

1. Weshalb wird für manganometrische Titrations für die Erkennung des Äquivalenzpunktes kein Indikator benötigt?
2. Weshalb werden manganometrische Titrations in den Regel im sauren Milieu durchgeführt? Zur Ansäuerung wird jedoch nicht HCl, sondern Schwefelsäure genutzt. Erklären Sie diese Sachverhalte.
3. 136,5 mg Calciumoxalat (CaC_2O_4) verbrauchen bis zum Äquivalenzpunkt 20,15 mL KMnO_4 -Maßlösung.
 - a) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Redox Titration mit Gegenionen an, wenn mit Schwefelsäure angesäuert wurde.
 - b) Berechnen Sie die genaue Konzentration der Maßlösung. Geben Sie auch eine Sollkonzentration und den dazugehörigen Titer an.
4. Eine Gesteinsprobe enthält ca. 90% CaCO_3 . Der exakte Masseanteil soll manganometrisch ermittelt werden: Das Mineral wird gelöst, und Ca^{2+} als Calciumoxalat-Monohydrat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gefällt. Der Niederschlag wird als Oxalsäure in Lösung gebracht und der Gehalt durch Titration mit KMnO_4 -Maßlösung ($c = 0,05 \text{ mol/L}$; $t = 0,9953$) bestimmt.
 - a) Berechnen Sie die erforderliche Einwaage an Gestein, wenn der Verbrauch an Maßlösung ca. 20 mL betragen soll.
 - b) Bei einer Einwaage von 0,3530 g Gestein beträgt der Verbrauch an Maßlösung 22,00 mL. Berechnen Sie den Massenanteil CaCO_3 im Gestein.
5. Von 100 mL einer Fe^{2+} -Lösung wurde ein Aliquot von 25 mL einer manganometrischen Titration mit KMnO_4 ($c = 0,02 \text{ mol/L}$, $t = 1,021$) unterzogen. Dabei wurde versehentlich übertitriert. Um trotzdem noch ein Ergebnis berechnen zu können wurden zusätzlich 0,2035 g Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat im Gefäß gelöst und bis zum Äquivalenzpunkt weiter titriert. Der Gesamtverbrauch lag bei 26,15 mL Maßlösung. Berechnen Sie $m(\text{Fe}^{2+})$ in der Stammlösung.
6. Nitritbestimmung nach LUNGE: Zur Bestimmung des Gehalts an Nitrit werden 20 mL Kaliumpermanganat-Maßlösung ($c_{\text{soil}} = 0,02 \text{ mol/L}$, $t = 0,989$) in ein Becherglas vorgelegt und anschließend die Probelösung mit der Burette bis zum Farbumschlag dazugetropft.
 - a) Wie wird diese Art der Titration (Maßlösung als Vorlage, Titration mit Probelösung) genannt? Welche Gründe können dafür sprechen, die Titration in dieser Weise durchzuführen? Welche Farbänderung lässt sich am Umschlagpunkt beobachten?
 - b) Bestimmen Sie $c(\text{Nitrit})$, wenn bis zum Umschlagpunkt 14,4 mL Probelösung verbraucht wurden. Antwort: 0,0687 mol/L
7. Der Titer einer 0,02-M- KMnO_4 -Maßlösung wird mit Hilfe von Natriumoxalat $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bestimmt. Anschließend wird diese Maßlösung benutzt, um den Fe^{2+} -Gehalt einer Probe zu ermitteln.
 - a) Welche Masse an $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ist einzuwiegen, wenn bei der Titration 25 mL Maßlösung verbraucht werden sollen ($c_{\text{soil}} = 0,02 \text{ mol/L}$) Antwort: 167,5 mg
 - b) Bei Einwaage von 190,5 mg Na-Oxalat beträgt der Verbrauch 27,20 mL Maßlösung. Berechnen Sie den Titer der KMnO_4 -Maßlösung. Antwort: $t = 1,0453$
 - c) Geben Sie die Redox-Reaktion für die anschließende Titration der Fe^{2+} -Probelösung an.
 - d) 25 mL einer Fe^{2+} -Probelösung wurden mit der KMnO_4 -Maßlösung ($c = 0,02 \text{ mol/L}$, $t = \text{siehe Antwort Aufgabe b}$), wenn dort kein realistisches Ergebnis, gehen Sie von $t = 1,000$ aus) titriert. Es wurde versehentlich übertitriert. Deshalb wurde 0,1483 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in der Lösung gelöst, um den Gehalt an Fe^{2+} zu erhöhen und bis zum neuen Umschlagpunkt weiter titriert. Es ergab sich ein Gesamtverbrauch von 25,87 mL KMnO_4 -Lsg. Berechnen Sie die Massenkonzentration $\beta(\text{Fe}^{2+})$ der Probelösung. Antwort: 4,849 g/L

