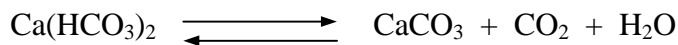


Aufgaben: Erarbeiten Sie sich die theoretischen und praktischen Grundlagen der Titration anhand des Versuches 3 (Kap. 1)! Beantworten Sie die dort gestellten Fragen!

1. Grundlagen

1.1. Komplexometrie – Quantitative Bestimmung der Wasserhärte

Unter Härte des Wassers versteht man dessen Gehalt an gelösten Ca- und Mg-Verbindungen. Nach dem Verhalten beim Kochen unterscheidet man zwischen temporärer Härte = Karbonathärte und permanenter (bleibender) Härte. Erstere wird durch die Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Hydrogencarbonate verursacht, die sich beim Kochen als schwerlösliche Carbonate abscheiden. Dieser Vorgang ist in der Kälte und in Gegenwart von genügend CO_2 mit geringerer Geschwindigkeit wieder reversibel, auf diese Weise wird das Wasser in der Erde beim Passieren kalkhaltiger Gesteinsschichten hart.



Die temporäre Härte = Karbonathärte bestimmt man einfach durch Säure-Base-Titration mit 0,1 N HCl gegen Methylorange als Indikator.

Aufgabe: Erläutern Sie anhand der Reaktionsgleichung dieser Säure-Base-Titration, warum Methylorange als Indikator verwendet werden muss!

Die bleibende Härte basiert auf Ca- und Magnesiumsalzen, die beim Kochen nicht ausfallen (Sulfate, Chloride und Nitrate), in der Hauptsache handelt es sich um Calciumsulfat (CaSO_4). Permanente und temporäre Härte bedingen zusammen die Gesamthärte, sie wird in mmol/l (früher in Grad deutscher Härte mit $1^\circ \text{dH} = 10 \text{ mg/l CaO}$ oder $7,19 \text{ mg/l MgO}$) angegeben.

Man teilt Trinkwasser seit 2007 in 3 „europäisch harmonisierte“ Härtebereiche ein:

I – Härtebereich weich: $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 0 - 1,5 \text{ mmol/l}$ ($0 - 8,4^\circ \text{dH}$)

II – Härtebereich mittel: $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1,5 - 2,5 \text{ mmol/l}$ ($8,4 - 14^\circ \text{dH}$)

III – Härtebereich hart: $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = > 2,5 \text{ mmol/l}$ ($> 14^\circ \text{dH}$)

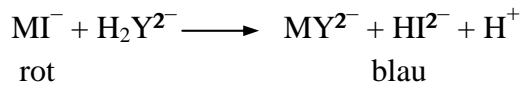
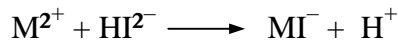
(Dabei ist die Summarische Konzentration der Härtebildner im mmol/l CaCO_3 anzugeben.)

Aufgabe: Für Volvic® werden folgende Massekonzentrationen β angegeben: $11,5 \text{ mg/l Ca}^{2+}$ und $8,0 \text{ mg/l Mg}^{2+}$. Für Extaler Mineralquell® werden dagegen folgende Massekonzentrationen β angegeben: 347 mg/l Ca^{2+} und $55,8 \text{ mg/l Mg}^{2+}$. Beide werden zur natriumarmen Diät empfohlen. Geben Sie die Härte und auch die deutsche Härte der Tafelwässer an und ordnen Sie beide einem Härtebereich zu! Welches würden Sie einer Osteoporosepatientin als tägliches Trinkwasser empfehlen? (Falls Sie beide kennen: Welches schmeckt Ihnen besser?) Nennen Sie Prozesse aus der Technik und dem Haushalt, die Kenntnis der Härte des verwendeten Wassers bzw. eine definierte Wasserhärte erfordern!

46 Versuch 4: Volumetrie II – Komplexometrie und Redox Titration

Die Bestimmung der Gesamthärte erfolgt durch komplexometrische Titration, dabei bilden die Magnesium- und Calcium-Ionen (M^{2+}) mit dem Anion des komplexometrischen Indikators Eriochromschwarz T (HI^{2-}) bei etwa pH 10 weinrot gefärbte Komplexe (MI^-), wobei der Calciumkomplex wesentlich schwächer gefärbt ist als der Magnesiumkomplex.

Bei Zugabe einer Lösung des Dinatriumsalzes der Ethylendiamintetraessigsäure ($(NaOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2 = EDTA$) bilden die Erdalkali-Ionen mit den Anion (H_2Y^{2-}) dieser Verbindung die wesentlich stabileren, farblosen Komplexe (MY^{2-}) wobei der Mg-Komplex der schwächere ist.



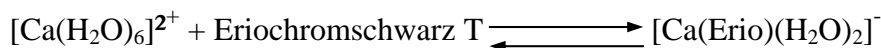
Der Endpunkt der Titration ist erkennbar an der blauen Farbe des Indikator-Anions HI^{2-} , das dann auftritt, wenn alle Metallionen verbraucht sind und die Ligandensubstitution erfolgte.

Komplexe in wässrigen Lösungen sind nur in einem bestimmten pH-Bereich beständig. Der Zusatz von NH_3/NH_4Cl -Puffer gewährleistet einen stabilen pH-Wert von 9-10.

