

## Manganometrie<sup>1</sup>

Die Manganometrie ist ein wichtiges Analyseverfahren zur Bestimmung der Konzentration von reduzierenden Substanzen.

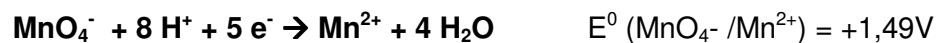
Bei der Manganometrischen Konzentrationsbestimmung handelt es sich um eine Redox titration mit Kaliumpermanganatlösung als Maßlösung.

Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass auf Grund der starken violetten Eigenfärbung des Permanganats kein separater Indikator nötig ist.

Den Endpunkt der Titration erkennt man daran, dass sich die Probelösung dauerhaft violett färbt.

Das Redoxverhalten von Permanganat ist allerdings abhängig vom Milieu, in dem es sich befindet. Die unterschiedlichen Reaktionen sehen wie folgt aus:

### In saurem Milieu:



Zur Abspaltung der Sauerstoff-Ionen aus den Permanganat-Ionen dienen in erster Linie Protonen. Deshalb ist das Redoxpotential des Systems im sauren Milieu besonders hoch.

Hierbei ändert sich die Farbe der Permanganatlösung von violett zu „leicht violett“ bis farblos.

### In neutralem/leicht alkalischem Milieu:



Das violette Permanganat wird hierbei zu braunem Mangandioxid (Braunstein) umgewandelt.

### In stark alkalischem Milieu:



Aus der violetten Permanganatlösung entsteht eine grüne Manganatlösung.

Anwendung findet die Manganometrie vor allem in folgenden Bereichen:

- Bestimmung von Eisen(II) bei der Stahl-Analyse (Oxidation zu Eisen(III))
- Bestimmung von Mangan als störendes Stahlbegleitmetall (Mn wird zu Mn(IV) oxidiert, mit Oxalat reduziert, nicht verbrauchtes Oxalat wird mit  $\text{KMnO}_4$  zurücktitriert)
- Bestimmung von Wasserstoffperoxid (gibt in saurem Milieu mit  $\text{KMnO}_4$  freien Sauerstoff).
- Bestimmung von Nitrit (Oxidation zu Nitrat).
- Bestimmung mehrerer reduzierender Substanzen in Gewässern.
- Indirekt die Bestimmung von  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Ca}^{2+}$  reagiert mit einer bestimmten Menge an Oxalsäure. Die übrig gebliebene Oxalsäure wird manganometrisch bestimmt).

---

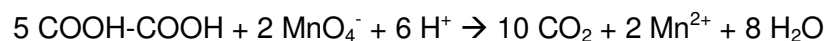
<sup>1</sup> Autoren: C. Edler, M. Windmann, A. K. Tibo

**Eichung der Kaliumpermanganatlösung:**

Durch Bestandteile im Glas, Staub oder andere Verunreinigungen kann sich die Konzentration einer Kaliumpermanganatlösung schnell verändern. Es ist also ratsam vor jedem Versuch den Titer der Lösung festzustellen.

Was ist ein Titer?

Als Titer oder Normalfaktor bezeichnet man den Faktor, der die Abweichung der tatsächlichen Konzentration einer Maßlösung von der Nennkonzentration der Lösung angibt. Die klassische Ursubstantz in der Manganometrie ist Oxalat bzw. Oxalsäure. Mit dieser titriert man die vorhandene Kaliumpermanganatlösung (im sauren Milieu) um den Titer bestimmen zu können.