Musterlösung

Nr. 1

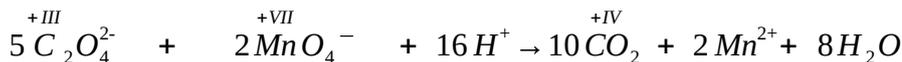
MnO_4^- ist ein intensiv färbendes Ion. Schon der erste Tropfen Überschuss an Maßreagenz führt zu einer Violettfärbung. Der ÄP lässt sich also gut erkennen.

Nr. 2

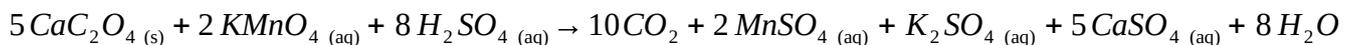
- vgl. vorgefertigte Halbreaktion aus dem Tabellenbuch: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$
Man sieht eine hohe Abhängigkeit von $c(\text{H}^+)$, da Koeffizient 8. Die Oxidationskraft von MnO_4^- ist stark pH-abhängig. Eine hohe H_3O^+ -Konzentration verschiebt das Gleichgewicht nach dem *Prinzip des kleinsten Zwangs (Prinzip von Le Chatelier)* stark auf die Produktseite, d.h. die Fähigkeit einem Reaktionspartner e^- zu entreißen nimmt zu.
Bei neutraleren pH-Werten oder gar alkalischen pH-Werten erfolgt die Reduktion nicht bis zur Stufe +II, sondern nur bis zur Stufe +IV, also der Bildung von *Braunstein* (MnO_2). Nur in sauren Lösungen geht MnO_4^- vollständig in Mn^{2+} über.
- Zum Ansäuern darf nicht HCl genutzt werden, da hier das MnO_4^- das Cl^- zu Cl_2 oxidieren kann. Das Titrationsergebnis würde verfälscht.

Nr. 3 **Auf leicht geänderte Aufgabenstellung achten.**

Erst mal ohne Gegenionen einrichten!



Erst am Ende die Gegenionen ergänzen! Statt 16 H^+ schreibt man 8 H_2SO_4 . Auf der anderen Seite lässt man Mangansulfat, Calciumsulfat und Kaliumsulfat entstehen.

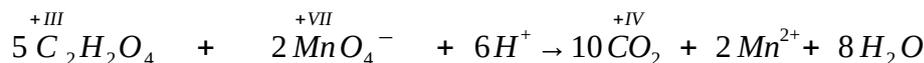


- $n(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 1,0657377 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. \Rightarrow wegen 5:2-Verhältnis $\Rightarrow n(\text{KMnO}_4) \approx 4,262295 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
- $c(\text{KMnO}_4) \approx 4,262295 \cdot 10^{-4} \text{ mol} : 0,02015 \text{ L} \approx 0,02115 \text{ mol/L}$
- Das liegt ziemlich nahe an $c = 0,02 \text{ mol/L} \Rightarrow c_{\text{soil}} = 0,02 \text{ mol/L} \Rightarrow t = c_{\text{ist}}/c_{\text{soil}} \approx \underline{1,0576}$

Nr. 4

a) In 20 mL KMnO_4 -Lsg. enthalten: $n = c \cdot V \cdot t = 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} \cdot 0,9953 = 9,953 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

- Aufstellen der Reaktionsgleichung der Redox titration wegen des Koeffizientenverhältnisses:



$$\underline{2,48825 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} \leftarrow 9,953 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad [\text{wegen } 5 : 2 \text{ -Verhältnisses}]$$

