

Chemisches Praktikum: Energietechnik

Komplex: Redox- und Fällungstitration

1 Aufgabenstellung

In diesem Praktikumskomplex werden zwei weitere volumetrische Methoden vorgestellt:

die **Redox**titration (am Beispiel der **Manganometrie**) und

die **Fällung**titration (am Beispiel der **Argentometrie**).

Maßanalytische Verfahren, denen Redoxreaktionen zugrunde liegen, bezeichnet man als **Redox**titrationen. Oxidationsmittel werden durch Titration mit Reduktionsmitteln bestimmt, Reduktionsmittel durch Umsetzung mit Oxidationsmitteln. Ähnlich wie bei der Säure-Base-Titration müssen sich für die Redoxtitrationen stabile Maßlösungen herstellen lassen. Der Äquivalenzpunkt der Titration kann durch Eigenindikation (Manganometrie!) oder durch sogenannte Redoxindikatoren genau festgestellt werden.

Auch die Ausfällung schwerlöslicher Verbindungen kann zur quantitativen Ermittlung des Gehalts einer Lösung an einer bestimmten Ionensorte ausgenutzt werden (**Fällung**titration). Dabei wird die Menge an Reagenzlösung, die zur **quantitativen** Ausfällung des Niederschlags erforderlich ist, volumetrisch bestimmt. Die wichtigsten Fällungstitrationen beruhen auf der Bildung schwerlöslicher Silbersalze (Argentometrie).

Beide Methoden werden in der Wasseranalytik zur summarischen Bestimmung des Gehalts an organischen Verunreinigungen bzw. des Chloridgehalts von Trink- und Brauchwässern eingesetzt.

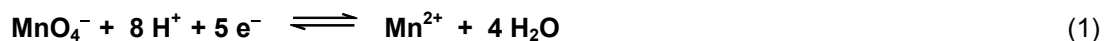
1a) Manganometrische Titration von Oxalationen

1b) Argentometrische Titration von Chloridionen nach Mohr

1c) Bestimmung des Chloridgehalts von Trinkwasser (argentometrische Titration nach Mohr)

2 Theoretische Grundlagen

Das Permanganation MnO_4^- ist mit einem Redoxpotential von $E^\circ (\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1,51 \text{ V}$ in saurer Lösung ein starkes Oxidationsmittel und damit für die Bestimmung von Reduktionsmitteln sehr gut geeignet. Es wird gemäß Gl.(1) zum Mangan(II)-Ion (**schwach-rosa**) reduziert.



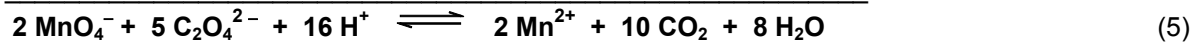
Da das Permanganation eine tief violette Farbe besitzt und bei seiner Reduktion zum Mangan(II)-Ion seine Farbe verliert (evtl. schwach rosa!), stellt die Manganometrie ein Musterbeispiel für eine Endpunktserkennung ohne Indikatorzusatz dar (**Eigenindikation!**).

Der Abbau des MnO_4^- verläuft über einige Zwischenstufen mit z.T. erheblichen Aktivierungsenergien, so dass die Reduktion des Permanganats mitunter kinetisch gehemmt ist. Eine Reaktionshemmung zeigt sich z.B. bei der Titration von Oxalat bzw. Oxalsäure mit Kaliumpermanganat. Die Reaktion setzt erst in der Wärme ein und verläuft nur dann mit ausreichender Geschwindigkeit, wenn das im Resultat der Umsetzung gebildete und als Katalysator wirkende Mn^{2+} in genügender Menge vorhanden ist (**Autokatalyse**).

Der reduktive Zerfall des Oxalations erfolgt analog Gl.(2), dabei werden zwei Elektronen abgegeben:



Nach Ausgleich der Elektronenbilanz (Anzahl der aufgenommenen Elektronen = Anzahl der abgegebenen Elektronen) ergibt sich:



Damit werden pro Formeleinheit MnO_4^- 5 *Elektronen* aufgenommen (s.Gl.1) und pro Formeleinheit Oxalat 2 *Elektronen* abgegeben (Gl.2). Mit der Verwendung von Normallösungen wird eine Gleichwertigkeit bei gleicher Äquivalentkonzentration (Normalität) erreicht.

Für die manganometrische Titration in saurer Lösung besitzt KMnO_4 eine wirksame Wertigkeit (= Anzahl der ausgetauschten Elektronen) von $z = 5$; für das Oxalat ergibt sich $z = 2$.

Damit gilt:

- 1 ml 0,1 normale Permanganatlösung entspricht 1 ml 0,1 normaler Oxalatlösung bzw.
- 1 ml 0,02 molare Permanganatlösung entspricht 1 ml 0,05 molarer Oxalatlösung.