Beispiel:

Wir haben eine 0,01 molare Kaliumpermanganatlösung. Durch Titration mit Oxalsäure haben wir festgestellt, dass die genaue Konzentration nicht mehr 0,01 mol/L ist, sondern nur noch 0,009 mol/L

Der Titer  $f$  berechnet sich nun folgendermaßen:

$$f = c_{\text{exp.}} / c_{\text{theor.}} \quad f = 0,009 \text{ mol/L} / 0,01 \text{ mol/L} = 0,9$$

Daraus ergibt sich bei der Titration mit eingestellter Lösung:

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

bzw. für die Titrationsgleichung:

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

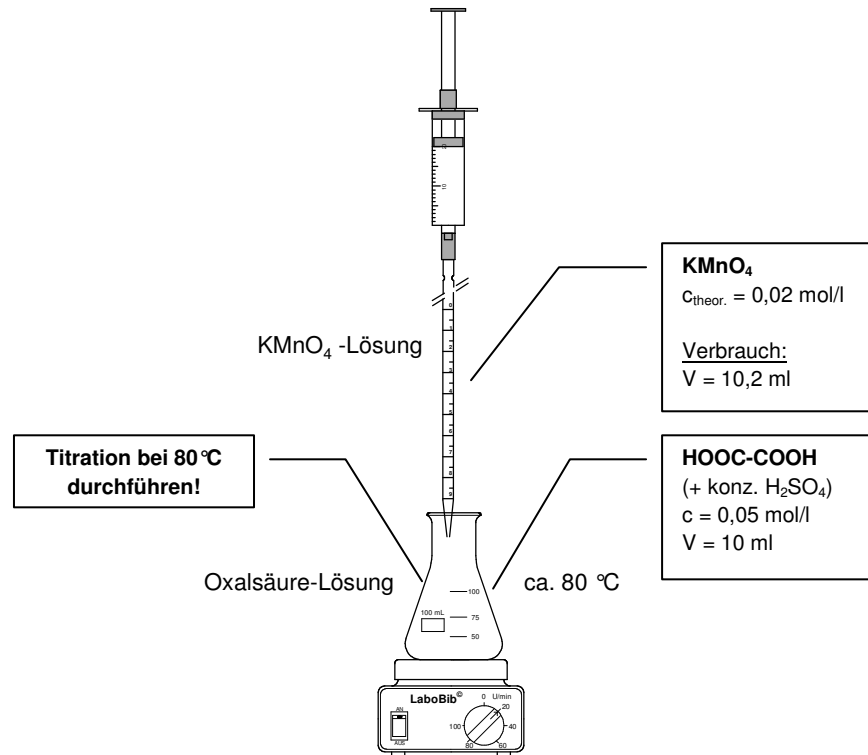
Durch diese Maßnahme können Ungenauigkeiten bei den Messungen verhindert werden, ohne jedesmal eine neue Kaliumpermanganatlösung aufsetzen zu müssen.

## Manganometrie

(Schülvortrag + Demonstrationsversuch)

### (1) Bestimmung des Titers (f)

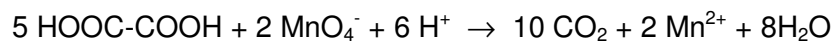
→ Titration von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat



Ziel: Titer (f) der Kalium-Permanganat Lösung bestimmen:

$$f = \frac{C_{\text{exp.}}}{C_{\text{theor.}}}$$

a)  $c_{\text{exp.}}$  bestimmen



Rechnung

$$5 \cdot n(\text{KMnO}_4) = 2 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$$

$$5 \cdot c_{\text{exp.}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 2 \cdot c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$$

$$5 \cdot c_{\text{exp.}}(\text{KMnO}_4) \cdot 10,2 \text{ ml} = 2 \cdot 0,05 \text{ mol/l} \cdot 10 \text{ ml}$$