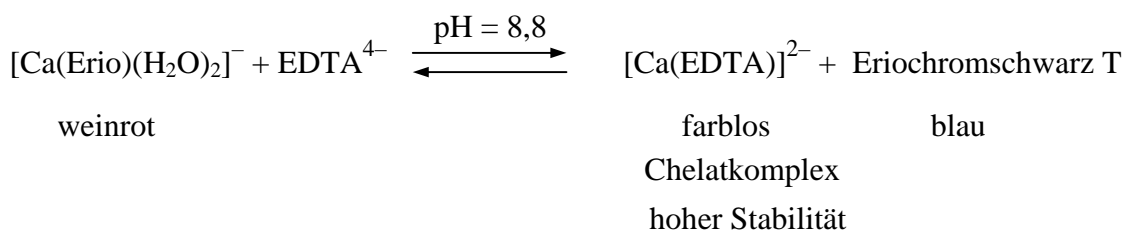
Aufgabe: Was sind Puffer und wie wirken sie? (Erarbeiten Sie sich die Antwort anhand der Grundlagen zum Versuch 2 auf den Seiten 20 und 21!)

Für eine komplexometrische Titration müssen die zu bestimmenden Ionen in freier (gelöster und dissozierter) Form vorliegen. Deshalb wird zuerst mit der eben notwendigen, durch Indikator angezeigten Menge HCl das CO_2 ausgetrieben, wobei aus den Carbonaten die Chloride entstehen.

Komplexchemischer Ablauf bei der Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Bestimmung (am Bsp. Ca^{2+}):



Hexaquo-	weinrot
komplex	Chelatkomplex
geringer	mittlerer
Stabilität	Stabilität

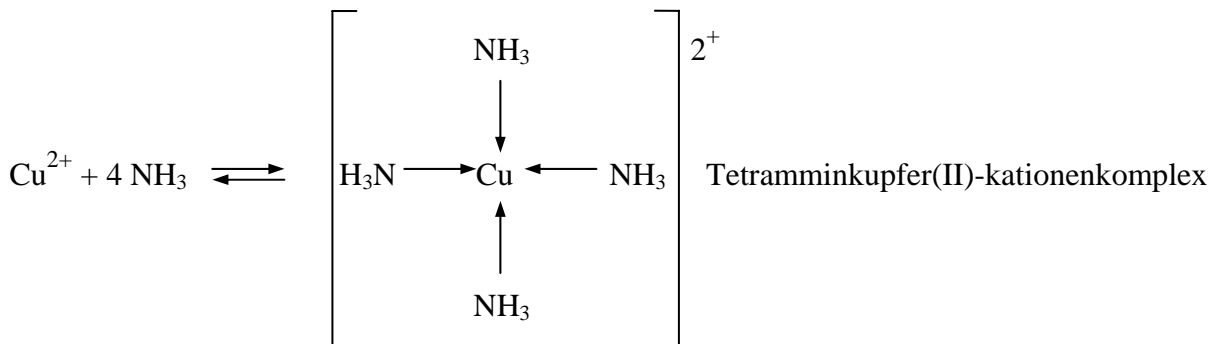


Aufgaben: Erläutern Sie die Grundlagen der Chemie der Metallkomplexe! Definieren Sie die Begriffe: Ligand, Chelator, Chelatkomplex, Koordinationszahl, Koordinationspolyeder, Zähigkeit, Ligandensubstitutionsgleichgewicht, Komplexbildungskonstante. Nennen Sie

mindestens 2 therapeutisch bzw. physiologisch wichtige quadratisch planare Komplexe. Formulieren Sie für einen die Konstitutionsformel und erläutern Sie seine Struktur.

Übersicht zur Chemie der Metallkomplexe

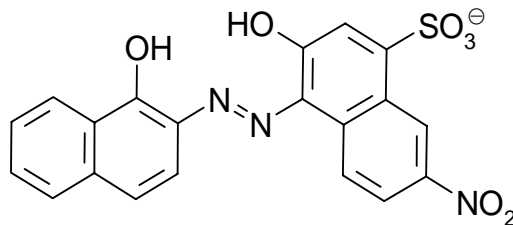
- In Metallkomplexen sind Liganden durch koordinative Bindungen an das Metallatom bzw. Metallkation gebunden.
- Das Elektronenpaar der koordinativen Bindungen kommt nur von einem Partner, dem Liganden.
- Nach der Ladung des Komplexes unterscheidet man Kationenkomplexe, Anionenkomplexe und Neutralkomplexe.
- Die Zahl der vom Metall ausgehenden koordinativen Bindungen ist die Koordinationszahl (für Ca^{2+} und Mg^{2+} 6, siehe oben).
- Häufige Koordinationszahlen sind 2, 4 und 6. Die dafür typischen Koordinationspolyeder (räumliche Anordnung der Liganden um das Metall) sind linear, quadratisch planar oder tetraedrisch und oktaedrisch.
- Die Komplexbildung unterliegt dem Massenwirkungsgesetz:



