

Permanganometrie (Redox titration)

Einführung:

In der Permanganometrie wird das große Oxidationsvermögen des Permanganat-Ions MnO_4^- für quantitative Bestimmungen genutzt. Dabei wird meistens Kaliumpermanganat als Maßlösung verwendet. Die überwiegende Anzahl der in der Permanganometrie für Titrationszwecke ausgenutzten Umsetzungen spielen sich in saurer Lösung ab, daher wird mit Schwefelsäure angesäuert. Das Mangan weist im Permanganat-Ion die Oxidationszahl +VII auf. Unter Aufnahme von 5 Elektronen, die das jeweilige Reduktionsmittel liefert, wird das Permanganat-Ion zum Mangan(II)-Ion reduziert. Die freiwerdenden Oxid-Ionen verbinden sich mit den freien Wasserstoff-Ionen zu Wasser. Als Reduktionsmittel kann Oxalsäure ($M = 90,03 \text{ g/mol}$) eingesetzt werden, das vorliegende Oxalat-Ion gibt 2 Elektronen ab und wird zum Kohlenstoffdioxid oxidiert.

Die Titration erfolgt, in dem eine ausstehende eingestellte Kaliumpermanganat-Maßlösung mit exakt bekannter Konzentration $\{c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/L} = 0,1 \text{ N}\}$ in eine Bürette gefüllt wird. Bei dieser undurchsichtigen Lösung wird die Ablesung am oberen Rand des Meniskus vorgenommen. Beim Einstellen auf die Nullmarke der Bürette muss diese Art der Ablesung bereits beachtet werden.

Während der Titration sind besonders die Reaktionsbedingungen zu beachten: Nur in einer *warmen schwefelsauren Lösung* verläuft die Oxidation des Oxalat-Ions zu Kohlenstoffdioxid ohne störende Nebenreaktionen nach der angegebenen Reaktionsgleichung.

Unter ständigen, kreisenden Umschwenken des Erlenmeyerkolbens wird die Permanganat-Maßlösung in die heiße, saure Oxalat-Lösung eingetropft. Vor jeder neuen Permanganat-Zugabe wird so lange gewartet, bis die Lösung sich vollständig entfärbt hat. Anfänglich findet die Oxidation des Oxalat-Ions nur langsam statt. Die Reaktionsgleichung gibt nur das Anfangs- und Endstadium wieder. Die Reaktion verläuft in Wirklichkeit viel komplizierter, wobei das Mangan(II)-Ion eine Rolle als Katalysator spielt. Es ist anfänglich nur spurenweise vorhanden, entsteht aber im Verlauf der Titration in zunehmendem Maße. Nach Zugabe einiger Milliliter kann die Permanganat-Maßlösung etwas schneller zugegeben werden. Um den Endpunkt nicht zu überschreiten, muss die Tropfgeschwindigkeit gegen Ende der Titration wieder sehr langsam und vorsichtig eingestellt werden. Der Endpunkt ist dadurch zu erkennen, dass die Lösung im Erlenmeyerkolben eine schwache rosa Farbe annimmt. Aufgrund der hohen Farbstärke der Permanganat-Ionen genügt ein Tropfen zum Färben der Lösung. Diesem Umstand und der Tatsache, dass das Mangan(II)-Ion schon in mäßig verdünnten Lösungen völlig farblos erscheint, ist es zu verdanken, dass die Permanganometrie ohne fremde Indikatorzusätze auskommt.

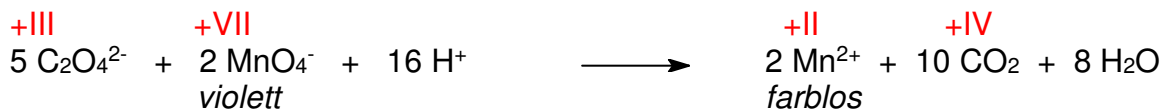
Die Reduktion von Permanganat (MnO_4^-) läuft nur im sauren zum Mn^{2+} ab. In basischer Lösung entsteht Mangan(IV)-Oxid (MnO_2 , Braunstein). Dies zeigt sich durch einen braunen Niederschlag im Kolben. Sollte es während der Reaktion zur Bildung von Braunstein kommen, kann dieser durch langsames Zutropfen weiterer Permanganat-Lösung und ggf. weiterem Zusatz von Schwefelsäure aufgelöst werden. Sollte die braune Farbe bestehen bleiben, ist das Ergebnis der Titration nicht verwertbar.