Die **Argentometrie** als wichtigste Bestimmungsmethode in der Gruppe der **Fällungstitrationsen** ermöglicht die maßanalytische Bestimmung der Halogenide Cl^- , Br^- , I^- sowie der Rhodanid-Ionen SCN^- .

Von grundsätzlicher Bedeutung bei der Fällungsanalyse ist das Löslichkeitsprodukt K_L . Es spielt bei dieser Bestimmungsmethode eine analoge Rolle wie das Ionenprodukt des Wassers in der Neutralisationsanalyse. Die sehr kleinen Löslichkeitsprodukte der Silbersalze (z.B. $K_L(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$) ermöglichen eine nahezu quantitative Bestimmung der entsprechenden Anionen.

Wie bei anderen Titrationsverfahren tritt auch bei der Fällungstimation am Äquivalenzpunkt ein Konzentrationssprung auf, der mittels geeigneter Indikatoren erkannt werden kann.

Als Beispiel sei die Chloridbestimmung durch Fällung mit Silberionen (*nach Mohr*) dargestellt:



Durch die Ausfällung von AgCl tritt in der Lösung eine ständige Abnahme der Chloridionenkonzentration ein, die sich aus dem Löslichkeitsprodukt $K_L(\text{AgCl})$ berechnen lässt. Die visuelle Endpunktbestimmung bei der argentometrischen Titration von Chloridionen nach Mohr wird durch Zusatz einer Kaliumchromatlösung erreicht. Im Äquivalenzpunkt fällt rotbraunes Silberchromat aus (Löslichkeit ist ca. 10mal höher als die des Silberchlorids), das den Silberhalogenidniederschlag deutlich braun färbt. Auf Grund dieses Löslichkeitsunterschiedes fällt das Silberchromat damit erst aus, wenn die Konzentration des Chlorids unter die analytische Nachweisgrenze dieser Methode ($c(\text{Cl}^-) \leq 7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$) abgesunken ist.



Silberchromat ist in Säuren löslich. Deshalb muss die Lösung möglichst neutral sein, da es ansonsten zur Dichromatbildung kommt. Da im basischen Bereich die Gefahr der Mitfällung von Ag_2CO_3 bzw. Ag_2O besteht, sollte der pH-Wert mittels Unitest-Papier kontrolliert werden.

3 Hinweise zur Versuchsdurchführung

3.1 Manganometrische Bestimmung von Oxalat

Die Verfahrensweise entspricht generell der im Praktikumskomplex "Säure-Base-Titration" unter Punkt 3.1.1a und b beschriebenen.

a) Übung

Vorlegen von 10 ml 0,1 N Natriumoxalatlösung in einem 200 ml Weithalserlenmeyerkolben; anschließend 10 ml 1molare Schwefelsäure zugeben und mit dest. Wasser auf ca. 100ml verdünnen. Nach Erwärmen auf 80° C erfolgt die Titration mit 0,1 N Kaliumpermanganat-Maßlösung unter *ständigem Umschütteln (Hot hand benutzen!)*. Gegen Ende der Titration wird die Maßlösung nur noch tropfenweise zugegeben. Sobald 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung eine bleibende Rosafärbung hervorruft, ist die Titration beendet. Die Färbung soll etwa 30 s bestehen bleiben.

Die Titration ist 2 mal zu wiederholen!

Beachte: Anfangs verläuft der Verbrauch an Permanganat sehr langsam, er wird dann aber durch die katalytische Wirkung des gebildeten Mn^{2+} immer schneller. Das bedeutet, dass zu Beginn der Titration nur geringe Volumina an $KMnO_4$ -Lösung (2-3 Tropfen) zugegeben werden dürfen. Bei Zugabe größerer Volumina kann es zur Braunsteinbildung (MnO_2) kommen (Lösung färbt sich braun!).

Unter den gegebenen Bedingungen muss das verbrauchte Volumen an Maßlösung ($KMnO_4$) am Äquivalenzpunkt exakt dem Volumen an vorgelegter Natriumoxalatlösung entsprechen!

b) Analyse

Für die analytische Bestimmung des Oxalatgehalts einer Lösung wird der ausgegebene Maßkolben bis zur Eichmarke (100 ml) mit dest. Wasser aufgefüllt und kräftig geschüttelt. Mittels Pipette jeweils 10 ml in einem Erlenmeyerkolben vorlegen und wie unter a) beschrieben titrieren. Mindestens 3 Titrations durchföhren und Mittelwert bilden.

c) Auswertung:

1 ml 0,1 N MnO_4^- entspricht 4,4011 mg Oxalat bzw. 6,7002 mg Natriumoxalat.