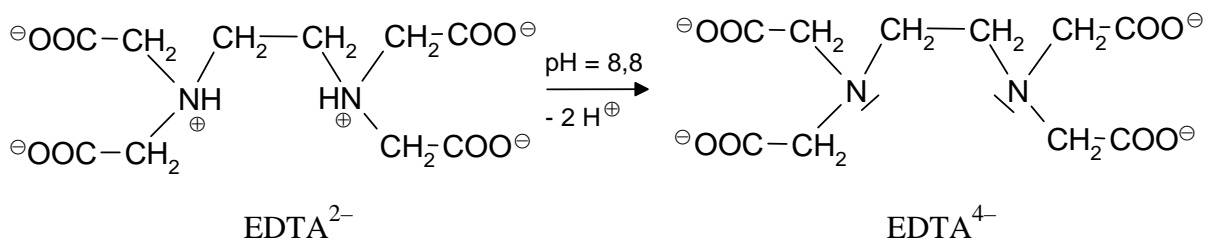
$$K_K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \text{Komplexbildungskonstante (Maß für die Komplexstabilität)}$$

- Ligandensubstitution ist die für Komplexe typische Reaktion, darauf beruht die heutige Titration. Prinzip: Die fester gebundenen Liganden verdrängen die weniger fest gebundenen aus dem Komplex. Der neue Komplex hat eine (oft extrem) größere Komplexbildungskonstante.
- Mit dem Begriff Zähigkeit wird die Anzahl der Koordinationsstellen eines Liganden bezeichnet.
- Bidentate bzw. polydentate (zweizählige bzw. mehrzählige) Liganden werden als Chelatoren bezeichnet, wenn sie stabile Chelatkomplexe ausbilden können. In Chelatkomplexen bilden sich besonders stabile 5- bzw. 6-gliedrige Ringe (unter Einbeziehung des Metallkations) mit dem Chelator aus, der dazu eine geeignete

Struktur und Flexibilität (vgl. EDTA) besitzen muss: Die 5- oder 6-gliedrigen Ringe, die das Zentralion mit dem Chelator bildet, sind nicht gespannt und damit energetisch begünstigt. Im $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$ liegen 5-gliedrige Ringe vor. Beispiel einer Chelatorstruktur ist auch der Metallindikator Eriochromschwarz T:



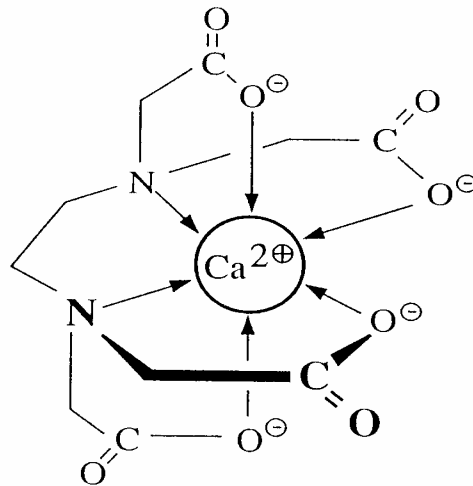
- EDTA (*Ethylendiamin-tetraessigsäure*) ist für viele zweiwertige Metallionen in wässriger Lösung ein guter und deshalb auch in der Medizin vielfältig verwendeter Chelator. EDTA wird als Dinatriumsalz (Titriplex III[®]) eingesetzt. Bei pH = 7 liegt es als *Dianion* vor (EDTA^{2-}). Unter dem Einfluss des Metallions geht EDTA^{2-} unter Abgabe von zwei Protonen in das Tetraanion (EDTA^{4-}), einen sechszähligen Chelator, über. Mit Ca^{2+} z.B. bildet EDTA^{4-} einen Chelatkomplex, dessen Gesamtladung -2 ist. Beim Übergang von EDTA^{2-} in EDTA^{4-} werden Protonen frei, die den pH-Wert der Lösung ins Saure verschieben und damit der Komplexbildung entgegenwirken. Um die Metallionen vollständig mit EDTA zu komplexieren, verwendet man deshalb zweckmäßigerweise eine schwach alkalische Pufferlösung.



Medizinische Bedeutung der Ca^{2+} -Komplexbildung: Die Blutgerinnung benötigt freie Ca^{2+} -Ionen, sie kann durch EDTA unterbunden werden. Ca^{2+} -haltige Nierensteine lassen sich in günstigen Fällen durch Verabreichung von EDTA auflösen.

Aufgaben: Kennzeichnen Sie in Abb. 1 die Koordinationsstellen des EDTA farbiger! Welche Zähligkeit hat EDTA? Welcher Koordinationspolyeder liegt im $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$ vor?

Abbildung 1
Struktur des
Chelatkomplexes
 $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$



1.2. Redox titration

Redoxprozesse, die schnell und stöchiometrisch eindeutig verlaufen und bei denen sich der Äquivalenzpunkt (ÄP) einfach und exakt ermitteln lässt, können zur volumetrischen Bestimmung mittels Redox titration genutzt werden. Beispiele solcher volumetrischer Analyseverfahren sind u. a. die Manganometrie (als Titrator werden Normallösungen von Kaliumpermanganat KMnO_4 verwendet, die sich bei der Oxidation reduzierender Stoffe fast entfärben, vgl. heutige Versuchsaufgabe) und die Iodometrie (als Titrator werden Normallösungen von Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verwendet, die die Entfärbung eines schwarz-violetten Iod-Stärke-Komplexes durch Reduktion bewirken).

