

Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig Fakultät Informatik, Mathematik und Naturwissenschaften	Chemisches Praktikum Energie- und Umwelttechnik
P 3 Redoxtitration und Permanganat-Index	05/2017

1 Aufgabenstellung

In diesem Praktikumskomplex lernen Sie am Beispiel der *Manganometrie* eine Redoxtitration kennen. Da das Redoxpotential des Redox-Paares $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ sehr hoch ist, lassen sich viele Reduktionsmittel durch Permanganationen quantitativ oxidieren bzw. manganometrisch bestimmen.

Bei der Analyse reiner oder gering belasteter Wässer wird die Oxidierbarkeit aller organischen Begleitstoffe anhand des Verbrauchs an KMnO_4 ermittelt. Der daraus ableitbare Summenparameter heißt Permanganat-Index.

1.1 Redoxtitration

Bestimmen Sie die Masse an Oxalat ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) in Milligramm in 100 mL einer wässrigen Natriumoxalatlösung durch Titration mit einer Kaliumpermanganat-Maßlösung (KMnO_4) der Stoffmengenkonzentration 0,02 mol/L! Berechnen Sie ebenfalls die Konzentration der Lösung an Natriumoxalat in g/L!

1.2 Bestimmung des Permanganat-Index eines Wassers

Titrieren Sie eine Wasserprobe mit 0,002 mol/L Kaliumpermanganat-Maßlösung und berechnen Sie den Permanganat-Verbrauch in mg KMnO_4 bezogen auf einen Liter der Wasserprobe (mg KMnO_4 /L Wasser). Berechnen Sie daraus den Permanganat-Index in mg O_2 /L Wasser. Schätzen Sie ein, welche Wasserart vorliegt und bewerten Sie ebenfalls die Möglichkeit der Verwendung des Wassers als Trink- oder Kühlwasser (Tabelle 2). Beurteilen Sie darüber hinaus die allgemeine Wasserqualität des untersuchten natürlichen Wassers (Tabelle 3).

1.3 Berechnung des chemischen Sauerstoffbedarfs

Leiten Sie in Analogie zum Permanganat-Index aus den Gleichungen (12) und (14) eine Formel zur Berechnung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) aus dem Kaliumdichromat-Verbrauch in mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /Liter Wasser ab (s. 2.2).

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Manganometrie

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 Redox-titrationen stabile Maßlösungen herstellen lassen. Der Äquivalenzpunkt der Titration kann durch Eigenindikation (Manganometrie) oder durch sogenannte Redoxindikatoren genau festgestellt werden.

Das Permanganation MnO_4^- ist mit einem Redoxpotential von $E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1,51 \text{ V}$ in saurer Lösung ein starkes Oxidationsmittel und damit für die Bestimmung von Reduktionsmitteln sehr gut geeignet. Es wird gemäß Gleichung (1) zum Mangan(II)-Ion (*schwach-rosa*) reduziert.



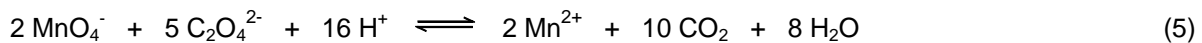
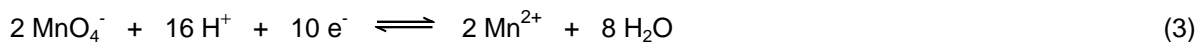
Da das Permanganation eine tief violette Farbe besitzt und bei seiner Reduktion zum Mangan(II)-Ion die wässrige Lösung ihre Farbe weitgehend verliert, stellt die Manganometrie ein Musterbeispiel für eine Endpunktserkennung ohne Indikatorzusatz dar (Eigenindikation).