3.2 Argentometrische Bestimmung von Chlorid

a) Übung

Vorlegen von 10 ml 0,1 N Natriumchloridlösung und Verdünnen mit dest. Wasser auf ca. 100 ml. Nach Zugabe von 2 ml Kaliumchromatlösung mit 0,1 N $AgNO_3$ -Maßlösung unter ständigem Schütteln titrieren, bis der $AgCl$ -Niederschlag eine eben erkennbare, bleibende Verfärbung nach Rotbraun zeigt. Man erkennt den Umschlag am besten, wenn man eine bereits austitrierte Lösung zum Vergleich bereitstellt.

b) Analyse

Bestimmung des Chloridgehalts einer Analysenprobe (Maßkolben), Durchführung analog Punkt 3.2 a). Mindestens 3 Titrations durchföhren und Mittelwert bilden.

c) Auswertung:

1 ml 0,1 N $AgNO_3$ -Lösung entspricht 3,545 mg Cl^- .

3.3 Bestimmung des Chloridgehalts einer Trinkwasserprobe mit 0,1 N Silbernitratlösung nach Mohr

Durch den vergleichsweise geringen Gehalt an Chlorid im Trinkwasser muss die oben beschriebene Methode wie folgt abgewandelt werden:

Analyse:

100 ml Trinkwasser werden mit einer Pipette in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt. Nach Zugabe von 1 ml Kaliumchromatlösung wird mit 0,1 N AgNO₃-Maßlösung bis zur gelblich-braunen Färbung titriert.

Beachten Sie bei der Berechnung des Chloridgehalts (Angabe in mg/!) das von Ihnen eingesetzte Volumen an Trinkwasser! Wiederholen Sie die Wasseranalyse 2-3 mal!

Wasserproben (ca. 0,5l) können von den Studenten mitgebracht und bestimmt werden!

4 Kontrollfragen

- 4.1** Erklären Sie die Begriffe Oxidation und Reduktion sowie Oxidations- und Reduktionsmittel! Kennzeichnen Sie am Beispiel der Umsetzung von Permanganationen mit Oxalationen in saurer Lösung den Oxidations- bzw. Reduktionsschritt sowie das Oxidations- und Reduktionsmittel!
- 4.2** Zur manganometrischen Bestimmung von Oxalat werden in 500 ml Wasser 7,9 g Kaliumpermanganat gelöst. Berechnen Sie Molarität und Normalität der entstehenden Lösung!
- 4.3** Welche der drei Ionen: Mg²⁺, Fe²⁺, Cl⁻ würden unter Standardbedingungen ebenfalls von Permanganationen oxidiert? Begründen Sie Ihre Antwort mit Hilfe der Standardelektrodenpotentiale! Formulieren Sie die möglichen Reaktionsgleichungen!
- 4.4** Besteht die Möglichkeit, mit elementarem Brom (Br₂) elementares Iod (I₂) aus einer KI-Lösung zu erzeugen? Beachten Sie die Standardpotentiale und formulieren Sie die entsprechende Redox-Gleichung!
- 4.5** Berechnen Sie mit der Nernstschen Gleichung die EMK, die elektromotorische Kraft E (in V), einer Ag/Ag⁺-Konzentrationskette, wenn deren Ag⁺-Konzentrationen 0,5 und 0,25 mol/l betragen (T = 27 °C)! Weisen Sie nach, dass die EMK in der Einheit Volt erhalten wird!
- 4.6** Formulieren Sie die Fällungsreaktion von Chloridionen mit Silbernitratlösung und die anschließende Auflösung des Niederschlags mit verdünnter Ammoniaklösung! (Anwendung beim Säubern der Erlenmeyerkolben, an deren Wänden sich Silberchlorid angelagert hat)

5 Arbeitsschutz im chemischen Praktikum

Für die in diesem Versuchskomplex durchzuführenden Laborarbeiten, insbesondere den **Umgang mit Gefahrstoffen**, gelten die folgenden, in der Arbeitsschutzunterweisung erläuterten, *Betriebsanweisungen (BA) nach §20 Gefahrstoffverordnung*:

1. Arbeitsplatzbezogene BA (Allgemeine Laborordnung des Praktikumlabor)
2. Stoffbezogene BA für die laut Praktikumsvorschrift verwendeten Stoffe und Zubereitungen

Die Betriebsanweisungen sind Bestandteil der Versuchsvorschrift und hängen im Labor aus!

Erste Hilfe bei Unfällen wird durch das Lehrpersonal organisiert.

Ersthelfer: Frau Dipl-Chem. U. Greif

Literatur:

- G.Jander, E.Blasius; Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, S.Hirzel Verlag, Stuttgart 1995.
- H.-G. Henning, W. Jugelt, G. Sauer; Praktische Chemie, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1991.
- D.Flottmann, D.Forst, H.Roßwag; Chemie für Ingenieure, Springer Verlag 2003.
- R.Pfestorf, H.Kadner; Chemie – ein Lehrbuch für Fachhochschulen, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main 2000.