

4. Quantitative Bestimmung von Eisen(II) durch Redox Titration mit Kaliumpermanganat

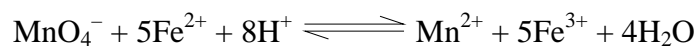
Einleitung

Eisen ist das mit Abstand wichtigste Gebrauchsmetall. Aufgrund seines elektrochemisch sehr unedlen Charakters wurde daher schon frühzeitig versucht, Roheisen durch einen Anstrich, durch Zulegieren von geeigneten Metallen oder durch andere Verfahren vor Korrosion zu schützen. Korrosion verursacht erhebliche wirtschaftliche Schäden. Um Korrosionsschäden wirkungsvoll zu begegnen, ist die Kenntnis der Korrosionsprozesse von großer Bedeutung. Die Untersuchung der Korrosionsprodukte wie zum Beispiel des Rostes kann dabei wesentliche Aufschlüsse geben, um Korrosion zu verhindern.

In den Korrosionsprodukten liegt das Eisen je nach korrodierendem Milieu in den Oxidationsstufen +2 und +3 vor, wobei die Oxidationsstufe +3 die stabilere ist. So enthält Rost 3-wertiges Eisen als Fe_2O_3 . Bei Anwesenheit von Salzsäure löst sich technisches Eisen als 2-wertige Ionen Fe^{2+} . Die Unterscheidung zu welchen Anteilen Eisen in den Oxidationsstufen +2 und +3 in Korrosionsprodukten vorliegt gibt oftmals erste Hinweise über die Art des Korrosionsprozesses und gelingt mit dem Redox Titrationverfahren der Permanganatometrie. In der vorliegenden Praktikumsaufgabe wird die Redox Titration mit Kaliumpermanganatlösung vorgestellt, wobei aus zeitlichen Gründen die Gehaltsbestimmung einer nur Fe^{2+} -Ionen enthaltenden Lösung durchgeführt wird.

Titration einer Fe²⁺-Lösung mit KMnO₄-Lösung

Zur Herstellung einer Fe²⁺-Lösung eignet sich Ammoniumeisen(II)-sulfat (Mohrsches Salz) (NH₄)₂[Fe(SO₄)₂]·6H₂O, in dem die Oxidationsstufe +2 recht stabil vorliegt. Bei der Titration wird Fe²⁺ durch das stark oxidierende Permanganat in Fe³⁺ überführt. Das Mangan wird aus der Oxidationsstufe +7 nach Mn²⁺ reduziert. Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet:



Bei der Titration wird ein aliquoter Teil der Eisen(II)-Lösung in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt und mit Kaliumpermanganatlösung bis zum Äquivalenzpunkt titriert. Der Äquivalenzpunkt der Titration wird durch eine schwach violette Färbung der zunächst klaren Lösung in der Vorlage angezeigt, die durch unverbrauchtes Kaliumpermanganat nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes verursacht wird. Die Titration wird in schwefelsaurer Lösung durchgeführt, da im sauren pH-Bereich die Reduktion des Permanganats bis zum farblosen Mn²⁺ verläuft, wodurch die optische Erkennung des Farbumschlags nicht gestört wird. Bei der Durchführung der Titration in salzsaurer Lösung würde in einer parallelen Reaktion Chlorid zu elementarem Chlor oxidiert, was zu einem zusätzlichen Permanganatverbrauch führen und damit einen zu großen Eisengehalt vortäuschen würde. Um die Erkennung des Farbumschlags weiter zu verbessern, wird durch Zugabe von Phosphorsäure die Färbung der sich während der Titration bildenden Fe³⁺-Ionen durch Bildung farbloser Komplexverbindungen unterdrückt. Durch einen Zusatz von Mn²⁺-Ionen vor Beginn der Titration wird die zunächst langsam startende Reaktion katalysiert.

Die Berechnung der Ergebnisse von Titrationsanalysen beruht generell darauf, dass am Äquivalenzpunkt die Stoffmengenäquivalente von Probe und Titrant gleich sind:

$$n\left(\frac{1}{z_p} \text{ Probe}\right) = n\left(\frac{1}{z_T} \text{ Titrant}\right)$$

Dabei sind z_p bzw. z_T die Äquivalentzahlen von Probe bzw. Titrant. Bei Redox-titrationen beziehen sich die Äquivalentzahlen auf den Elektronenübergang bei Oxidation und Reduktion. Im vorliegenden Fall ist $z_p = 1$ für die Oxidation von Fe²⁺ nach Fe³⁺ und

$z_T = 5$ für die Reduktion von MnO_4^- nach Mn^{2+} . Entsprechend gilt für die Stoffmengen-äquivalenz:

$$\begin{aligned} n(\text{Fe}^{2+}) &= n\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \\ n(\text{Fe}^{2+}) &= 5n(\text{KMnO}_4) \end{aligned}$$

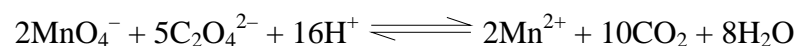
Für die vorgelegte Masse $m(\text{Fe}^{2+})$ ergibt sich daraus:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{Eq}}(\text{KMnO}_4) \cdot f(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe}^{2+})$$

Dabei ist $V_{\text{Eq}}(\text{KMnO}_4)$ das bis zum Äquivalenzpunkt verbrauchte Volumen an Kaliumpermanganatlösung und $M(\text{Fe}^{2+})$ die molare Masse von Eisen. Die Äquivalentstoffmengenkonzentration $c(1/5 \text{KMnO}_4)$ wurde früher auch als Normalität $N(\text{KMnO}_4)$ bezeichnet und hat sich im Laborjargon noch erhalten.