- Damit $2,48825 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Oxalsäure in der titrierten Lösung vorhanden sind, müssen zuvor auch $2,48825 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Calciumoxalat-Dihydrat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gefällt worden sein. Diese Stoffmenge enthält auch $n(\text{Ca}^{2+}) = 2,48825 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Ca^{2+} . Es muss also Gestein mit $n(\text{CaCO}_3) = 2,48825 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ CaCO_3 eingesetzt werden (1:1:1:1-Verhältnis)
- Umrechnung in eine Masse: $m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3) = 2,48825 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 100,1 \text{ g/mol} \approx 0,24907 \text{ g}$ reines CaCO_3 .
- Berücksichtigung des Massenanteils $w(\text{CaCO}_3)$ im Gestein:

$$w(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{Gestein})} \Rightarrow m(\text{Gestein}) \approx \frac{0,24907 \text{ g}}{0,9} \approx 0,277 \text{ g Gestein}$$

ALTERNATIVE BERECHNUNG mit „Äquivalenmassen bei Redox titrationen“ (vgl. Tabellenbuch 12.7:)

- Da für eine 0,02M-KMnO₄-Lsg. $m_{\text{eq}}(\text{CaCO}_3) = 5,005 \text{ mg/mL}$ beträgt (**vgl. Tabellenbuch 12.7!**), muss für eine 0,05-molare-KMnO₄-Lsg. die Äquivalentmasse m_{eq} 2,5 mal größer sein. $m_{\text{eq}}(\text{CaCO}_3) = 12,5125 \text{ mg/mL}$. Das heißt: 1 mL 0,05M-KMnO₄-Maßlösung entspricht 12,5125 mg CaCO₃.
- Für 20 mL Maßlösung ergeben sich: $m(\text{CaCO}_3) = m_{\text{eq}} \cdot V \cdot t = 12,5125 \text{ mg/mL} \cdot 20 \text{ mL} \cdot 0,9953 \approx 249,07 \text{ mg}$. Berücksichtigt man den Massenanteil folgt auch hier $m(\text{Gestein}) = 249,07 \text{ mg} : 0,9 = 277 \text{ mg}$ Gestein.

Der große Vorteil bei der Nutzung von Äquivalentmassen: Man muss nicht die Reaktionsgleichung mit dem Koeffizientenverhältnis aufstellen. Die Berechnung kann so viel schneller und weniger fehleranfällig erfolgen. Koeffizientenverhältnisse und molare Massen sind alle schon eingerechnet! Allerdings werden in Aufgabenstellungen häufig auch explizit die Redoxreaktionen verlangt.

b)

- In 22 mL KMnO₄-Lsg. enthalten: $n = c \cdot V \cdot t = 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,022 \text{ L} \cdot 0,9953 = 1,09483 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- wegen 5 : 2 -Verhältnisses [*siehe a*]: $n(\text{CaCO}_3) = 2,737075 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- Umrechnung in eine Masse: $m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3) = 2,737075 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 100,1 \text{ g/mol} \approx 0,27398 \text{ g}$ reines CaCO₃.
- Berechnung des Massenanteils $w(\text{CaCO}_3)$ im Gestein: $w(\text{CaCO}_3) \approx \frac{0,27398 \text{ g}}{0,3530 \text{ g}} \approx 0,776$ (77,6%)

ALTERNATIVE BERECHNUNG mit Äquivalentmassen (vgl. auch oben Notiertes)

- $m(\text{CaCO}_3) = m_{\text{eq}} \cdot V \cdot t = 12,5125 \text{ mg/mL} \cdot 22 \text{ mL} \cdot 0,9953 \approx 273,98 \text{ mg}$ reines CaCO₃.
- Berechnung des Massenanteils $w(\text{CaCO}_3)$ im Gestein: $w(\text{CaCO}_3) \approx \frac{273,98 \text{ mg}}{353,0 \text{ mg}} \approx 0,776$ (77,6%)

| |
|---------------|
| Nr. 5 – Nr. 7 |
|---------------|

fehlen noch. vgl. Unterrichtsunterlagen.