

## Manganometrische Titration von Eisen(II)-Ionen

### Versuchsziele

- Eine Titration kennenlernen, die nicht auf einer Neutralisationsreaktion beruht.
- Potentiometrie als analytisches Messverfahren kennenlernen.
- Verfolgung der Potentialänderung in Abhängigkeit der Zugabe einer Reagenzlösung.
- Bestimmung der Eisen(II)-Konzentration durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung.
- Manganometrie als Untertyp der Potentiometrie einordnen.

### Grundlagen

Die Titration allgemein ist ein Verfahren der quantitativen Analyse. Dabei wird die Konzentration eines Stoffes in Lösung durch Zugabe einer Maßlösung bestimmt. Die Maßlösung hat eine bekannte Konzentration und geht eine spezifische Reaktion mit dem zu untersuchenden Stoff ein. Titrations beruhen auf verschiedenen Reaktionen. Es gibt Säure-Base-Titration, komplexometrische Titration, Redox Titration oder Fällungstitration. Auch bei der potentiometrischen Titration handelt es sich um ein Verfahren der Titration. Die manganometrische Titration in diesem Versuch ist ein Untertyp der potentiometrischen Titration.

Die Potentiometrie gehört zu den elektroanalytischen Verfahren der quantitativen analytischen Chemie. Bei diesem Verfahren wird die Konzentrationsabhängigkeit des elektrischen Potentials ausgenutzt. Wie oben beschrieben, wird ein Stoff mit einer Maßlösung titriert. Dabei kommt es durch die sofortige Reaktion zu einer messbaren Potenzialänderung. Verfolgt wird die Titration mit einer Indikatorelektrode. Dies kann z.B. eine pH- oder aber eine Redox-Elektrode sein.

Am Äquivalenzpunkt der Reaktion ändert sich das Potenzial schlagartig stärker, bis es wieder in einem Plateau ausläuft. Diese starke Potenzialänderung kommt daher, dass vor dem Äquivalenzpunkt die Spannung durch die Ionen des zu analysierenden Stoffes bestimmt wird. Nach dem Äquivalenzpunkt liegen Ionen der Maßlösung im Überschuss vor und bestimmen die Spannung. Über diesen Äquivalenzpunkt lässt sich anschließend die Konzentration des zu bestimmenden Stoffes berechnen.

Auch pH-Titrations sind streng genommen potentiometrische Titrations. Durch Kalibrierung wird hier die Spannung in den pH-Wert umgerechnet.

In diesem Versuch soll Eisen(II) potentiometrisch mittels Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt werden. Die Manganometrie ist eine Redox Titration, welche ohne einen weiteren Indikator auskommt. Hierbei wird die Eigenschaft ausgenutzt, dass  $\text{MnO}_4^-$ -Ionen stark rotviolett gefärbt sind und farblos werden wenn sie zu  $\text{Mn}^{2+}$  reduziert werden. In diesem Versuch lautet die Reaktion dazu folgendermaßen:

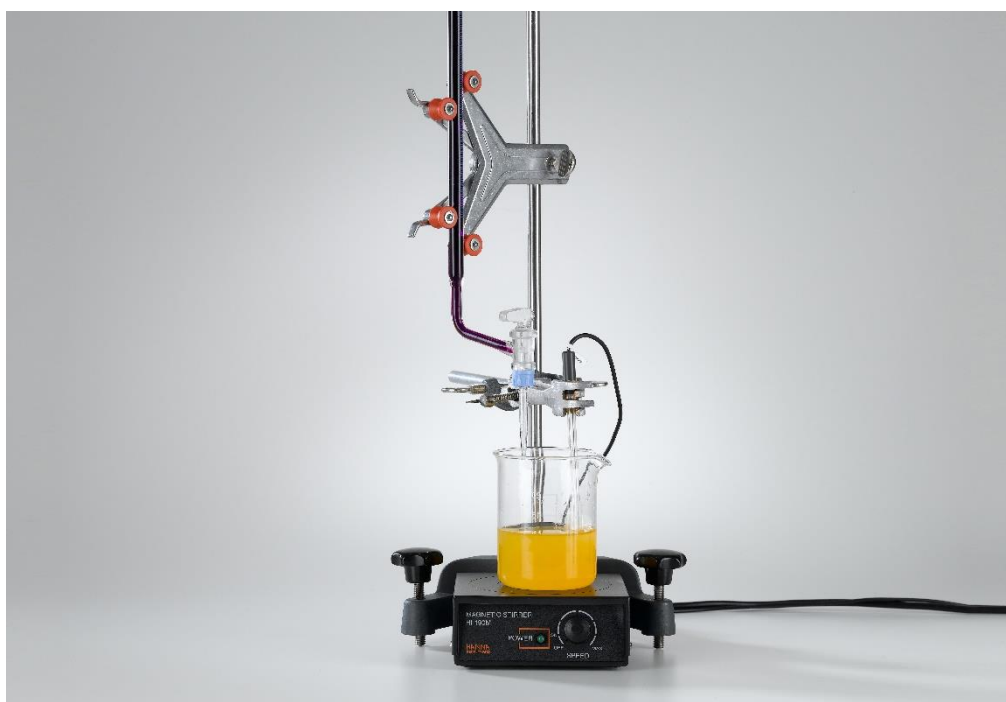
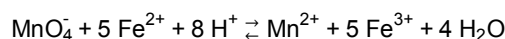