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 oxidative Zerfall des Oxalations zu Kohlendioxid erfolgt analog Gleichung (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. Gleichung 1) und pro Formeleinheit Oxalat 2 Elektronen abgegeben (s. Gleichung 2). Von einer Äquivalenz der Stoffe spricht man dabei immer dann, wenn die an der Reaktion beteiligten Stoffe restlos miteinander reagieren, ihre Stoffmengen also im Bezug auf die jeweilige Reaktionsgleichung zueinander gleichwertig sind. 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.

Mit der Verwendung von Normallösungen wird eine volumetrische Gleichwertigkeit bei gleicher Äquivalenzkonzentration c_n (Normalität) erreicht. Allgemein kann für die Äquivalenzkonzentration geschrieben werden:

$$c_n = c \cdot z \quad (6)$$

Die Stöchiometrie der Umsetzung geht aus Gleichung (5) hervor. Für den Stoffumsatz einer chemischen Reaktion (A - Titrator, B - zu bestimmender Stoff bzw. Titrand)



gilt allgemein:

$$n_A / n_B = a / b \text{ bzw.} \quad (8)$$

$$n_B = b/a \cdot n_A \quad (9)$$

Zur Berechnung der gesuchten Größen in Aufgabe 1.1 können wie im Praktikumskomplex P 2 wieder folgende, aus Gleichung (9) mit $c = n / V$, $M = m / n$ und $c_m = m / V$, abgeleitete Beziehungen verwendet werden:

$$m_{\text{Ox}} = 5/2 \cdot M_{\text{Ox}} \cdot c_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-} = f_1 \cdot V_{\text{MnO}_4^-} \quad (10)$$

$$c_{\text{mNa2ox}} = 5/2 \cdot M_{\text{Na2ox}} \cdot c_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-} / V_{\text{Na2ox}} = f_2 \cdot V_{\text{MnO}_4^-} / V_{\text{Na2ox}} \quad (11)$$

m_{Ox} = Masse des gelösten Oxalats ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Anion) in g (mg)

M_{Ox} = molare Masse des Oxalat-Anions in g/mol

$c_{\text{MnO}_4^-}$ = Konzentration der KMnO_4 -Lösung in mol/L

$V_{\text{MnO}_4^-}$ = verbrauchtes Volumen an KMnO_4 -Lösung in L (mL)

c_{mNa2ox} = Massenkonzentration des gelösten Natriumoxalats in g/L

M_{Na2ox} = molare Masse von Natriumoxalat in g/mol

V_{Na2ox} = Volumen der vorgelegten Natriumoxalat-Lösung in L (mL)

f_1, f_2 = stöchiometrischer Faktor in g/L (mg/mL)

2.2 Permanganat-Index

Der Permanganat-Index (PMI, auch: Oxidierbarkeit Mn VII-II) ist die älteste Routinemethode zur Bestimmung organischer Begleitstoffe in natürlichem Grund- und Oberflächenwasser, wobei ebenfalls Anteile oxidierbarer anorganischer Stoffe wie Fe^{2+} , NO_2^- oder HS^- mit erfasst werden. Er wird aber auch für die Untersuchung von technischen Wässern wie Trink-, Kühl- oder Schwimmbadwasser angewendet. Grundsätzlich werden auf diese Art und Weise reine Wässer bzw. Wässer mit geringen Belastungen an organischen Begleitstoffen charakterisiert. Aufgrund der unterschiedlichen Oxidierbarkeit der organischen Wasserinhaltsstoffe ist die Menge an verbrauchtem KMnO_4 immer von der Zusammensetzung der Probe abhängig (vergl. Tabelle 1). Deshalb ist der Permanganat-Index stets im Zusammenhang mit weiteren Summenparametern (z. B. DOC) zu bewerten.