Grundlagen:

Oxidation = Abgabe von Elektronen, damit verbunden ist eine Erhöhung der Oxidationszahl (OZ).

Reduktion = Aufnahme von Elektronen, damit verbunden ist eine Verringerung der Oxidationszahl (OZ).

Weder Oxidation noch Reduktion können allein ablaufen! Beide Prozesse sind stets zwangsläufig gekoppelt in einer Redoxreaktion, in der ein Reaktionspartner die Elektronen abgibt, d. h., er wird oxidiert und ist selbst das Reduktionsmittel, und der andere Reaktionspartner nimmt die Elektronen auf, d. h., er wird reduziert und ist selbst das Oxidationsmittel. Jede Redoxreaktion ist ein Elektronenübertragungsprozess, in dem das Oxidationsmittel der e^- -Akzeptor und das Reduktionsmittel der e^- -Donator ist. Dabei gilt: Zahl der abgegebenen Elektronen = Zahl der aufgenommenen Elektronen (Prinzip der Elektroneutralität).

Die Oxidationszahl (OZ) ist eine formale Hilfsgröße zur Ermittlung der Elektronenaufnahme und -abgabe bei Redoxreaktionen. Die Kenntnis der Oxidationszahlen und ihrer Änderung im Redoxprozess sind notwendig, um Redoxreaktionsgleichungen stöchiometrisch richtig zu formulieren. Zur ihrer Ermittlung gelten folgende Regeln:

Elemente haben die Oxidationszahl 0.

Für Elementionen ist die Oxidationszahl gleich der Ladungszahl.

50 Versuch 4: Volumetrie II – Komplexometrie und Redox Titration

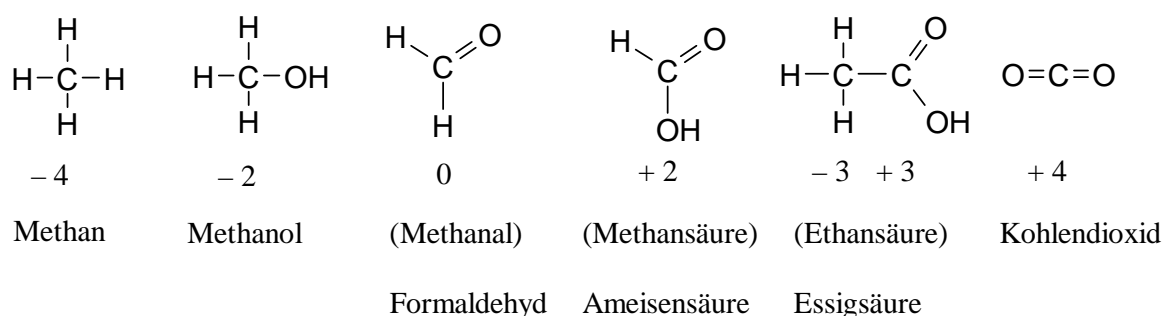
In elektroneutralen Verbindungen ist die Summe aller Oxidationszahlen gleich 0.

Die Oxidationszahl des Wasserstoffs ist in Verbindungen mit Elementen größerer Elektronegativität gleich +1 (demnach in Metallhydriden gleich -1).

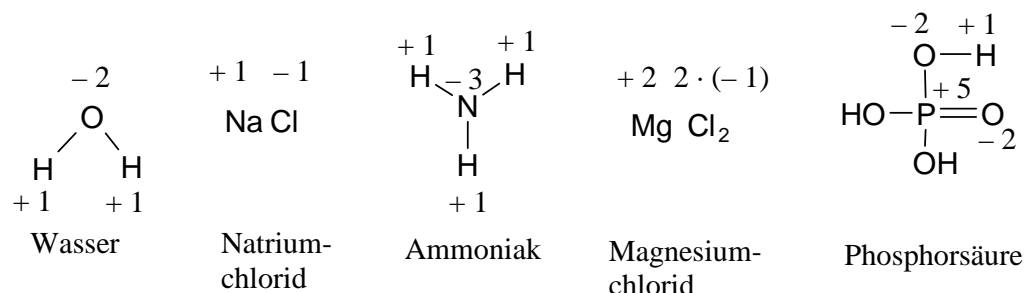
Jedes einfach gebundene Heteroatom X (X = Halogen, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Phosphor) erhält die Oxidationszahl -1, jedes doppelt gebundene -2 und jedes 3-fach gebundene -3.

Jede Bindung eines C-Atoms zu einem anderen Kohlenstoffatom entspricht der Oxidationszahl 0.

Beispiele für die Bestimmung der Oxidationszahl der C-Atome in verschiedenen Verbindungen:



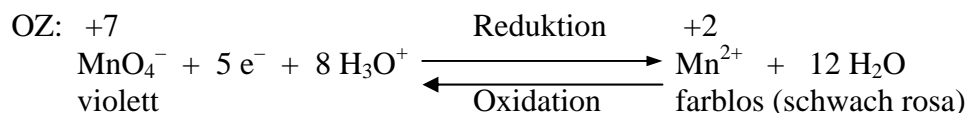
Beispiele für die Bestimmung der Oxidationszahl in anorganischen Verbindungen:



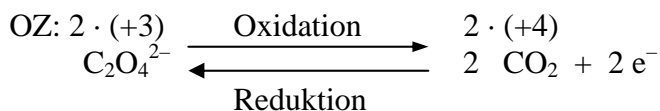
Als Beispiel für eine Redoxreaktion wird die Umsetzung von Permanganationen mit Oxalationen in saurer Lösung erläutert:

Das Mangan (+7) im Permanganation wird zu Mn^{2+} reduziert, der Kohlenstoff im Oxalation $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ zu CO_2 oxidiert.

