

Protokoll: Cerimetrische Bestimmung von Eisen

Durchführung: 26.06.03

Aufgabenstellung: Bestimmung des Eisengehaltes der Analysenlösung über Titration mit Cer(IV)-Lösung

Geräte: - Erlenmeyerkolben

- Vollpipette
- Bürette
- Spatel
- Trichter
- Filterpapier

Chemikalien: - Schwefelsäure

- Eisenpulver
- Schwefelsäure (konzentriert)
- Zinkpulver
- Natriumhydrogencarbonat

Arbeitsvorschrift:

Um Fe^{3+} zu Fe^{2+} zu reduzieren wird die Analysenlösung mit Zink unter Zugabe von 5ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Anteile von von Eisen(III) sind an einer gelblichen Färbung der Lösung zu erkennen (hervorgerufen durch $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ - Ion).

Überschüssiges Zink muss anschließend abfiltriert werden und das Filterpapier gespült werden.

Anschließend werden nochmals einige Milliliter (5-10) Schwefelsäure und 2 Tropfen der Ferroin-Indikatorlösung zugegeben.

Mit 0,1N Ce(IV)-Lösung wird bis zum Farbumschlag von Rot nach Blassblau titriert.

Zur Bestimmung des Faktors der Ce(IV)-Lösung werden einzelne Proben von Eisenpulver zu jeweils etwa 130-150mg auf einem Wägeschiffchen genau eingewogen und in Erlenmeyerkolben überführt. Anschließend werden die Proben in halbkonzentrierter Schwefelsäure (30-40ml) unter Erwärmen gelöst und nach verdünnen auf ca. 100ml titriert.

Die der Praktikumsanleitung entnommene Arbeitsvorschrift wurde in folgenden Punkten abgeändert:

- die Bestimmung des Faktors der Cer(IV)sulfat Lösung fällt weg da dieser sehr genau bekannt ist, und durch die oben beschriebene Vorgehensweise nur ein ungenauerer Faktor ermittelt worden wäre

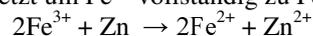
- um die reduzierte Eisen(II)-Lösung vor Oxidation durch Luft zuschützen wurde wenig

Natriumhydrogencarbonat zur Lösung gegeben, dadurch bildet sich CO_2

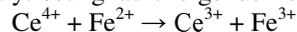
($\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) das eine Schicht über der Lösung bildet (schwerer als Luft) und diese somit vor Luftkontakt schützt

Theorie:

Das Zink wird der Analysenlösung zugesetzt um Fe^{3+} vollständig zu Fe^{2+} zu reduzieren.

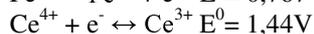
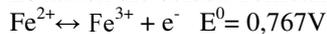


Nach Zugabe der Cer(IV)-Lösung zur Analytlösung läuft folgende Reaktion,



auf Grund der hohen Gleichgewichtskonstante ($K = 10^{17}$), im Prinzip vollständig ab.

Es laufen die beiden Teilreaktionen

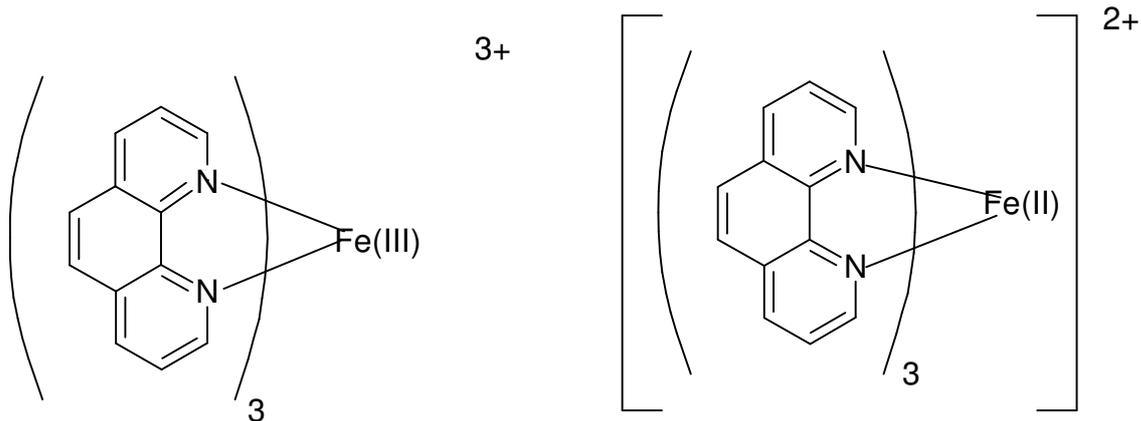


ab. Das Standardpotential $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ hängt in sauren Lösungen von der Säure ab. Der angegebene Wert gilt für 1 molare Schwefelsäure. In Perchlorsäure ist das Standardpotential $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ höher, die Erniedrigung kommt durch Komplexbildung mit den Sulfationen zustande.