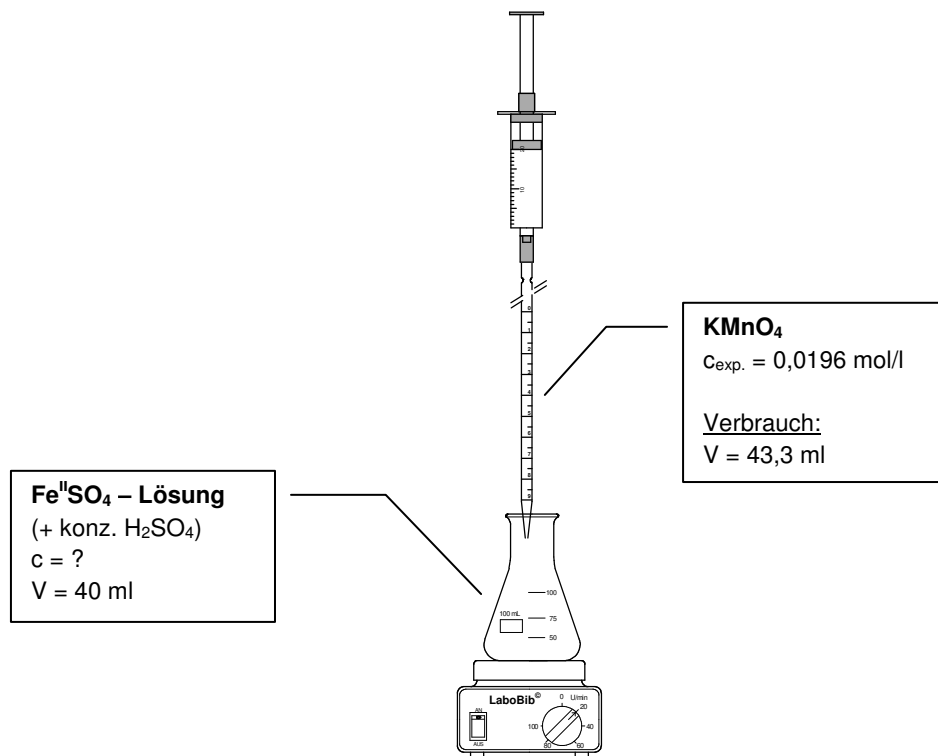
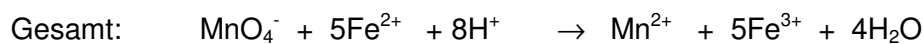
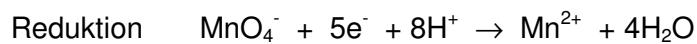
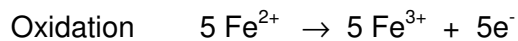
$$c_{\text{exp.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{2 \cdot 0,05 \text{ mol/l} \cdot 10 \text{ ml}}{5 \cdot 10,2 \text{ ml}} = 0,0196 \text{ mol/l}$$

b) Titer (f) berechnen

$$f = \frac{C_{\text{exp.}}}{C_{\text{theor.}}} = \frac{0,0196 \text{ mol/l}}{0,02 \text{ mol/l}} = 0,98$$

**(2) Manganometrische Konzentrationsbestimmung von Eisen(II)sulfat**

→ Titration von Eisen(II)-Sulfat-Lösung mit Kaliumpermanganat

Reaktion:**Bestimmung der Konzentration der Eisen(II)-Sulfat-Lösung**

- $V(\text{FeSO}_4) = 40 \text{ ml}$
- $c_{\text{exp.}}(\text{KMnO}_4) = f \cdot c_{\text{theor.}}(\text{KMnO}_4) = 0,0196 \text{ mol/l}$
- $V(\text{KMnO}_4) = 43,3 \text{ ml}$
- $c(\text{FeSO}_4) = ?$

Rechnung

$$5 \cdot n(\text{KMnO}_4) = 1 \cdot n(\text{FeSO}_4)$$

$$5 \cdot c_{\text{exp.}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = c(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4)$$

$$5 \cdot 0,0196 \text{ mol/l} \cdot 43,3 \text{ ml} = c(\text{FeSO}_4) \cdot 40 \text{ ml}$$

$$c(\text{FeSO}_4) = \frac{5 \cdot 0,0196 \text{ mol/l} \cdot 43,3 \text{ ml}}{40 \text{ ml}} = 0,106 \text{ mol/l}$$

## Die Iodometrie<sup>2</sup>

### Allgemeines zur Iodometrie

Bei der Iodometrie handelt es sich um eine vielseitige titrimetrische Redoxanalysemethode, die auf der Umwandlung von Iodid-Ionen in Iod und umgekehrt ( $2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ ) beruht. Sie kann sowohl zur quantitativen Bestimmung von Reduktions- als auch von Oxidationsmitteln dienen. Dies ist möglich, weil das Redoxpaar  $2 \text{I}^-/\text{I}_2$  eine mittlere Stellung in der Spannungsreihe einnimmt ( $E^0 = 0,54 \text{ V} \rightarrow$  schwaches Oxidationsmittel).