1. Redoxpaar:



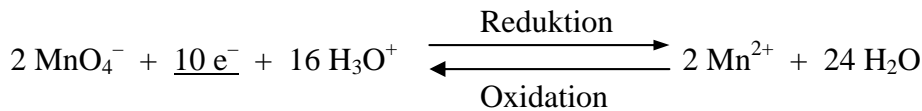
2. Redoxpaar:



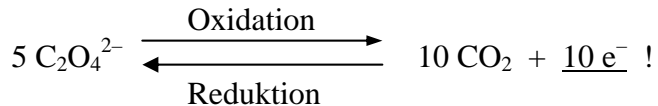
Nach dem Prinzip der Elektroneutralität muss die Elektronenzahl beider Redox-Teilprozesse gleich sein, d. h., das MnO_4^- (Oxidationsmittel) muss genau so viele Elektronen aufnehmen,

wie vom $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Reduktionsmittel) abgegeben werden. Dazu muss die Gleichung für das 1. Redoxpaar mit 2 und die für das 2. Redoxpaar mit 5 multipliziert werden:

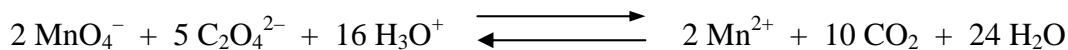
1. Redoxpaar:



2. Redoxpaar:



Nun können beide Gleichungen der Redox-Teilprozesse zur Gesamtgleichung der Redoxreaktion addiert werden, in der die übertragenen Elektronen nicht mehr erscheinen:



Bei der Umsetzung der Permanganationen mit Oxalationen in saurer Lösung werden die Permanganationen entfärbt, solange noch Oxalationen vorhanden sind. Sobald die alle oxidiert sind, was am Äquivalenzpunkt der Fall ist, färbt der erste Tropfen der darüber hinaus zugegebenen Permanganatlösung die Titrationslösung rosa. Die Eigenfarbe des Permanganations zeigt den Endpunkt der Bestimmung an (Indikatorfunktion).

Wie am Beispiel gezeigt, lässt sich jede Redoxreaktion in 2 Redoxpaare zerlegen, eines, das Elektronen aufnimmt und ein zweites, das Elektronen abgibt. Solche Redoxpaare zeigen ein unterschiedlich starkes Reduktions- bzw. Oxidationsvermögen. Das **Maß dafür ist das Redoxpotential E** eines Redoxsystems! Es wird durch die Nernstsche Gleichung beschrieben:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

R = Gaskonstante,
 T = Temperatur,
 F = Faradaykonstante,
 n = Zahl der Elektronen des Redoxsystems
 [Ox] = Konzentration der oxidierten Form¹⁾
 [Red] = Konzentration der reduzierten Form¹⁾

Das Redoxpotential E ist, wie die Nernstsche Gleichung beschreibt, konzentrationsabhängig! Für den Fall $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1$ folgt $E = E^0$! E^0 wird Normalpotential oder Standardpotential genannt. Es ist das Potential des Redoxsystems (in Volt) unter Standardbedingungen für den Fall $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1$ gemessen gegen eine Standardwasserstoffelektrode. Für diese wurde

¹⁾ bezogen auf die Standardkonzentration von $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

2. Versuchsaufgaben

2.1. Arbeitsorganisation

Achtung: Zur Versuchsvorbereitung sind die Ausführungen zur Praxis der Titration auf den Seiten 37 bis 40 (Vers. 3) zu studieren. Eine Gruppe am Versuch 4 beginnt mit der Bearbeitung der praktischen Aufgaben zu 2.2., die beiden anderen beginnen mit den Aufgaben zu 2.3.! Nachdem Sie damit fertig sind, tauschen Sie Ihre Arbeitsplätze!

2.2. Komplexometrie – Quantitative Bestimmung der Wasserhärte

2.2.1. Bestimmung der Karbonathärte

100 ml der ausgegebenen Wasserprobe werden in einen Erlenmeyerkolben pipettiert und mit 2 bis 3 Tropfen 0,1proz. Methylorange-Lösung als Indikator und einem Rührmagneten versetzt. Titrieren Sie langsam mit 0,1 N HCl, bis der gelbe Farbton in Zwiebelschalenfarbe umzuschlagen beginnt.

Karbonathärte: $c(M^{2+}) = 0,5 \text{ mmol/l} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot V$ alt: $\text{dH} = 2,8^{\circ} \text{dH} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot V$

($V =$ Verbrauch 0,1 N HCl in ml, $M^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$).