Tabelle 1: Oxidierbarkeit von organischen Wasserinhaltsstoffen [6.2]

Oxidierbarkeit	Organische Begleitstoffe
gut oxidierbar	Huminstoffe, Kohlenhydrate, Phenole, Sulfitablaugen
schlecht oxidierbar	Eiweiße
nicht oxidierbar	Tenside, Alkan- und Fettsäuren, aliphatische Alkohole und Ketone

Der Permanganat-Index wird aus der Masse an KMnO_4 in Milligramm, die zur Oxidation der in 1 L Wasser enthaltenen organischen Inhaltsstoffe erforderlich ist (Permanganat-Verbrauch), berechnet und in Form der äquivalenten Masse an Sauerstoff angegeben. Entsprechend Gleichung (1) werden vom Oxidationsmittel Kaliumpermanganat (KMnO_4) 5 Elektronen aufgenommen. Für die theoretische Oxidation mit Sauerstoff kann Gleichung (12) zu Grunde gelegt werden:



Daraus geht hervor, dass vom Oxidationsmittel Sauerstoff nur 4 Elektronen aufgenommen werden. Der Permanganat-Index wird jetzt auf der Grundlage der identischen Elektronenbilanz berechnet, wobei 20 Elektronen von 4 KMnO_4 -Formeleinheiten bzw. 5 O_2 -Molekülen aufgenommen werden. Aus dem Masseverhältnis zwischen Kaliumpermanganat und Sauerstoff von 3,951 zu 1 (4 mol · 158,038 g/mol = 632,15 g KMnO_4 zu 5 mol · 32,00 g/mol = 160,00 g O_2) folgt:

$$\text{Permanganat-Index} = \frac{\text{Permanganat-Verbrauch}}{3,951} \quad (13)$$

Auf der Grundlage des Permanganat-Index (wie auch des chemischen und biologischen Sauerstoffbedarfs, s. 2.3) einer Wasserprobe ist die eingeschränkte Zuordnung der Wasserart bzw. die allgemeine Bewertung der Wasserqualität möglich (s. Tabellen 2 und 3).

Tabelle 2: Wasserart, Kaliumpermanganat-Verbrauch und Kaliumpermanganat-Index [6.2, 6.3]

Wasserart	mg KMnO ₄ /L Wasser	mg O ₂ /L Wasser
Urgesteinwässer (sehr reine Quell- und Grundwässer)	1 - 5	0,25 - 1,3
Reine Quell- und Grundwässer	3 - 8 (max.12)	0,8 - 2,0 (3,0)
Oligotrophe (nährstoffarme) Seen	2 - 10	0,5 - 2,5
reine Oberflächenwässer	8 - 12	2,0 - 3,0
Talsperren im Gebirge	10 - 30	2,5 - 7,6
mäßig verunreinigte Flüsse	20 - 35	5,1 - 8,9
Verschmutzte Gewässer	20 - 150	5,1 - 38,0
Moorwasser	80 - 350	20,2 - 88,6
Schwimmbadwasser (mit Trinkwasserqualität)	3 ¹⁾	0,8
Trinkwasser (Schweiz), Erfahrungswert (Ursache?)	<3 (>6)	<0,8 (>1,5)
Trinkwasser (Deutschland), Grenzwert	19,8 (>12 bedenklich)	5 ²⁾ (>3,0)
Kühlwasser	<25 / <40 ³⁾	<6,3 / <10,1
Zellstoffabwässer	ca. 30 000	ca. 7600

¹⁾über dem Wert des Füllwassers (DIN 19643-1) ²⁾nach TrinkwV 2001 ³⁾wasserführende Teile aus CuAl/V4A (Rili VGB-R 455 P)

Wie Tabelle 2 zu entnehmen ist, kann die Masse an KMnO₄, die zur Oxidation der organischen Inhaltsstoffe in 1 L Wasser verbraucht wird, in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung und Konzentration stark schwanken. Bei chemisch gleichartiger Verschmutzung mit gut oxidierbaren Begleitstoffen kann folgende Einteilung mit ansteigendem Kaliumpermanganat-Verbrauch herangezogen werden:

Tabelle 3: Bewertung der Wasserqualität bei gleichartiger Verschmutzung [6.4]