Da $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ das positivere Standardpotential besitzt wirkt es oxidierend auf die Fe^{2+} -Ionen.

Der Farbunterschied zwischen Ce^{4+} (schwach gelb) und Ce^{3+} (farblos) ist nur sehr gering, weshalb er nicht zur Endpunktsindikation der Titration verwendet werden kann. Statt dessen wird ein Redoxindikator eingesetzt, der eine Farbänderung in den in Frage kommenden Potentialbereichen aufweist. Zusätzlich muss sein

Umschlagspotential in den Bereich des Äquivalenzpotentials der betreffenden Redox Titration fallen. Für die cerimetrische Eisenbestimmung ist Ferroin gut geeignet. Oxidiertes Ferroin zeigt eine schwachblaue Farbe, Reduziertes ist rot. Die Farbänderung tritt ungefähr im Bereich zwischen 1,088V und 1,206V auf. Der Äquivalenzpunkt der Titration liegt bei 1,1035V.



oxidiertes Ferroin (schwachblau)

reduziertes Ferroin (rot)

Der Äquivalenzpunkt der Redox titration $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$ liegt bei 1,1035V und ist der Mittelwert der beiden Standardpotentiale. Am Äquivalenzpunkt gilt $c(Ce^{3+}) = c(Fe^{3+})$ und $c(Ce^{4+}) = c(Fe^{2+})$. Man kann die Nernstschen Gleichungen für die Reaktionen $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ $Ce^{4+} + e^- \leftrightarrow Ce^{3+}$ aufstellen.

$$E = 0,767 - 0,05916 \log \frac{c(Fe^{2+})}{c(Fe^{3+})}$$

$$E = 1,44 - 0,05916 \log \frac{c(Ce^{3+})}{c(Ce^{4+})}$$

Um jetzt den Äquivalenzpunkt berechnen zu können müssen die beiden Gleichungen addiert werden. Keine ermöglicht alleine die Bestimmung, da die Konzentrationen nicht genau bekannt sind. Die Addition ergibt:

$$2E = 2,207 - 0,05916 \log \frac{c(Fe^{2+}) \cdot c(Ce^{3+})}{c(Fe^{3+}) \cdot c(Ce^{4+})}$$

Da gilt $c(Ce^{3+}) = c(Fe^{3+})$ und $c(Ce^{4+}) = c(Fe^{2+})$ wird der Wert im Logarithmus 1 und der Logarithmus somit Null. Daraus folgt, $2E = 2,207$ und $E = 1,1035$.

Vor dem Äquivalenzpunkt wird die Spannung des Systems hauptsächlich durch die Teilreaktion $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ $E^0 = 0,767V$ bestimmt. Nach dem Äquivalenzpunkt durch $Ce^{4+} + e^- \leftrightarrow Ce^{3+}$ $E^0 = 1,44V$.

Messwerte und Ergebnis:

$$V_1 = 6,05ml \quad V_2 = 6,15ml \quad V_3 = 6,05ml \quad V_4 = 6,15ml$$

$$\text{Mittelwert: } \bar{V} = 6,1ml$$

$$M(Fe) = 55,85g/mol \quad c(Ce(SO_4)_2) = 0,1mol/l$$

$$m(Fe) = c(Ce(SO_4)_2) \cdot V(Ce(SO_4)_2) \cdot M(Fe) \cdot 10 = 0,1mol/l \cdot 6,1 \cdot 10^3 l \cdot 55,85g/mol \cdot 10 = 0,0340685g$$

$$m(Fe) = 340,685mg$$

Fehlerbetrachtung:

Das ermittelte Ergebnis stimmt mit dem wahren Wert bis auf die erste Kommastelle überein, womit eine Fehlerbetrachtung weitgehend entfällt. Die etwas schwankenden Werte der Volumina lassen sich durch die relativ schlechte Ablesbarkeit der Bürette (Meniskus bei der Cerlösung kaum erkennbar) erklären.

Entsorgung:

Das überschüssige abfiltrierte Zink kommt mit Filterpapier in den Sammelbehälter für feste Schwermetallrückstände. Die aus titrierten Eisen- und Cerhaltigen Lösungen können dem Abwassernetz zugeführt werden.