Ableitung dieser Beziehungen für Ca^{2+} bzw. CaO:

$\text{CaO} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $M(\text{CaO}) = 56 \text{ g/mol}$ da aber $z^* = 2$

\Rightarrow Äquivalent $M(1/z^* \text{CaO}) = 28 \text{ g/val}$. Das bedeutet, 1 ml verbrauchter 0,1 N HCl entspricht 0,05 mmol Ca^{2+} bzw. 2,8 mg CaO, welche sich in der 100 ml Wasserprobe befinden.

$c(M^{2+}) = 0,05 \text{ mmol/100 ml} = 0,5 \text{ mmol/l}$.

Laut Definition ist $1^{\circ} \text{dH} = 10 \text{ mg CaO/1000 ml Wasser}$ bzw. $1 \text{ mg/100 ml Wasser}$.

Also: $2,8 \text{ mg CaO/100 ml Wasser} = 1 \text{ ml } 0,1 \text{ N HCl}$

$1 \text{ mg CaO/100 ml Wasser} = 1^{\circ} \text{dH}$

daraus folgt $2,8^{\circ} \text{dH} = 2,8 \text{ mg CaO/100 ml Wasser} = 1 \text{ ml } 0,1 \text{ N HCl}$

2.2.2. Bestimmung der Gesamthärte

a) Grenzen der Methode: Die Bestimmung ist geeignet zur Untersuchung von Grund- und Oberflächenwasser. Sie wird durch Schwermetallionen gestört, da diese den Indikator blockieren. Diese Ionen können aber vor der Titration mit wenig KCN maskiert werden, da sie mit CN^- die stärkeren Komplexe bilden. Eine solche Prozedur ist nur dann notwendig, wenn z.B. der Eisengehalt über 5 mg/l liegt; das ist aber meist nicht der Fall, auch nicht bei den hier zu untersuchenden Proben.

b) Durchführung: Ermitteln Sie in einer Dreifachbestimmung die Gesamthärte der ausgegebenen Wasserprobe! 100 ml der ausgegebenen Wasserprobe werden in einen Erlenmeyerkolben pipettiert und mit der unter 2.2.1. ermittelten HCl-Menge versetzt. Man lässt noch 0,5 ml der Salzsäure zusätzlich zulaufen, gibt den Rührmagnet zu und kocht die Probe unter Rühren auf dem Heiz- und Rührgerät zur Vertreibung des CO_2 kurz auf. Nach dem Abkühlen der Probe auf $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ setzt man 5 ml 1 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Pufferlösung sowie 0,1-0,15 g (das entspricht einer Füllung des beigegebenen, gekürzten Hornlöffels oder 2 leicht gehäuften Mikrospatel) Eriochromschwarz T – Natriumchlorid-Mischung (1:100) zu und titriert mit 0,01 M (= 0,01 mmol/ml) EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von

rotviolett nach rein blau. Dabei kann man bis zur beginnenden Veränderung der Farbe die EDTA-Lösung zügig zutropfen bzw. zufließen lassen. Der Endpunkt wird durch vorsichtiges Zutropfen bestimmt. Der Verbrauch von 1 ml 0,01 M EDTA-Lösung entspricht somit der Wasserhärte $c(\text{M}^{2+})$ von 0,1 mmol/l bzw. der deutschen Härte von 0,56⁰ dH.

Berechnungen:

$$\text{Wasserhärte } c(\text{M}^{2+}) = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot 0,01 \text{ mmol/ml} \cdot 1000 \text{ ml/l}}{V_{\text{Probe}}}$$

$$\text{deutsche Härte (in } ^{\circ} \text{dH)} = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot [\text{EDTA}] \cdot 5,6 \text{ } ^{\circ} \text{dH/mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1000 \text{ ml/l}}{V_{\text{Probe}}}$$

V_{EDTA} = Verbrauch EDTA-Titrator in ml

V_{Probe} = Volumen der Wasserprobe in ml

[EDTA] = EDTA-Konzentration in mol/l

2.3. Redoxtitration – Manganometrie

2.3.1. Bestimmung des maßanalytischen Faktors einer ca. 0,1 N Kaliumpermanganatlösung

Maßlösungen von Kaliumpermanganat sind nicht titerkonstant, sie scheiden vor allem unter Lichteinwirkung sehr langsam Braunstein ab.

Aufgaben: Überlegen Sie, welche Eigenschaft des Permanganats und welche Reaktion dafür verantwortlich sind! Formulieren Sie die Gleichung der Reaktion!

Daher ist unmittelbar vor der Verwendung einer Kaliumpermanganatmaßlösung immer ihr maßanalytischer Faktor zu bestimmen. Hierzu wird als Standardtiterlösung eine genau 0,1 N Oxalsäurelösung ($f = 1,00$) genutzt. 20 ml dieser Oxalsäurelösung werden mit einer Pipette in einen mit destilliertem Wasser ausgespülten Erlenmeyerkolben überführt. Man fügt aus einem Messzylinder 10 ml reine 25%ige Schwefelsäure hinzu, gibt den plastummantelten Rührmagneten zu und erwärmt die Lösung unter Rühren auf ca. 80 °C. Aus einer Bürette tropft man dann langsam die ca. 0,1 N KMnO_4 -Titratorlösung zu. Vor jedem weiteren Zutropfen warten Sie, bis sich die Lösung entfärbt hat. Die Entfärbung erfolgt am Anfang langsam. Wenn sich im Verlauf der Titration genügend Mn^{2+} -Ionen gebildet haben, die katalytisch wirken, geht die Entfärbung schneller vor sich. Ist gegen Ende der Titration eine bleibende schwache Rosafärbung vorhanden, ist die Redoxreaktion beendet. Nach beendeter Titration ist das Rührstäbchen mit Hilfe eines Magnetstabes aus der Flüssigkeit zu entfernen, bevor Sie diese verwerfen. Diese Titration ist zweimal zu wiederholen. Bilden Sie den Mittelwert an verbrauchter KMnO_4 -Lösung aus den 3 V_{Titrator} -Werten und streichen Sie dabei höchstens

