu einem Metallkation mit der Oxidationsstufe + II oxidiert. Das Proton selbst wird dabei von der Oxidationsstufe + I zur Oxidationsstufe ± 0 im elementaren Wasserstoff reduziert. Dabei ist M das Reduktionsmittel und das Proton das Oxidationsmittel.

Reduktion: $^{+I} \qquad 0 \\ 2 \; H^+_{(aq)} + 2 \; e^- \rightarrow H_{2_{(g)}} \uparrow$

Oxidation: $0 \qquad \qquad + II \\ M^0_{(s)} \rightarrow M^{2+}_{(aq)} + 2 \ e^-$

elektrochemischen Spannungsreihe haben die jeweiligen $(E^{0}(Mg/Mg^{2+}) = -2,356 \text{ V}; E^{0}(Ni/Ni^{2+}) = -0.257 \text{ V}; E^{0}(Zn/Zn^{2+}) = -0.763$ Standartpotentiale, welche niedriger sind als das vom Wasserstoff ($E^0(H_2/H^+) = 0.0 \text{ V}$). Das Proton der Salzsäure wirkt bei diesem Versuch als Oxidationsmittel und wird so reduziert, während das Metall als Reduktionsmittel wirkt und so oxidiert wird. Die unterschiedlichen Stärken der Reaktionen lässt sich durch die H⁺ unterschiedlichen Potentialdifferenzen der Metalle zu erklären. Da Kupfer $(E^{0}(Cu/Cu^{2+}) = 0.340 \text{ V})$ edler ist als H⁺, beziehungsweise da es in der elektrochemischen Spannungsreihe einen höheren Wert hat, wird es nicht oxidiert und die Reaktion findet nicht statt.^[2]

2.3.1 Durchführung:

Im zweiten Versuchsteil wurden zuerst 3 Reagenzgläser jeweils mit konzentrierter Salzsäure, verdünnter Salpetersäure und konzentrierter Salpetersäure gefüllt, dazu wurde jeweils eine Zinkgranalie gegeben. Der Versuch wurde analog mit Kupfer wiederholt.

2.3.2 Beobachtung:

Beim Zusammenführen von Zink mit Salzsäure ist eine farblose Gasentwicklung zu beobachten. Bei der verdünnten Salpetersäure war eine leichte braune Gasentwicklung zu beobachten, Ähnliches war bei der konzentrierten Salpetersäure zu beobachten, nur mit höherer Intensität und stärkerer Gasentwicklung. Auch in diesem Versuch passierte nichts beim Kupfer zusammen mit der Salzsäure. Als Kupfer mit der Salpetersäure in Kontakt gebracht wurde, löste es sich unter starker, brauner Gasentwicklung auf. Die Lösung färbte sich grün-blau. Die Metalle lösten sich bei allen Versuchen auf, außer das Kupfer in Verbindung mit der Salzsäure auf.

2.3.3 Auswertung:

Die Reaktionsgleichung von Zink mit konzentrierter Salzsäure ist identisch zu Reaktionsgleichung (1). Da Zink und Kupfer gleich mit Salpetersäure reagieren, wurde hier wieder eine allgemeine Reaktionsgleichung mit M für die Metalle formuliert. Der Stickstoff im Nitrat-Anion oxidiert das Metall von der Oxidationsstufe ± 0 zur Oxidationsstufe + II. Dabei wird es selbst von der Oxidationsstufe + V zur Oxidationsstufe + II reduziert. Das Nitrat-Anion ist hierbei das Oxidationsmittel, während das Metall das Reduktionsmittel darstellt.

Reaktionsgleichung:

Reduktion:

Oxidation:

$$M_{(s)} \to M_{(aq)}^{+II} + 2 e^{-}$$

Gesamtgleichung:

Das entstandene farblose Stickstoffmonoxid reagiert darauf mit Luftsauerstoff zu braunem Stickstoffdioxid. Dabei wird der Stickstoff in Stickstoffmonoxid von der Oxidationsstufe +II zur Oxidationsstufe +IV oxidiert, während der Sauerstoff aus dem elementaren Sauerstoff von der Oxidationsstufe ± 0 zur Oxidationsstufe -II reduziert wird. Der Stickstoff ist hierbei das Reduktionsmittel und der Sauerstoff das Oxidationsmittel.