Testatfragen:

1. Was für ein Reaktionstyp liegt vor? Was ist das Wesen dieser Reaktion? Was sind Oxidationszahlen?
2. Wie lautet die vollständige Reaktionsgleichung für die Reaktion von Permanganat-Ionen mit Oxalat-Ionen? Welche Teilreaktionen stellen die Oxidation, bzw. Reduktion dar? Welches ist das Oxidations- bzw. Reduktionsmittel?
3. Welchen Einfluss hat der pH-Wert auf diese Reaktion? Warum muss sie im Sauren stattfinden?
4. Mangan(II)-Ionen wirken autokatalytisch auf die Reaktion. Was bedeutet dies?
5. Warum kann bei dieser Titration auf einen Indikator verzichtet werden? Woran ist der Äquivalenzpunkt zu erkennen?
6. Wie viel mg Oxalsäure können mit 1 mL 0,02 mol/L KMnO_4 -Lösung titriert werden?

Aufgabe:

Bestimmung der Masse an Oxalsäure $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ in einer wässrigen Lösung durch permanganometrische Titration.

*Durchführung:*

Der 100 mL-Maßkolben mit der Analysenlösung wird mit VE-Wasser bis zur Markierung aufgefüllt und gut durchgeschüttelt (über Kopf, 30 bis 40-Mal). 20 mL dieser Lösung (Aliquoter Teil, 1/5 der Gesamtanalyse) werden mit einer Vollpipette in einen 300 mL-Erlenmeyerkolben pipettiert. Die Lösung wird mit 60 mL mit VE-Wasser verdünnt und mit ca. 10 mL Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ angesäuert und mit einer Heizplatte auf 75 - 85 °C erhitzt. Die Temperatur wird mit einem Thermometer kontrolliert, wobei darauf zu achten ist, dass bei der Herausnahme des Thermometers keine Analysenlösung verloren geht (Abspülen mit wenig destilliertem Wasser).

Mit einem sauberen und trockenem Becherglas werden etwa 100 mL einer 0,02 mol/L Kaliumpermanganat-Maßlösung aus dem Vorratsbehälter entnommen und die Bürette wird mit dieser Maßlösung befüllt.

Die heiße Analysenlösung wird mit der Permanganat-Maßlösung titriert. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die zunächst farblose Lösung eine dauerhafte, leicht rosa Färbung annimmt. Es werden vier Parallelbestimmungen durchgeführt. Aus dem mittleren Verbrauch an Permanganat-Maßlösung wird die Masse an Oxalat berechnet.

Ergebnisse der Titrationsen:

Verbrauch an KMnO_4 -Maßlösung [mL]
Titration 1
Titration 2
Titration 3
Titration 4
Mittlerer Verbrauch an KMnO_4 -Maßlösung [mL] =

Berechnung der Masse an Oxalsäure:

$$x_{\text{Oxalsäure}} = V_{\text{Permanganat-Lösung}} \cdot c_{\text{Permanganat-Lösung}} \cdot t \cdot A \cdot M_{\text{Oxalsäure}} \cdot n$$

x ... Masse Oxalsäure [mg]

V ... mittlerer Verbrauch an KMnO_4 -Maßlösung [mL]

c ... Konzentration der KMnO_4 -Maßlösung [mol/L]

t ... Titer der KMnO_4 -Maßlösung

A ... Anzahl der Aliquoute

M ... Molare Masse von Oxalsäure [g/mol]

n ... stöchiometrischer Faktor