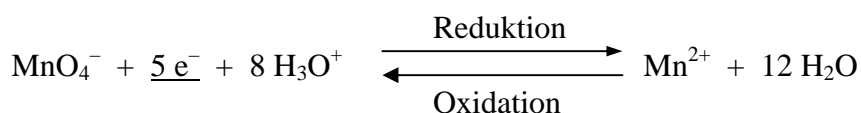
einen Wert, falls der mehr als 0,3 ml vom Durchschnitt abweicht. Berechnen Sie damit den Faktor $f_{\text{Permanganat}}$ (vgl. Seite 31).

2.3.2. Manganometrische Bestimmung einer unbekannt Masse Eisen-II-sulfat

- Vom Assistenten erhalten Sie einen mit Stopfen verschlossenen 100 ml Messkolben, in welchen dieser ein Ihnen unbekanntes Volumen einer Eisen-II-sulfat-Maßlösung eingefüllt hat. Sie bestimmen die im Messkolben insgesamt enthaltene Masse FeSO_4 .
- Dazu ist der Messkolben mit dem Eisen-II-sulfat bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufzufüllen, zu verschließen und mehrmals umzuschütteln. Sollte nach dem Durchmischen sich der Meniskus unterhalb der Eichmarke befinden, nicht erneut auffüllen, denn ein Teil der Flüssigkeit befindet sich am Hals des Messkolbens und am Stopfen.
- Spülen Sie eine saubere und trockene 20 ml Pipette mit dieser Eisen-II-sulfatlösung und entnehmen Sie damit 20 ml Lösung aus dem 100 ml Messkolben und pipettieren Sie sie in den mit dest. H_2O gründlich ausgespülten Erlenmeyerkolben der bereits das abgespülte Magnetührstäbchen enthält!
- Versetzen Sie diese Probe danach noch mit 10 ml 2 M H_2SO_4 (H_3O^+ -Lieferant), 2 ml 1 M H_3PO_4 („Maskierung von Fe^{3+} -Ionen“, um den ÄP besser zu erkennen) und noch etwa 150 ml dest. H_2O . (Damit ist gleich die Kolbeninnenwand zu spülen.)
- Unter Rühren lassen Sie aus der Bürette die ca. 0,1 N KMnO_4 -Titrator-Lösung langsam zutropfen, bis die Farbe Rosa bestehen bleibt.
- Diese Titration ist zweimal zu wiederholen. Bilden Sie den Mittelwert an verbrauchter KMnO_4 -Lösung aus den 3 V_{Titrator} -Werten und streichen Sie dabei höchstens einen Wert, falls der mehr als 0,3 ml vom Durchschnitt abweicht.
- Die Berechnung der Masse FeSO_4 , die sich im Kolben befand, erfolgt unter Berücksichtigung des maßanalytischen Faktors der KMnO_4 -Titrator-Lösung in Milligramm auf 1 mg genau! (*Achtung!* Sie haben für diese Titration nur 1/5 des Inhalts des Messkolbens verwendet!) Das zur Berechnung benötigte maßanalytische Äquivalent beträgt 15,2 mg FeSO_4 /ml 0,1 N KMnO_4 -Lösung (= Titer).

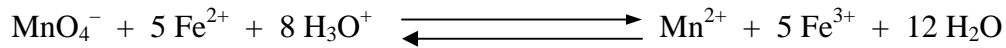
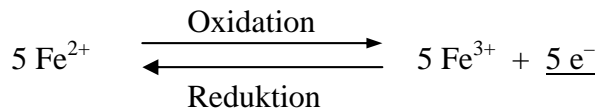
Aufstellen der Reaktionsgleichung dieser Titration:

1. Redoxpaar:



56 Versuch 4: Volumetrie II – Komplexometrie und Redox Titration

2. Redoxpaar:



Aufgabe: Erklären Sie anhand dieser Gleichung das maßanalytische Äquivalent von 15,2 mg FeSO_4 /ml 0,1 N KMnO_4 -Lösung!

2.4. Entsorgung

- Alle Lösungen in das Abwasser (Ausguss)!
- Benutzte Geräte (außer den halbautomatischen Büretten) mit dest. Wasser spülen.