In der Vielseitigkeit liegt jedoch auch das größte Problem der Methode, weil die Bestimmung eines Stoffes leicht durch andere in der zu analysierenden Probe enthaltene Stoffe verfälscht werden kann. Verwechslungsgefahr der Iodometrie besteht mit der Iodatometrie, bei der Redoxeigenschaften von Iodat-Ionen ( $\text{IO}_3^-$ ) genutzt werden.

### Bestimmung von Reduktionsmitteln

In diesem Fall reduziert das Analyt Iod zu Iodid-Ionen. Um Reduktionsmittel zu analysieren, können zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden:

Die **direkte Titration** ist geeignet, wenn der Analyt schnell und vollständig mit Iod reagiert. Bei diesem Verfahren wird die Probe direkt mit einer Iodmaßlösung titriert. Über den Volumenverbrauch an Maßlösung bis zum Äquivalenzpunkt kann dann auf die Stoffmenge des Analyts geschlossen werden.

Die sogenannte **Rücktitration** bietet sich bei recht langsam mit Iod reagierenden Analyten an. Hier wird die Probe mit einem bekannten Überschuss an Iodmaßlösung versetzt und eine Zeit lang stehen gelassen, bis der Analyt sich vollständig mit dem Iod umgesetzt hat. Die nicht umgesetzte Restmenge an Iod kann nun mit Natriumthiosulfatlösung ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) titrimetrisch bestimmt werden, wobei das restliche Iod zu Iodid-Ionen und die Thiosulfat-Ionen zu Tetrathionat-Ionen umgesetzt werden:  $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Über die so bestimmte Restmenge an Iod kann nun auf die Stoffmenge des Analyts geschlossen werden.

### Herstellung einer Iodmaßlösung

Da Iod in Wasser schlecht löslich ist, wird Iod zu einer Kaliumiodid-Lösung gegeben, sodass es sich unter Bildung von Polyiodid-Ionen löst:  $2 \text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^- + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_5^-$

Die entstandenen  $\text{I}_3^-$ - und  $\text{I}_5^-$ -Ionen verhalten sich wie Iod-Moleküle. Da jedoch das Einwiegen von Iod oft problematisch ist (hoher Dampfdruck  $\rightarrow$  flüchtig) wird eine Iodmaßlösung häufig auch aus Kaliumiodat und Kaliumiodid hergestellt (Komproportionierungsreaktion).

### Bestimmung von Oxidationsmitteln

Hier oxidiert der Analyt Iodid-Ionen zu Iod. Zuerst wird ein Überschuss an Iodid-Ionen zur Probe gegeben, sodass sich der Analyt vollständig mit den Iodid-Ionen (von denen eine Restmenge erhalten bleibt) zu Iod umsetzt. Wie bei der Beschreibung der Rücktitration eines reduzierend wirkenden Analyts wird auch nun die Stoffmenge an Iod durch eine Titration mit Natriumthiosulfat-Lösung ermittelt, sodass aus dem Volumenverbrauch bis zum Äquivalenzpunkt auf die vorhandene Iodmenge und damit auf die Menge des Analyts geschlossen werden kann.

---

<sup>2</sup> von Jan Philipp Adam, Elina Henning und Rosanne Sprute

**Identifikation des Äquivalenzpunktes**

Zwar hat Iod eine braungelbe Eigenfarbe, nur mit Hilfe dieser Färbung den Äquivalenzpunkt zu erkennen, ist jedoch kaum möglich. Deshalb wird oft kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes Stärkelösung als Indikator zum Titrand gegeben, sodass die tiefblaue Färbung des Iod-Stärke-Komplexes die exakte Identifikation des Äquivalenzpunktes vereinfacht. Die Färbung rührt von der Einlagerung der Polyiodid-Ionen in das in der Stärke vorhandene Polysaccharid Amylose her.