Beurteilung	mg KMnO ₄ /L Wasser	mg O ₂ /L Wasser
sehr sauber	0 - 10	0 - 2,5
fast sauber	10 - 20	2,5 - 5,1
leicht bis mäßig verschmutzt	20 - 35	5,1 - 8,9
stark verschmutzt	35 - 60	8,9 - 15,2
sehr stark verschmutzt	60 - 100	15,2 - 25,3
abwasserähnlich	100 - 250	25,3 - 63,3
ungeklärtes Abwasser	250 - 1000	63,3 - 253

2.3 Chemischer Sauerstoffbedarf

Für die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB, auch: Oxidierbarkeit Cr VI-III) wird anstelle von Kaliumpermanganat Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ verwendet, welches für viele organische Stoffe ein stärkeres Oxidationsmittel darstellt. Der chemische Sauerstoffbedarf wird wie der Permanganat-Index, ebenfalls in mg O_2/L Wasser angegeben.



Er ist als Summenparameter für viele Wässer von größerer Bedeutung als der Permanganat-Index und wird häufig gemeinsam mit dem biologischen Sauerstoffbedarf (BSB_5) bestimmt. Abwässer werden aufgrund des hohen Gehaltes an organischen Stoffen ausschließlich mit den letzteren beiden Verfahren charakterisiert. Aus dem BSB_5/CSB -Verhältnis können Aussagen zur biochemischen Abbaubarkeit von Abwässern in Kläranlagen abgeleitet werden.

3 Hinweise zur Versuchsdurchführung

3.1 Manganometrische Bestimmung von Oxalat

Die Verfahrensweise entspricht prinzipiell der im Praktikumskomplex P 2 "Säure-Base-Titration" unter Abschnitt 3.1 beschriebenen.

Für die analytische Bestimmung des Oxalatgehalts einer Lösung wird der ausgegebene Maßkolben zunächst genau bis zur Eichmarke (100 mL) mit deionisiertem Wasser aufgefüllt und kräftig geschüttelt. Mit einer Pipette werden danach dem Maßkolben jeweils 10 mL-Proben entnommen, in einem 200 mL Weithalslerlenmeyerkolben vorgelegt und mit 10 mL 1 mol/L Schwefelsäure versetzt. Danach ist die Lösung mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von ca. 100 mL aufzufüllen und auf 80 °C zu erwärmen. Jetzt erfolgt die Titration mit 0,02 mol/L Kaliumpermanganat-Maßlösung unter *ständigem Umschütteln* ("Hot hand" benutzen). Sobald 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung eine bleibende Rosafärbung hervorruft, ist die Titration beendet. Die Färbung soll etwa 30 s bestehen bleiben. Es sind mindestens 3 Titrations durchzuführen und der Mittelwert des verbrauchten Volumens $V_{MnO_4^-}$ zu bilden!

Hinweis: Anfangs verläuft der Verbrauch an Permanganat sehr langsam, er wird dann aber durch die katalytische Wirkung des gebildeten Mn^{2+} immer schneller. Prinzipiell sollten bei der Titration schrittweise nur geringe Volumina an $KMnO_4$ -Lösung zugegeben werden (tropfenweise Titration), wobei stets eine Entfärbung der Lösung erfolgen muss. Bei Zugabe größerer Volumina kann es zur Braunsteinbildung (MnO_2) kommen (Lösung färbt sich braun).

Als Grundlage für die Berechnung des Gehalts der Untersuchungslösung dient der Mittelwert des für die durchgeführten Titrations verbrauchten Volumens $V_{MnO_4^-}$ an Permanganat. Die Abweichung der Einzelwerte untereinander sollte 0,3 mL (besser 0,2 mL) nicht überschreiten. Gegebenenfalls sind weitere Bestimmungen durchzuführen und einzelne Werte zu streichen. (Der Fehler einer volumetrischen Analyse liegt bei sorgfältiger Durchführung unter $\pm 1\%$.)