Oxidation:

Reduktion:

$${\rm O_{2(g)}^{}}^{+1} + 4 {\rm \ H_{(aq)}^{^{+}}}^{+1} + 4 {\rm \ e^{-}} \rightleftharpoons {\rm 2 \ H_{2}O_{(l)}^{}}$$

Gesamtreaktion:

Die Reaktion zwischen Kupfer und Salpetersäure war möglich, da Salpetersäure $(E^0(NO_3^-/NO) = 0.956 \text{ V})$ in der elektrochemischen Reihe einen höheren Wert hat als Kupfer $(E^0(Cu/Cu^{2+}) = 0.340 \text{ V})$.

3. Versuch 2: Abhängigkeit des Redoxpotentials vom pH-Wert

3.0 Aufgabenstellung:

Ziel des Versuchs war es, eine Abhängigkeit zwischen dem pH-Wert und dem Redoxpotential von $\mathrm{Fe^{2+}/Fe^{3+}}$ zu erkennen.

3.1 Teil A

3.1.1 Versuchsanleitung:

Eine Kaliumnitrat-Lösung wurde hergestellt und mit etwas konzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Zu dieser Lösung wurde eine Ammoniumeisen(II)Sulfat-Lösung hinzugegeben. Die Lösungen wurden gut durchmischt und danach mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet.^[1]

3.1.2 Beobachtung:

Nach kurzem Warten bildete sich an der Phasengrenze zwischen der Lösung und der konzentrierten Schwefelsäure eine braune Grenzschicht.

3.1.3 Auswertung:

Wird das Ammoniumeisen(II)Sulfat in Wasser gelöst, bildet sich ein Hexaaquaeisen(II)-Komplex:

$$(NH_4)_2^{-III+I} + (II+VI-II)_{2(s)}^{+II+I+I-II} + 6H_2O_{(l)} = [Fe(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + 2NH_4^{-III+I}_{(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$$
(4)

Im Beisein von Protonen wird das Eisen im Hexaaquaeisen(II)-Komplex von Oxidationsstufe +II zu Oxidationsstufe +III oxidiert und der Stickstoff im Nitrat-Anion wird, unter der Bildung von NO, von Oxidationsstufe +V zu Oxidationsstufe +II reduziert.

Oxidation:

$$+II +I -II$$
 $+III +I -II$ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} + e^-$

Reduktion:
$$_{+V - II}$$
 $_{+I}$ $_{+II - II}$ $_{-II - II$

Gesamtreaktion:

$$3 \left[Fe(H_2O)_6 \right]^{2+}_{(aq)} + NO_3^{-}_{(aq)} + 4 H^{+}_{(aq)} \rightarrow 3 \left[Fe(H_2O)_6 \right]^{3+}_{(aq)} + NO_{(g)} + 2 H_2O_{(l)}$$
 (5)

Das dabei entstehende Stickstoffmonoxid verdrängt einen Aqualiganden und es entsteht ein Pentaaquanitrosyleisen(II)-Komplex, welcher die braune Farbe erklärt.^[3]

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + NO_{(aq)} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$
 (6)

Im Sauren besitzt das Redoxpaar Fe²⁺/Fe³⁺ ein Normalpotential von –0.440 V.^[2]

3.1.4 Fehlerbetrachtung:

Bei zu schnellem Unterschichten können sich die Lösung und die Säure mischen, was dazu führen würde, dass die braune Grenzfläche verschwimmt.

3.2 Teil B

3.2.1 Versuchsanleitung:

In einem Becherglas wurde eine Lösung aus Kaliumnitrat, Eisensulfat und Natriumhydroxid hergestellt. Das Becherglas wurde mit einem Uhrglas bedeckt, an welches ein feuchtes Indikatorpapier befestigt wurde. Nach ca. 15 Minuten Warten, wurde die Lösung über einem Bunsenbrenner vorsichtig erhitzt, bis Dampf aufstieg.^[1]

3.2.2 Beobachtung:

Die Lösung verfärbte sich tiefgrün. Es wäre eine blaue Färbung des Indikatorpapiers zu erwarten, welche aber nicht zu beobachten war.

3.2.3 Auswertung:

Bei dieser Redoxreaktion wurde, unter Beisein von Hydroxidionen, das Eisen(II)-Kation zum Eisen(III)-Kation oxidiert. Gleichzeitig wird der Stickstoff im Nitrat-Anion von Oxidationsstufe +V zu Oxidationsstufe -III reduziert, unter Bildung von Ammoniakgas.