Abb. 1 Versuchsaufbau.

Bei der Reaktion kommt es zu einer messbaren Änderung der Spannung  $U$ , die verfolgt werden kann und über welche der Äquivalenzpunkt bestimmt werden kann. Die Verfolgung der Spannungsänderung ist dabei genauer als den Äquivalenzpunkt alleine über den Farbumschlag zu bestimmen.

### Gefährdungsbeurteilung

Bei Arbeiten mit Kaliumpermanganat darauf achten, dass es möglichst nicht auf Haut oder Oberflächen gelangt, da dies u unschönen braunen Flecken führt. Bei der Verwendung der Schwefelsäure auf persönliche Schutzausrüstung achten.

Kaliumpermanganat	
	<p><b>Gefahrenhinweise</b></p> <p>H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.</p> <p>H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.</p> <p>H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.</p>
	<p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P210 Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.</p>
	<p>P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.</p>
<p><b>Signalwort</b> Gefahr</p>	
Schwefelsäure, verd., ca. 2N	
	<p><b>Gefahrenhinweise</b></p> <p>H290 Kann Metalle korrodieren</p> <p>H315 Verursacht Hautreizungen.</p> <p>H319 Verursacht schwere Augenreizung.</p>
<p><b>Signalwort</b> Achtung</p>	<p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P280 Schutzhandschuhe/ Augenschutz tragen.</p> <p>P302+P352 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.</p> <p>P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p> <p>P337+P313 Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.</p>

Eisen(II)-Sulfat • 7 H <sub>2</sub> O	
	<p><b>Gefahrenhinweise</b></p> <p>H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.</p> <p>H315 Verursacht Hautreizungen.</p> <p>H319 Verursacht schwere Augenreizung.</p>
<p><b>Signalwort</b> Achtung</p>	<p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P302+P352 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.</p> <p>P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p>

### Geräte und Chemikalien

1 Pocket-CASSY 2 Bluetooth.....	524 018
1 CASSY Lab 2 .....	524 220
1 pH-Adapter S.....	524 0672
1 Redox-Einstabmesskette, BNC.....	667 416
1 Kompaktwaage 440-3N, 200 g : 0,01 g.....	667 7977
1 Magnetrührer Mini .....	607 105
1 Becherglas DURAN, 250 ml, nF.....	664 103
1 Messkolben Boro 3.3, 25 ml .....	665 791
1 Messkolben Boro 3.3, 50 ml.....	665 792
1 Stativstange 47 cm, 12 mm Ø.....	300 42
1 Stativfuß V-förmig, klein .....	300 02
1 Messpipette 10 ml.....	665 997
1 Pipettierball (Peleusball).....	666 003
1 Bürette Klarglas, 25 ml, seitlicher Hahn (PTFE).....	665 845
1 Trichter PP, 25 mm Ø.....	665 816
1 Bürettenhalter für 1 Bürette, Rollenhalterung ...	666 559
1 Doppelmuffe S.....	301 09
1 Universalklemme 0...80 mm.....	666 555
1 Eisen(II)-sulfat-7-hydrat, 100 g.....	671 9100
1 Kaliumpermanganat, 100 g.....	672 7000
1 Schwefelsäure, verd., ca. 2 N, 500 ml.....	674 7920
1 Glucose, 100 g.....	672 1100
Für eine drahtlose Messung wird zusätzlich benötigt:	
1 Akku für Pocket-CASSY 2 Bluetooth.....	524 019
1 Bluetooth-Dongle.....	524 0031

### Versuchsaufbau und -vorbereitung

#### Aufbau der Apparatur

1. Die Apparatur wie in Abb.1 zu sehen aufbauen.
2. Dazu die Stativstange im Stativfuß befestigen.
3. An der Stativstange mittels einer Doppelmuffe S und einer Universalklemme die Redox-Einstabmesskette einspannen.
4. Die Redox-Einstabmesskette über den pH-Adapter S mit dem Pocket-CASSY 2 verbinden.
5. Das Pocket-CASSY 2 Bluetooth mit einem USB-Kabel mit einem Rechner verbinden.

