

5. Seminar: Manganometrische Bestimmung von Eisen nach Reinhardt-Zimmermann

LA-AGP 2018

Katharina Köhler

Gliederung

Einleitung

Theorie

Redox-Reaktionen

3. Quantitative Analyse

Durchführung

Sonstiges

Literatur

Einleitung

Aus den ersten Seminaren bekannt:

- ✓ Ziel
- ✓ Methoden
- ✓ Prinzipien
- ✓ Voraussetzungen

Klassifizierung

Die Titrationsen lassen sich anhand verschiedenen Aspekte klassifizieren:

1. Reaktionstyp

- Säure-Base-Titration (Alkalimetrie, Acidimetrie)
- Fällungstitration
- Komplexbildungstitration
- Redox Titration

2. Endpunkterkennung

- chemischer Indikator
- physikalischer Indikator

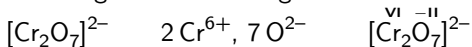
3. Titrationsart

- Direkte Titration
- Inverse Titration
- Indirekte Titration
- Rücktitration

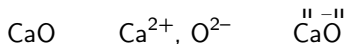
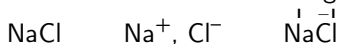
Ermittlung von Oxidationszahlen

fiktive Ladungen des Atoms, hängen von der Stellung des Elements im PSE ab

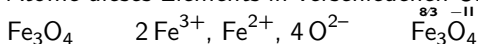
1. Die Oxidationszahl eines Atoms im elementaren Zustand ist null.
2. Auch die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines ungeladenen Moleküls oder aller Ionen einer ungeladenen Ionenverbindung ist null.
3. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines mehratomigen Ions ist gleich der Ladung dieses Ions



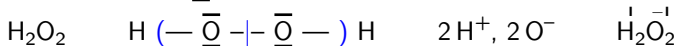
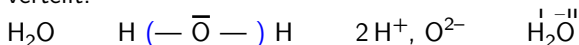
4. In ionischen Verbindungen ist die Oxidationszahl eines Elements identisch mit der Ionenladung.



5. Treten für ein Element gebrochene Oxidationszahlen auf, sind die Atome dieses Elements in verschiedenen Oxidationsstufen vorhanden.

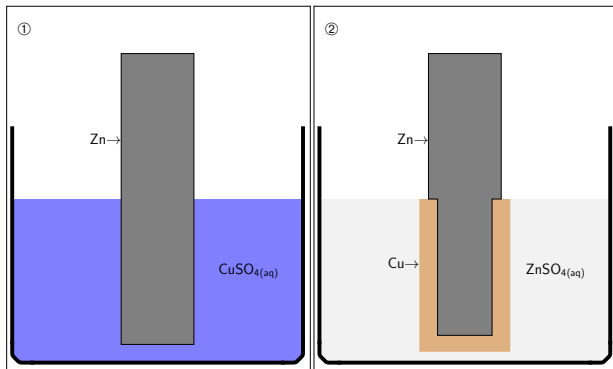


6. Bei kovalenten Verbindungen → Aufteilung in Ionen. Die Elektronen werden dem elektronegativeren Bindungspartner zugeteilt. Bei gleichen Bindungspartnern werden die Elektronen gleichmäßig verteilt.



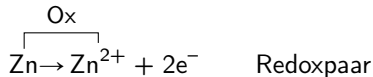
Redox-Reaktionen

Zinkstab in Kupfersulfatlösung

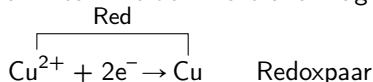


① Zn-Stab in einer CuSO_4 -Lsg. ② Cu scheidet sich am Zn-Stab ab, die blaue CuSO_4 -Lsg. beginnt sich zu entfärben. Gleichzeitig löst sich der Zn-Stab auf und geht als Zn^{2+} in Lösung (farblos).

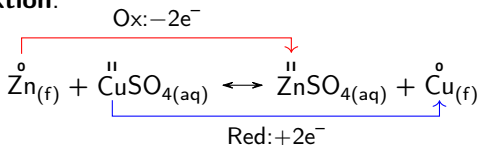
- ▶ **Oxidation:** Prozess, bei dem die Oxidationszahl eines Atoms erhöht wird. Dem Atom werden Elektronen entzogen.



- ▶ **Reduktion:** Prozess, bei dem die Oxidationszahl eines Atoms erniedrigt wird. Dem Atom werden Elektronen zugeführt.



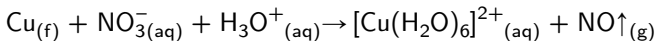
- ▶ Diese Prozesse können nicht isoliert auftreten. Reaktionen, bei denen eine Elektronenübertrag stattfindet, handelt es sich also immer um **Redox-Reaktion**.