Oxidation:

$$+III$$
 $+III$ $Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + e^{-}$

Reduktion:

$$\stackrel{^{+V}\text{-II}}{\text{NO}_{3}}_{(aq)}^{-} + 6\stackrel{^{+I}\text{-II}}{\text{H}_{2}}O_{(l)}^{-} + 8 e^{-} \rightarrow \stackrel{^{-\text{III}}\text{+I}}{\text{NH}_{3}}_{(g)}^{-} \uparrow + 9\stackrel{^{-\text{II}}\text{+I}}{\text{OH}_{(aq)}}$$

Gesamtreaktion:

$$8 Fe^{2+}_{(aq)} + NO_{3}^{-}_{(aq)} + 6 H_{2}O_{(l)} \rightarrow 8 Fe^{3+}_{(aq)} + NH_{3(g)} \uparrow +9 OH^{-}_{(aq)}$$
 (7)

Das entstehende Ammoniakgas sollte das Indikatorpapier blau färben, da bei der Reaktion mit Wasser Hydroxidionen entstehen.

Im Alkalischen besitzt das Redoxpaar Fe^{2+}/Fe^{3+} ein Normalpotential von -0,54 $V^{[2]}$ Im Sauren besitzt dasselbe Redoxpaar ein Normalpotential von $-0.440~V^{[2]}$ Im Alkalischen ist das Redoxpaar also ein stärkeres Reduktionsmittel.

3.2.4 Fehlerbetrachtung:

Die Reaktion könnte so schnell abgelaufen sein, dass sich bereits das gesamte Ammoniak verflüchtigt hatte, bevor das Uhrglas auf dem Becherglas platziert wurde. Zusätzlich kann es sein, dass zu wenig der Edukte verwendet wurde und somit nicht genug Ammoniakgas entstand, um das Indikatorpapier zu färben.

4. Versuch 3: Redoxamphoterie, Disproportionierung, Synproportionierung

4.1 Aufgabenstellung:

Ziel des Versuches war es, Beispielreaktionen zu den Begriffen Redoxamphoterie, Disproportionierung und Synproportionierung durchzuführen.

4.2 Durchführung:

Der Versuch bestand aus vier Versuchsteilen. In Versuchsteil 1 wurde Kaliumpermanganat in einem Reagenzglas in Wasser gelöst, in einem zweiten Reagenzglas wurde Mangansulfat mit einer Spatelspitze Natronlauge in Wasser gelöst. Darauf wurden wenige Tropfen der alkalischen Mangansulfatlösung in die Kaliumpermanganatlösung gegeben.

In Versuchsteil 2 wurden wenige Milliliter 30%-ige Wasserstoffperoxidlösung in einem Reagenzglas mit etwas Braunstein (Mangandioxid) versetzt. Mit dem entstandenen Gas wurde die Glimmspanprobe durchgeführt.

In Versuchsteil 3 wurde Wasserstoffperoxid mit etwas demineralisiertem Wasser verdünnt und mit alkalischer Mangansulfatlösung versetzt. Mit dem entstandenen Gas wurde die Glimmspanprobe durchgeführt.

In Versuchsteil 4 wurde Kaliumpermananatlösung mit Schwefelsäure angesäuert und Wasserstoffperoxid hinzugegeben.^[1]

4.3 Beobachtung:

In Versuchsteil 1 war die Lösung zuerst pink, durch die Zugabe der Mangansulfatlösung entstand eine Suspension mit einem schwarzen Feststoff, die Lösung selbst entfärbte sich.

In Versuchsteil 2 war eine starke farblose Gasentwicklung zu beobachten, die Glimmspanprobe verlief positiv.

In Versuchsteil 3 war eine farblose Gasentwicklung zu beobachten, außerdem bildeten sich braune Festkörper in der Lösung. Die Glimmspanprobe verlief erneut positiv.

In Versuchsteil 4 war eine Entfärbung der Lösung zu beobachten, diese war vor der Zugabe von Wasserstoffperoxid pink. Hier war erneut eine farblose Gasentwicklung zu beobachten.

4.4 Auswertung:

In Versuchsteil 1 fand eine Synproportionierung statt, denn hier wurde das Mangan im Kaliumpermanganat von der Oxidationsstufe +VII zur Oxidationsstufe +IV reduziert und das Mangan im Mangansulfat von der Oxidationsstufe +II zur Oxidationsstufe +IV oxidiert. Beide Male liegt es als Mangan(+IV) im Braunstein vor.