*Hinweis: Für eine drahtlose Messung den Akku an das Pocket-CASSY 2 anschließen und über das Bluetooth Dongle, welches in einen der USB-Ports eines PC steckt, mit dem PC verbinden.*

6. Den Bürettenhalter ebenfalls an der Stativstange anbringen und die Bürette in den Halter einsetzen.

7. Ein leeres Becherglas mit einem Magnetrührstäbchen auf dem Magnetrührer positionieren.

### Vorbereitung des Versuches

1. Für den Versuch werden zwei Lösungen angesetzt. Zum einen eine 0,1 molare Lösung von Eisen(II)-Sulfat  $\cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  und zum anderen eine 0,02 molare  $\text{KMnO}_4$ -Lösung.

*Berechnung der Einwaage für Fe(II)-Sulfat  $\cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$*

$$c(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$M(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 278 \text{ g/mol}$$

$$V(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 25 \text{ ml}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = c(\text{FeSO}_4) \cdot M(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4)$$

$$m(\text{FeSO}_4) = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 278 \text{ g/mol} \cdot 0,025 \text{ l}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = 0,70 \text{ g}$$

*Berechnung der Einwaage für  $\text{KMnO}_4$*

$$c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/l}$$

$$M(\text{KMnO}_4) = 158,03 \text{ g/mol}$$

$$V(\text{KMnO}_4) = 25 \text{ ml}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = c(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/l} \cdot 158,03 \text{ g/mol} \cdot 0,025 \text{ l}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 0,08 \text{ g}$$

2. Beide Substanzen einwiegen und in einem passenden Messkolben lösen. Dazu so viel Wasser in die Messkolben geben, bis der untere Meniskus der Wasseroberfläche mit dem Eichstrich abschließt.

3. Die Kaliumpermanganat-Lösung in der Bürette vorlegen. Dazu einen kleinen Trichter zur Hilfe nehmen. Wie bei den Messkolben so lange auffüllen, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitspiegels mit dem Strich der 25 ml Marke abschließt.

*Hinweis: Sollte zu viel der Lösung in die Bürette gelangen, den überschüssigen Rest einfach durch Öffnen der Bürette zurück in den Messkolben geben. Vor dem Befüllen der Bürette sollte getestet werden, ob der Hahn sich leichtgängig öffnen und schließen lässt. Ist dies nicht der Fall, diesen mit ein wenig Schmierfett fetten.*

4. 10 ml der  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit einer Messpipette mit Hilfe eines Peleusballes in das Becherglas pipettieren und mit einem kleinen Schluck verdünnter Schwefelsäure ansäuern.


### Durchführung

1. [Einstellungen in CASSY Lab 2 laden](#).

2. Die Redoxelektrode in das Becherglas tauchen und dieses soweit mit Wasser auffüllen, bis die Elektrode knapp unter der kleinen seitlichen Öffnung eintaucht.

*Hinweis: Darauf achten, dass das Magnetrührstäbchen nicht gegen die Redoxelektrode schlagen kann.*

3. Den Magnetrührer zur Durchmischung der Flüssigkeit einschalten.

4. Die Messwerte werden manuell aufgenommen. Das heißt, nachdem sich ein erster stabiler Messwert eingestellt hat, wird durch Klicken der Taste am Pocket-CASSY der erste Messwert aufgenommen. Alternativ kann der Messwert auch durch Klicken auf das Mess-Symbol  in der CASSY Lab 2 Software aufgenommen werden.

5. Nun immer 0,5 ml Kaliumpermanganat-Lösung zur  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ -Lösung hinzugeben und nach jeder Zugabe durch Klicken des Pocket-CASSY einen neuen Messwert aufnehmen.

6. Die Zugabe so lange fortführen, bis es zu einem steilen Anstieg der Messkurve kommt und sich danach ein Plateau ausgebildet hat.

### Beobachtung

Zu Beginn des Versuches liegt eine klare  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ -Lösung im Becherglas vor. Bei der Zugabe von Kaliumpermanganat-Lösung sieht man anfangs an der Eintropfstelle eine kurze Färbung der Flüssigkeit, die fast augenblicklich wieder verschwindet. Je weiter die Messung fortschreitet, desto mehr nimmt die Lösung eine rotviolette Färbung an. Nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes ist die Lösung nahezu so stark gefärbt wie die in der Bürette vorgelegte Kaliumpermanganat-Lösung.