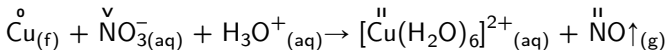
Aufstellen einer Redox-Gleichung

Beispiel: Auflösen von Kupfer in Salpetersäure

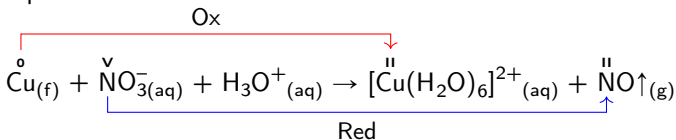
1. Reaktionsgleichung mit allen Reaktanden aufstellen:



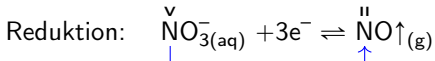
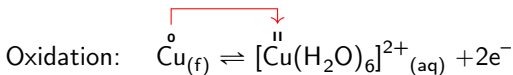
2. Oxidationszahlen bestimmen:



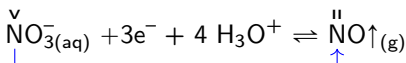
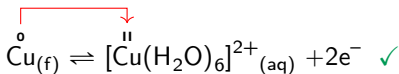
3. Redoxpaare identifizieren:



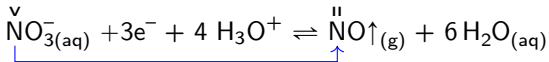
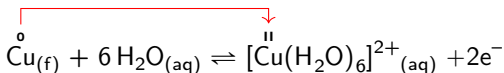
4. Teilgleichungen trennen und die Anzahl der beteiligten Elektronen benennen:



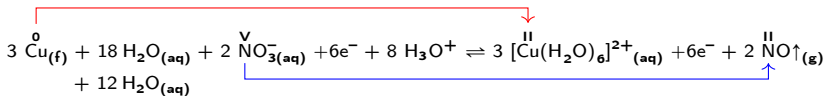
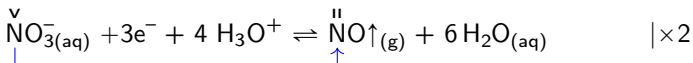
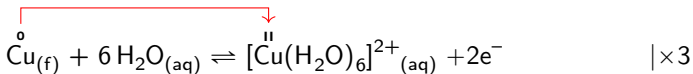
5. Ladungsausgleich (im Säuren mit H_3O^+):



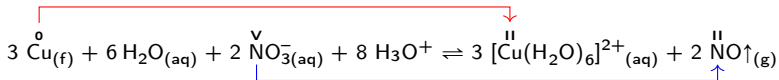
6. Stoffbilanz (Ausgleich mit H_2O):



7. Elektronenbilanz + Gleichungen wieder kombinieren:



8. Kürzen:



Redox-Potentiale

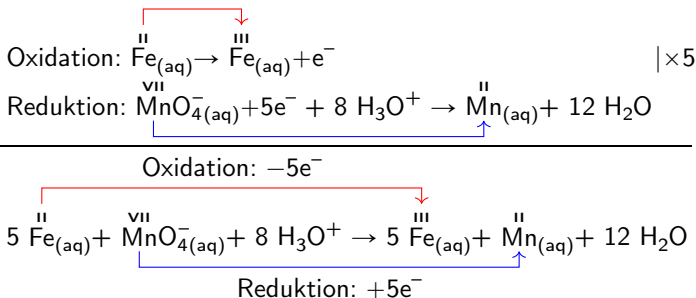
- ▶ Je weiter oben ein Redoxpaar in der Redoxreihe steht, umso leichter werden Elektronen abgegeben (größere reduzierende Wirkung).
Bsp.: Na und Al stehen weit oben und sind gute Reduktionsmittel.
- ▶ Je weiter unten ein Redoxpaar in der Redoxreihe steht, umso leichter werden Elektronen aufgenommen (größere oxidierende Wirkung).
Bsp.: Cl₂ und Cu stehen weit unten und sind gute Oxidationsmittel.
- ▶ Redoxprozesse laufen nur spontan zwischen einer reduzierten Form und einer oxidierten Form ab, die in der Redoxreihe darunter steht.
 $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Stoff, der } e^- \text{ aufnimmt}) - E^\circ(\text{Stoff, der } e^- \text{ abgibt})$ muss positiv sein.
Bsp.: Cu reagiert mit Cl₂ aber nicht mit Zn²⁺.

Redoxreihe, Standardpotentiale E° gegen H ₂ -Elektrode gemessen.					
		Redoxpaar		E° [V]	
↑ e ⁻ werden leichter abgegeben	Na ⁺	+e ⁻	→ Na	-2.71	↓ e ⁻ werden leichter aufgenommen
	Zn ²⁺	+2e ⁻	→ Zn	-0.76	
	2 H ₃ O ⁺	+2e ⁻	→ H ₂ + 2 H ₂ O	0	
	Cu ²⁺	+2e ⁻	→ Cu	+0.34	
	Cl ₂	+2e ⁻	→ 2 Cl ⁻	+1.36	

edele Metalle besitzen ein positives, **unedle** ein negatives Potential.