Oxidation:

$$\begin{array}{l} ^{+\mathrm{II}} \quad \ ^{-\mathrm{II}} \, ^{+\mathrm{I}} \quad \ ^{+\mathrm{IV}} \, ^{-\mathrm{II}} \\ \mathrm{Mn}_{(\mathrm{aq})}^{2+} + 4 \, \mathrm{OH}_{(\mathrm{aq})}^{-} & \rightleftharpoons \ \, \mathrm{MnO}_{2(\mathrm{s})} \downarrow + 2 \, \mathrm{e}^{-} + 2 \, \mathrm{H}_{2} \mathrm{O}_{(\mathrm{l})} \end{array}$$

Reduktion:

$$+VII - II$$
 $+IV - II$ $+IV - II$ $-II + I$ $+IV - II$ $+IV - II$

Gesamtreaktion:

In Versuchsteil 2 fand eine Disproportionierung statt. So wurde Sauerstoffatom aus Wasserstoffperoxid einmal reduziert und einmal oxidiert. So wurde es einmal von -I zu 0 im molekularen Sauerstoff oxidiert und einmal von -I zu -II in Wasser reduziert.

Reduktion:

$$^{+I}_{-}$$
-I 0 $^{+I}$ $H_{2}O_{2(aq)} \rightarrow O_{2(g)} \uparrow +2 H_{(aq)}^{+} + 2e^{-}$

Oxidation:

$$^{+I} \cdot ^{I} + ^{I} \cdot ^{H} + ^{I} \cdot ^{I} + ^{I} \cdot ^{II} + ^{I} \cdot ^{II} + ^{I} \cdot ^{I} \cdot ^{I} \cdot ^{I} + ^{I} \cdot ^{I}$$

Gesamtreaktion:

$$2 \stackrel{\text{+I -I}}{H_2 O_{2(aq)}} \rightarrow O_{2(g)} \uparrow + 2 \stackrel{\text{+I -II}}{H_2 O_{(l)}}$$
 (10)

In Versuchsteil 3 wurde das Mangan im Mangansulfat von +II zu +IV oxidiert und der Sauerstoff im Wasserstoffperoxid von -I zu -II reduziert. Hier wirkte der Sauerstoff im Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel und die Mn^{2+} -Kationen im Mangansulfat als Reduktionsmittel.

Oxidation:

$$^{+II}$$
 $^{-II}$ $^{+IV}$ $^{-II}$ $^{+IV}$ $^{-II}$ $^{+I}$ $^{-II}$ $^{+I}$ $^{-II}$ $^{-$

Reduktion:

$$^{+I - I}$$
 $^{-II + I}$ $H_2O_{2(aq)} + 2e^- \rightarrow 2 OH_{(aq)}^-$

Gesamtreaktion:

Die hier beobachtete Gasentwicklung lässt sich dadurch erklären, dass, bei einem Überschuss an Wasserstoffperoxid, der entstehende Braunstein den Zerfall von Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser (siehe Gleichung 10) katalysiert. Dies würde auch die positiv verlaufende Glimmspanprobe erklären.

In Versuchsteil 4 wurde das Mangan im Permanganat-Anion von +VII zu +II reduziert und der Sauerstoff im Wasserstoffperoxid von -I zu ± 0 oxidiert. Hier wirkte der Sauerstoff im Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel und das Mangan im Permanganat-Anion als Oxidationsmittel.

Reduktion:

$$^{+VII} \cdot ^{II} - ^{II} + ^{II} + ^{II} + ^{II} \cdot ^{$$

Oxidation:

$$_{+I - I}^{+I - I}$$
 $_{-I}^{+I}$ 0 $_{2}$ H_{2}^{+} O_{2} H_{2}^{+} H_{2}^{-} H

Gesamtreaktion:

$$5 \overset{+\text{I}}{\text{H}}_{2}\overset{-\text{I}}{\text{O}}_{2(\text{aq})} + 6 \overset{+\text{I}}{\text{H}}_{(\text{aq})}^{+} + 2 \overset{+\text{VII}}{\text{M}} \overset{-\text{II}}{\text{O}}_{4(\text{aq})} \rightleftharpoons 2 \overset{+\text{II}}{\text{M}} \overset{-\text{II}}{\text{O}}_{2(\text{aq})} + 8 \overset{+\text{I}}{\text{H}}_{2}\overset{-\text{II}}{\text{O}}_{(1)} + 5 \overset{0}{\text{O}}_{2(\text{g})} \uparrow$$
(12)