Die Berechnung des Gehalts der Untersuchungslösung erfolgt nach Gleichung 10 (Masse) bzw. 11 (Massenkonzentration). Beachten Sie, dass der anzugebende Gehalt der Lösung zehn mal so groß wie der berechnete ist, da Sie für jede Bestimmung nur 10 mL der Untersuchungslösung verwendet haben!

3.2 Bestimmung des Permanganat-Index eines Wassers

Mit einer Pipette werden der bereit gestellten Wasserprobe einmalig 100 mL entnommen und mit 10 mL 1 mol/L Schwefelsäure versetzt. Anschließend wird die Probe ohne weitere Zugabe von deionisiertem Wasser auf 80 °C erwärmt und wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, aber diesmal mit 0,002 mol/L Maßlösung, sorgfältig titriert. Die Berechnung des Permanganat-Index erfolgt aus dem Permanganat-Verbrauch in mg (s. 2.2) nach Gleichung (13). Die Zuordnung der möglichen Wasserart(en) und die technische Anwendbarkeit des Wassers (Trink- und/oder Kühlwasser) erfolgt nach Tabelle 2. Beurteilen Sie darüber hinaus die allgemeine Wasser-qualität des untersuchten natürlichen Wassers nach Tabelle 3.

Anmerkung: Nutzen Sie zur zweifelsfreien Wahrnehmung der blassrosa Färbung am Äquivalenzpunkt der Titration eine Sichthilfe aus Fließpapier. (Die Bestimmung des Permanganat-Index wird von Prüflaboratorien nach der Norm DIN EN ISO 8467:1995-05 nach einem etwas komplizierteren Verfahren durchgeführt, wobei das Prinzip der Rücktitration angewendet wird.)

4 Kontrollfragen

- 4.1 Erklären Sie die Begriffe Oxidation und Reduktion sowie Oxidations- und Reduktionsmittel! Kennzeichnen Sie am Beispiel der Umsetzung von Permanganat-Ionen mit Oxalat-Ionen in saurer Lösung den Oxidations- bzw. Reduktionsschritt sowie das Oxidations- und Reduktionsmittel!
- 4.2 Zur manganometrischen Bestimmung von Oxalat werden 7,9 g Kaliumpermanganat in einen Maßkolben gegeben und mit Wasser auf 500 mL aufgefüllt. Berechnen Sie die Massenkonzentration c_m , die Stoffmengenkonzentration c (Molarität) und die Äquivalenzkonzentration c_n (Normalität) der entstehenden Lösung!
- 4.3 Welche der drei Ionen: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cl^- würden unter Standardbedingungen ebenfalls von Permanganationen oxidiert? Begründen Sie Ihre Antwort mit Hilfe der Standardelektrodenpotenziale! Formulieren Sie die möglichen Reaktionsgleichungen!
- 4.4 Formulieren Sie die vollständige Reaktionsgleichung für die Oxidation von Ethanol mit Dichromat ($Cr_2O_7^{2-}$) in saurer Lösung zu Essigsäure in verkürzter Ionenschreibweise!

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.

Ersthelferin ist Frau Dipl.-Chem. U. Greif.

6 Literatur

- 6.1 G. Jander, E. Blasius; Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, S.Hirzel Verlag, Stuttgart, 1995
- 6.2 O. Klee, Wasser untersuchen: einfache Analysenmethoden und Beurteilungskriterien, 2. überarb. Aufl., Quelle und Meyer, Heidelberg, Wiesbaden, 1993
- 6.3 L. A. Hütter, Wasser und Wasseruntersuchung, 6. erw. und aktual. Aufl., Otto Salle Verlag + Verlag Sauerländer, Frankfurt Main, 1994
- 6.4 F. Kappenberg, Chemische Wasseranalysen in der Schule, Münster, 1980