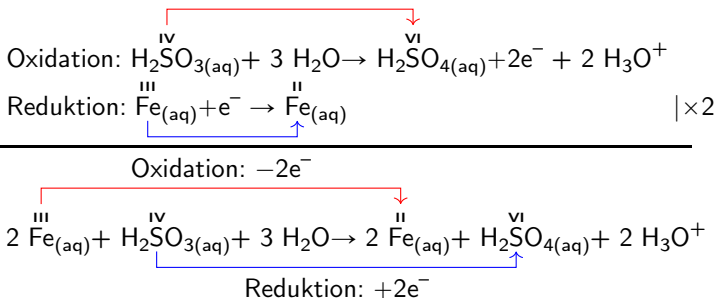
Manganometrische Bestimmung von Eisen nach Reinhardt-Zimmermann

- Reaktionsgleichung für die Titration einer $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$ -Lsg. mit $\overset{\text{VII}}{\text{KMnO}}_4$:



- Reaktion läuft nicht ganz so "glatt"
 ↳ Verwendung der Reinhardt-Zimmermann-Lösung ($\text{MnSO}_4_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) um Nebenreaktionen (Bildung von Cl_2) zu unterdrücken.

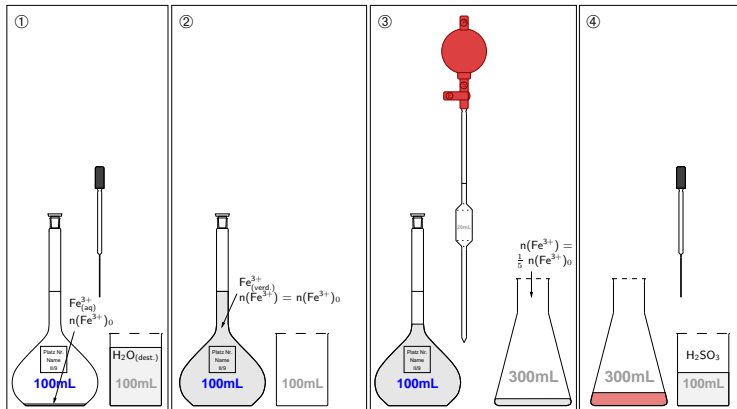
- ▶ Ausgegeben wird eine schwach HCl-saure Probelösung (FeCl₃-Lsg.).
- ▶ Reaktion findet im sauren Medium (pH 3-4) statt, da die Fe-Spezies da am stabilsten sind.
- ▶ Fe muss vor der Titration mit KMnO₄ erst vollständig mit schwefliger Säure ($\overset{\text{IV}}{\text{SO}}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\overset{\text{IV}}{\text{SO}}_3$) zu Fe^{II} umgesetzt werden.



- ▶ Die schwefliger Säure muss vor Beginn der Titration in Form von SO₂ wieder ausgetrieben werden. Sonst wird H₂SO₃ statt Fe²⁺ vom KMnO₄ oxidiert.

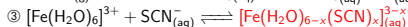
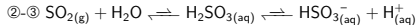
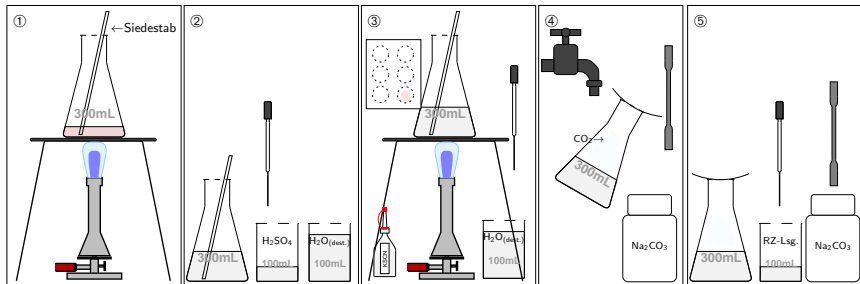
Vorbereitung: Probelösung

sauberen, beschrifteten 100 mL Messkolben mit Stopfen am Vorabend des Versuchs beim Assistenten abgeben. Sonst keine Durchführung möglich!