In Versuchsteil 4 wurde das Mangan im Permanganat-Anion durch den Sauerstoff im Wasserstoffperoxid von +VII zu +II reduziert. Dabei wird der Sauerstoff von -I zu ± 0 oxidiert. Im Sauren ist der Sauerstoff also ein Reduktionsmittel. In Versuchsteil 3 wurde das Mangan-Kation durch den Sauerstoff im Wasserstoffperoxid von +II zu +IV oxidiert. Dabei wird der Sauerstoff von -I zu -II reduziert. Im Alkalischen ist der Sauerstoff im Wasserstoffperoxid also ein Oxidationsmittel. Es konnte also durch Versuch 3 und 4 gezeigt werden, dass der Sauerstoff im Wasserstoffperoxid je nach Milieu ein Reduktions- oder Oxidationsmittel sein kann. Diese Eigenschaft nennt sich Redoxamphoterie.

5. Versuch 4: Redox-Titration einer Cu²⁺-Kationen-Lösung

5.1 Aufgabenstellung:

Ziel des Versuchs war es, die Menge an Cu^{2+} -Kationen in einer Lösung, durch eine Titration, zu bestimmen.

5.2 Versuchsanleitung:

Es wurden eine Lösung Kupfersulfat, mit unbekannter Konzentration auf 100 ml mit demineralisiertem Wasser verdünnt. 25 ml dieser Lösung wurden in einen Erlenmeyerkolben überführt und wieder mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml verdünnt. Zu dieser Lösung wurde eine Kaliumiodid-Lösung hinzugegeben, zusammen mit etwas Essigsäure. Danach wurde etwas gesättigte Stärke-Lösung hinzugegeben und die gesamte Lösung wurde durchmischt. Eine Bürette wurde mit einer 0,1 molaren Natriumthiosulfat-Lösung gefüllt. Unter kontinuierlichem Schwenken wurde die Kupfersulfat Lösung bis zum Farbumschlag mit der Natriumthiosulfatlösung titriert und das verwendete Volumen an Maßlösung dokumentiert.^[1]

5.3 Beobachtung:

Nachdem die Kaliumiodid-Lösung und die Essigsäure hinzugegeben wurden, verfärbte sich die Kupfersulfat-Lösung von hellblau zu braun und es fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach Hinzugabe der Stärke-Lösung verfärbte sich die Lösung schwarz. Nach Hinzugabe von 8,7 ml Maßlösung entfärbte sich die Lösung und es blieb nur ein farbloser Niederschlag zurück.

5.4 Auswertung:

Im ersten Schritt reduzieren die Iodid-Anionen des Kaliumiodids die Cu^{2+} -Kationen, des Kupfersulfats, unter Bildung von elementarem Iod, zu Cu^+ -Kationen. Das elementare Iod färbt die Lösung bräunlich.

Oxidation:

$$2 I_{(aq)}^{-I} \rightarrow I_{2}_{(aq)}^{0} + 2e^{-}$$

Reduktion:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Cu^{+}_{(aq)}$$

Gesamtreaktion:

$$^{-I}$$
 $^{+II}$ 0 $^{+I}$ 2 $I_{(aq)}^{-}$ $^{+}$ $^{-}$ 2 Cu^{+} $^{+}$ $^{-}$

Die dabei entstehenden Cu⁺-Kationen reagierten mit den überschüssigen Iodid-Anionen zu Kupferiodid, welches aus der Lösung als farbloser Feststoff ausfiel.

$$cu^{+}_{(aq)} + I^{-}_{(aq)} \rightarrow cuI_{(s)} \downarrow$$
 (14)

Das elementare Iod reagierte mit den Iodid-Anionen in der Lösung zu Triiodid-Anionen, welche sich in die α -Helix Struktur der Stärke einlagern und dadurch die Lösung schwarz färben. $^{[6]}$

$$I_{2(aq)} + I^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons I_{3(aq)}^{-}$$
 (15)

Wird Natriumthiosulfat-Lösung in die Analyselösung gegeben, wird das elementare Iod, unter Bildung von Tetrathionat-Anionen, zu Iodid-Anionen reduziert.