Das Diagramm der Titration ist in Abbildung 2 gezeigt.

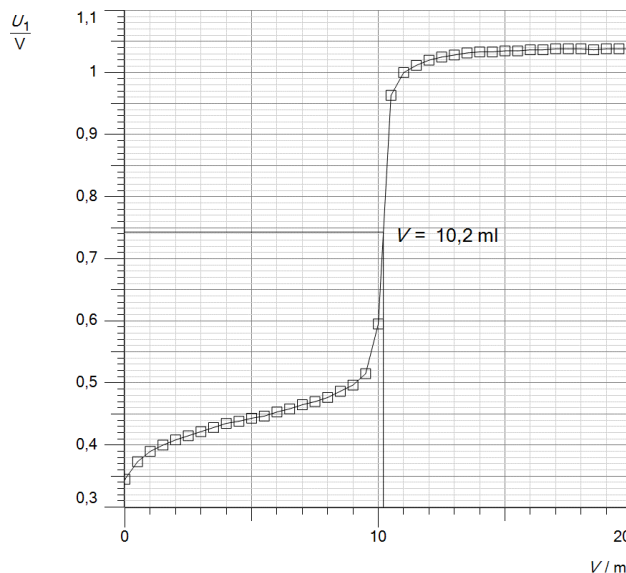




Abb. 2 Messkurve der manganometrischen Titration von Eisen(II)-Ionen.

### Auswertung

Die Auswertung des Versuches erfolgt mit Hilfe von CASSY Lab 2. Zur Ermittlung des genauen Äquivalenzpunktes mit CASSY Lab betätigt man im Diagramm die rechte Maustaste, wählt im Kontextmenü  **weitere Auswertungen** den Unterpunkt  **Äquivalenzpunkt bestimmen** und erhält nach Markierung des Kurvenbereiches den Äquivalenzpunkt. Dieser lässt sich durch einen weiteren Rechtsklick im Diagramm und der Auswahl von **Text** unter dem Punkt **Markierung setzen** in das Diagramm einfügen (siehe Abb. 2).

Zur Auswertung kann aus dem ermittelten Volumen an Kaliumpermanganat die Konzentration der Eisenlösung berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass ein  $\text{MnO}_4^-$ -Ion in der Lage ist, 5  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen zu oxidieren.

Zur Bestimmung der Konzentration der  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ -Lösung wird daher die folgende Formel angewandt:

$$c(\text{Fe}_2\text{SO}_4) = \frac{5 \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{Fe}_2\text{SO}_4)}$$

Es gilt:

$$c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/l}$$

$$V(\text{KMnO}_4) = 10,2 \text{ ml}$$

$$V(\text{Fe}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ ml}$$

$$c(\text{Fe}_2\text{SO}_4) = \frac{5 \cdot 0,02 \text{ mol/l} \cdot 10,2 \text{ ml}}{10 \text{ ml}}$$

$$c(\text{Fe}_2\text{SO}_4) = 0,102 \text{ mol/l}$$

Da 10 ml eingesetzt wurden, ist die Abweichung zwischen ermitteltem und theoretischem Wert vernachlässigbar klein.

**Ergebnis**

In diesem Versuch soll eine manganometrische Titration durchgeführt werden und so die Konzentration an Eisen(II)-Ionen in Lösung bestimmt werden. Dafür wird eine  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit einer Kaliumpermanganat-Lösung, bekannter Konzentration, titriert. Es kommt zunächst immer wieder zu einer Entfärbung der Lösung, da die zugegebenen Permanganat-Ionen zu  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen reduziert werden und  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Sobald aber fast alles Eisen(II) abreagiert wurde verfärbt sich die Lösung langsam, bis am Äquivalenzpunkt alle Eisen(II)-Ionen oxidiert wurden und somit die rotvioioletten Permanganat-Ionen im Überschuss vorliegen.

Die geringe Abweichung von ca. 2 % zeigt, dass die Titration ein sehr genaues Messverfahren ist.

**Reinigung und Entsorgung**

Zur Entsorgung des Kaliumpermanganats Glucose zu der restlichen Lösung geben. Durch die Oxidation der Glucose wird Kaliumpermanganat zu Braunstein reduziert und kann anschließend im Schwermetallabfall entsorgt werden. Dies sollte auch mit der Lösung im Becherglas durchgeführt werden.

Die restliche Eisen(II)-Sulfat-Lösung kann im Abfall für anorganische Salzlösungen mit Schwermetallen entsorgt werden.