Bestimmung der Konzentration der Kaliumpermanganatlösung

Die MnO_4^- -Konzentration einer Kaliumpermanganatlösung verringert sich im Laufe der Zeit ständig dadurch, dass Permanganationen durch oxidierbare Staubteilchen oder durch Lichteinwirkung in der Lösung dezimiert werden. Daher muss unmittelbar vor der Titration der Eisenlösung die aktuelle MnO_4^- -Konzentration (Istkonzentration) neu bestimmt werden. Dazu wird eine sog. Urtitersubstanz mit der einzustellenden Kaliumpermanganatlösung titriert. Urtitersubstanzen sind i.a. Feststoffe bekannter Stöchiometrie, die über lange Zeit formelstabil sind und gewichtskonstant gelagert werden können. Im vorliegenden Fall kann Oxalsäure $(\text{COOH})_2$ als Urtitersubstanz verwendet werden, die nach folgender Reaktionsgleichung mit Permanganat reagiert:



Eine gewogene Menge Oxalsäure wird in einen Erlenmeyerkolben überführt und mit der Kaliumpermanganatlösung bis zum Äquivalenzpunkt titriert, der wiederum durch schwache Violett-färbung der Reaktionslösung zu erkennen ist. Zur Berechnung der Konzentration wird wieder die Gleichheit der Stoffmengenäquivalente am Äquivalenzpunkt und die zugehörigen Äquivalentzahlen 5 bzw. 2 berücksichtigt:

$$n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = n\left(\frac{1}{2}(\text{COOH})_2\right)$$
$$5n(\text{KMnO}_4) = 2n((\text{COOH})_2)$$

Daraus ergibt sich durch Auflösen und Umstellen:

$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{2 \cdot m((\text{COOH})_2)}{5 \cdot M((\text{COOH})_2) \cdot V(\text{KMnO}_4)}$$

Versuchsdurchführung

Arbeitsanleitung

- Geräte: 50 mL Bürette
 3 300 mL Erlenmeyerkolben
 Wägeschiffchen
 Spatel
 20 mL Vollpipette
 10 mL Messpipette
 100 mL Messzylinder
 Peleusball
- Reagenzien: x mg Oxalsäure
 Mohrsches Salz
 150 mL 0,02-M-Kaliumpermanganatlösung
 100 mL 2,5-M-Schwefelsäure (20%ig)
 50 mL Reinhardt-Zimmermann-Lösung
 (1 L 6 M H₃PO₄, 600 mL H₂O und 400 mL 18 M H₂SO₄
 mit 200 g MnSO₄·H₂O in 1 L H₂O)

Arbeitsvorschrift

Bestimmung der Konzentration einer Kaliumpermanganatlösung

1. Dreimal werden jeweils 50 - 60 mg getrockneter Oxalsäure $(\text{COOH})_2$ abgewogen (genaue Masse notieren!) und in je einen Erlenmeyerkolben überführt.
2. Die Oxalsäure wird in etwa 100 mL H_2O gelöst, mit 10 mL 2,5-M- H_2SO_4 (20%ig) und einigen Tropfen 1-M- Mn^{2+} -Lösung versetzt und auf ca. 80°C erwärmt.
3. Unter ständigem Umschwenken wird mit Kaliumpermanganatlösung titriert bis eine schwach violette Färbung bestehen bleibt. Das jeweils verbrauchte Volumen an Kaliumpermanganatlösung wird notiert.

Bestimmung von Fe^{2+}

1. Ungefähr 400 mg Mohrsches Salz $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden dreimal abgewogen (genaue Masse notieren!) und in 50 mL H_2O gelöst.
2. Dazu werden 10 mL Reinhardt-Zimmermann-Lösung gegeben und mit destilliertem Wasser auf ca. 100 mL aufgefüllt. Mit den weiteren Proben wird ebenso verfahren.
3. Beide Proben werden bei Raumtemperatur mit Kaliumpermanganatlösung titriert bis eine schwache Violett färbung den Äquivalenzpunkt anzeigt.

Fragen im Umfeld der Permanganatometrie

1. Wie viel g KMnO_4 enthalten 100 mL einer 0,02-M-Kaliumpermanganatlösung?
2. Wie lauten die Teilgleichungen für die Titrationsen von Fe^{2+} bzw. $(\text{COOH})_2$ mit Kaliumpermanganatlösung?
3. Wie lautet die Nernstgleichung für die Reduktion von Permanganat zu Mangan(II) und welchen Einfluss hat der pH-Wert?
4. Wie lautet die Nernstgleichung für die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} und welchen Einfluss hat hierfür der pH-Wert?
5. Welchen qualitativen Potentialverlauf hat die Titrationskurve von Fe^{2+} mit Kaliumpermanganat?