Abbildung 1: Thiosulfat-Anion; in Chemdraw selbsterstellt nach Quelle. [4]

Abbildung 2: Tetrathionat-Anion; in Chemdraw selbsterstellt nach Quelle. [5]

Oxidation:

$${\overset{^{-I/+V}\,^{-II}}{2\,S_2O_3}^{2-}}_{(aq)} \overset{^{+V/0\,^{-}II}}{\to S_4O_6}^{2-}_{(aq)} + 2e^-$$

Reduktion:

$${\rm I}_{2\,(aq)}^{0} + 2{\rm e}^{-}
ightarrow 2^{{
m I}_{-}}_{(aq)}^{}$$

Gesamtreaktion:

$${}^{\text{-I/+V -II}}_{2} {}^{\text{2-}}_{0_{3}} {}^{\text{2-}}_{(aq)} + {}^{\text{0}}_{1_{2}} {}^{\text{+V/0 -II}}_{0_{4}} {}^{\text{2-}}_{0_{6}} {}^{\text{-I/-}}_{(aq)} + {}^{\text{-I}}_{2} {}^{\text{-I/-}}_{(aq)}$$
 (16)

Wird das gesamte Iod reduziert, entfärbt sich die Lösung, da keine Triiodid-Anionen mehr in der Stärke vorhanden sind.

Werden alle Reaktionen ausgeglichen, ergibt sich ein Reaktions-Verhältnis von 1:1 zwischen den Cu²+-Kationen und den Thiosulfat-Anionen. In den folgenden Rechnungen wird mit Hilfe dieser Beziehungen die Stoffmenge der Kupfer(II)-Kationen (n_{Cu^2+}) , über das Volumen $(V_{\mathrm{S}_2\mathrm{O}_3^2-})$, die Stoffmenge $(n_{\mathrm{S}_2\mathrm{O}_3^2-})$ und die Konzentration $(c_{\mathrm{S}_2\mathrm{O}_3^2-})$ der Thiosulfationen berechnet.

$$n_{S_2O_3^{2-}} = n_{Cu^{2+}} \tag{17}$$

$$n_{S_2O_3^{2-}} = c_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}}$$
 (18)

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = c_{\text{S}_2\text{O}_3}^{2-} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3}^{2-} \tag{19}$$

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = 0.1 \frac{\text{mol}}{1} \cdot 0.0087 \, \text{l}$$

$$n_{\rm Cu^{2+}} = 0.87 \, \rm mmol$$

Da nur 25 ml der anfänglichen 100 ml Analyselösung titriert wurden, muss $n_{\rm Cu^{2+}}$ mit dem Aliquotenfaktor vier multipliziert werden:

$$n_{Cu^{2+}} \cdot 4 = 0.87 \text{ mmol} \cdot 4 = 3.48 \text{ mmol}$$

Die Sollstoffmenge (n_{Soll}) der Cu²⁺-Kationen betrug 3,387 mmol.

$$\frac{n_{\text{Cu}^2+} - n_{\text{Soll}}}{n_{\text{Soll}}} \cdot 100\% = \text{Abweichung}$$
 (20)

$$\frac{3,48 \text{ mmol} - 3,387 \text{ mmol}}{3,387 \text{ mmol}} \cdot 100\% \approx 2,75\%$$

Die Abweichung der Gemessenen-/ zur Soll-Stoffmenge betrug 2,75%.

Das Normalpotential des Redoxpaares I_2 / I^- beträgt 0,535V und das Redoxpaar Cu^{2+} / Cu^+ besitzt ein Normalpotential von 0,159V.^[2]

Nach diesen Normalpotentialen sollten die Cu^+ -Kationen oxidiert werden und das elementare lod zu lodid-Anionen reduziert werden. Jedoch liegt die Reaktion stark auf Seiten der tatsächlichen Reaktion, da die Konzentration an Cu^+ -Kationen in der Lösung sehr gering ist, da diese in Form von Kupferiodid aus der Lösung fallen. Nach Le Chatelier werden also die Cu^+ -Kationen nachgebildet. Außerdem liegt ein Überschuss an lodid vor, der das Gleichgewicht weiter verschiebt.

6 Quellen:

- [1] I. Hartenbach IP-Skript Stuttgart Wintersemester 2022/2023
- [2] https://www.chm.uri.edu/weuler/chm112/lectures/iron_reduction_base.html (aufgerufen am 14.1.2023 17:03)
- [3] Qualitative Anorganische Analyse: Begleitbuch für das Arbeiten mit Trennungsgang / Marcus Herbig, Jörg Wagler Springer Spektrum, [2018]
- [4] https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Natriumthiosulfat
- [5] http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.3846747.html#synonymsTab [6]https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Supplemental_Modules_(Biological_Chemistry)/Carbohydrates/Case_Studies/Starch_and_Iodine