2.5. Verwendete Gefahrstoffe

10-25% ige Salzsäure ¹⁾	HCl:	X _i ,	R: 36/37/38,	S: 26,
5-10% iger Ammoniak ¹⁾	NH ₃ :	X _i ,	R: 36/37/38,	
Ammoniumchlorid ²⁾	NH ₄ Cl:	X _n ,	R: 22-36,	S: (2)-22,
Eriochromschwarz T:		X _i , N,	R: 36-51/53,	S: 26-61,
Titriplex III® ²⁾ :		X _n ,	R: 22,	
Eisen-II-sulfat ²⁾	FeSO ₄ :	X _n ,	R: 22,	S: 24/25,
Kaliumpermanganat ²⁾	KMnO ₄ :	O, X _n , N,	R: 8-22-50/53,	S: (2)-60-61,
≥ 5% ige Oxalsäure ¹⁾	(COOH) ₂ :	X _n ,	R: 21/22,	S: (2)-24/25,

¹⁾Niedrigster in der Gefahrstoffliste noch eingestuft Konzentrationsbereich, die im Versuch verwendete Konzentration liegt noch wesentlich darunter!

²⁾Nur als Feststoff in der Gefahrstoffliste eingestuft, für die im Versuch benutzten, verdünnten Lösungen (≤ 1 M) liegen keine Gefahrstoffeinstufungen vor.

Protokoll

Datum

Name

Versuch 4: Volumetrie II – Komplexometrie und Redox Titration

Versuchsaufgaben:

2.2. Komplexometrie – Quantitative Bestimmung der Wasserhärte

2.2.1. Bestimmung der Karbonathärte der Wasserprobe Nr.

V(0,1 N HCl) = ml c(M²⁺) = mmol/l
deutsche Härte = ° dH.

2.2.2. Bestimmung der Gesamthärte

1. Titration	V(0,01 M EDTA) =	ml	
2. Titration	V(0,01 M EDTA) =	ml	
3. Titration	V(0,01 M EDTA) =	ml	
<hr/>			
Mittelwert	V(0,01 M EDTA) =	ml	
Gesamthärte $c(M^{2+}) =$		mmol/l	deutsche Härte = $^{\circ}$ dH.

2.3. Redoxtitration – Manganometrie

2.3.1. Bestimmung des maßanalytischen Faktors einer ca. 0,1 N Kaliumpermanganatlösung

1. Titration	V(0,1 N $KMnO_4$) =	ml	
2. Titration	V(0,1 N $KMnO_4$) =	ml	
3. Titration	V(0,1 N $KMnO_4$) =	ml	
<hr/>			
Mittelwert	V(0,1 N $KMnO_4$) =	ml	$\Rightarrow f_{\text{Titrator}} =$

2.3.2. Manganometrische Bestimmung einer unbekanntenen Masse Eisen-II-sulfat

1. Titration	V(0,1 N $KMnO_4$) =	ml	
2. Titration	V(0,1 N $KMnO_4$) =	ml	
3. Titration	V(0,1 N $KMnO_4$) =	ml	
<hr/>			
Mittelwert	V(0,1 N $KMnO_4$) =	ml	$\Rightarrow \underline{m(FeSO_4)} =$ <u> </u> mg

Weitere Aufgaben zur Vorbereitung:

Wie viel Gramm $KMnO_4$ (Molmasse 158 g/mol) sind zur Herstellung von 600 ml 0,1 N Lösung einzuwägen, die a) im schwefelsaurem und b) im alkalischen Milieu verwendet wird? Wie viel Milligramm Eisensulfat enthält 1 ml einer 0,1 N $FeSO_4$ -Lösung in der Manganometrie? Erläutern Sie den Unterschied zwischen einer 1 N und einer 1 M $KMnO_4$ -Lösung!

Übungsaufgaben zum Versuch:

1.) Der Infusionselektrolyt 141 (ein Tropf) enthält in 1000 ml Lösung neben Sorbit 136 mval Na^+ , 5 mval K^+ , 4 mval Ca^{2+} , 1 mval Mg^{2+} , 109 mval Cl^- und 37 mval AcO^- .

Berechnen Sie, wie viel g welchen Stoffes jeweils eingewogen werden müssen! Beachten Sie, dass Sie nur Salze (z. B. Natriumacetat $NaOAc = H_3CCO_2Na$ oder $MgCl_2$) aber keine Ionen einwiegen können!

1 Äquivalent = 1 Val (Äquivalentmengeneinheit: val, mval = millival = 10^{-3} val)

58 Versuch 4: Volumetrie II – Komplexometrie und Redoxtitration

2.) Wie groß ist bei 25 °C das Potential E von Lösungen, die a) 1 mol⁻¹ Fe³⁺ und 0,001 mol⁻¹ Fe²⁺ und b) 0,001 mol⁻¹ Fe³⁺ und 1 mol⁻¹ Fe²⁺ enthalten? $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\text{O}} = +0,77 \text{ V}$. Welche der Lösungen oxydiert stärker?

3.) Bei der Titration einer Eisen(II)-sulfatlösung mit Kaliumpermanganat wird das Mn(VII) im KMnO₄ zum Mn(II) reduziert, das Fe²⁺ im FeSO₄ zum Fe³⁺ oxydiert. Man verbraucht 10 ml 0,1N KMnO₄-Lösung. Wie viel mg FeSO₄ befinden sich in der Lösung? Bei Redoxreaktionen gilt für die Berechnung der Molmasse des Äquivalentes:

$$M\left(\frac{1}{z^*} X\right) = \frac{M(X)}{z^*}$$

dabei ist $z^* = \text{Zahl ausgetauschter Elektronen}$.