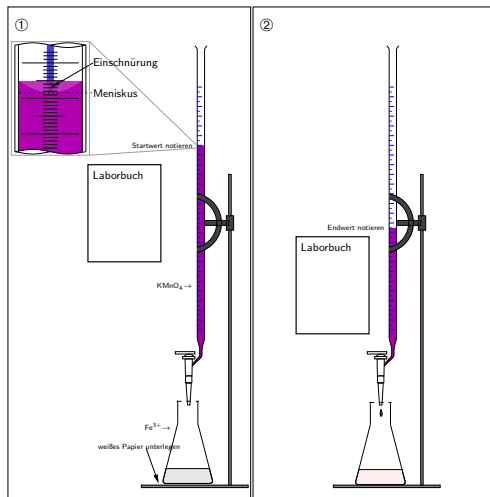
- ① Messkolben mit $V(\text{Fe}^{3+}) = \text{unbekannt}$ und $n(\text{Fe}^{3+})_0$ wird vom Assistenten ausgegeben; ② Messkolben bis zur Marke mit $\text{H}_2\text{O}_{(\text{dest.})}$ auffüllen, schütteln; ③ 20 mL $\text{Fe}_{(\text{verd.})}^{3+}$ mit einer Vollpipette (20 mL) in einen Erlenmeyerkolben überführen; ④ Probelösung mit 15 mL H_2SO_3 versetzen.

III Vorbereitung: Fe Reduktion



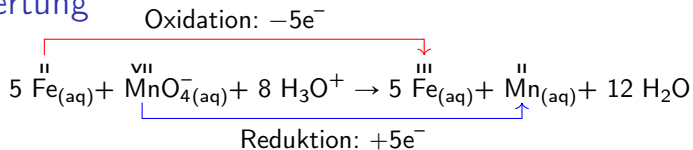
- ① Probelösung gelinde erwärmen; ② Probelösung auf ca. 100 mL mit $\text{H}_2\text{O}_{(\text{dest.})}$ auffüllen, ca. 2 mL konz. H_2SO_4 versetzen; ③ SO_2 austreiben durch Kochen, auf Fe^{3+} testen; ④ Probelösung vom Feuer nehmen, Na_2CO_3 zugeben (Erzeugt CO_2 -Atmosphäre über der Lösung), mit Uhrglas abdecken und abkühlen; ⑤ Nochmal Na_2CO_3 zugeben, 10 mL Reinhardt-Zimmermann-Lsg. zugeben.

Titration mit KMnO_4 -Maßlösung $c = 0.02 \text{ M}$



① Startwert notieren **Meniskus schlecht zu erkennen**; ② Titration bis eine leichte Rosafärbung erhalten bleibt.

Auswertung



▸ Gegeben:

$$M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g/mol}$$

$$c(\text{KMnO}_4) = 0.02 \text{ mol/L}$$

▸ Gesucht:

$$m(\text{Fe})_{\text{gesamt}} = ? \text{ mg}$$

▸ Gemessen:

$$V(\text{KMnO}_4)_{\emptyset} = X \text{ mL}$$

- Am Umschlagspunkt gilt:

$$\frac{n(\text{KMnO}_4)}{n(\text{Fe})} = \frac{1}{5}$$

$$5 \cdot n(\text{KMnO}_4) = n(\text{Fe})$$

- mit $n = c \cdot V$ kann die Stoffmenge der verbrauchten KMnO_4 -Maßlösung berechnet werden:

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

- mit $m = M \cdot n$ kann die gesuchte Masse $m(\text{Fe})$ bestimmt werden:

$$m(\text{Fe}) = M(\text{Fe}) \cdot 5 \cdot n(\text{KMnO}_4)$$

- **ACHTUNG** diese Masse muss noch $\cdot 5$ genommen werden, da ja jeweils nur $1/5$ der Probelösung titriert wurde!

$$m(\text{Fe})_{\text{gesamt}} = 5 \cdot m(\text{Fe}).$$

- ▶ Ausgabebereich $m(\text{Fe})$: XX – XX mg
└ berechnet $V(\text{Fe})_{\min}$ und $V(\text{Fe})_{\max}$.
- ▶ Die KMnO_4 -Maßlösung ist lichtempfindlich.
- ▶ ggf. muss noch ein Titer t in die Auswertung einbezogen werden
($t \cdot V(\text{KMnO}_4)_{\emptyset}$).

Literatur

- ▶ Praktikumsskript
Homepage
- ▶ Schweda, Eberhard, Gerhart Jander, and Ewald Blasius.
Jander/Blasius Anorganische Chemie. 16., völlig neu bearb. Aufl.
Stuttgart: Hirzel, 2012.
- ▶ Jander, Gerhart, and Karl Friedrich Jahr. *Massanalyse: Theorie Und Praxis Der Klassischen Und Elektrochemischen Titrierverfahren*. 8., durchges. und erg. Aufl. Berlin: de Gruyter, 1959.
- ▶ Küster-Thiel, *Rechentafeln für die Chemische Analytik*, Walter de Gruyter. Berlin New York, 1982
- ▶ AC Lehrbücher
z.B. Riedel, HoWi