

1. Manganometrische Titrationsen

1.1 V = 75 mL einer H₂O₂-Lösung werden auf 250 mL aufgefüllt. Ein 50 mL-Aliquot dieser Lösung verbraucht bis zum Umschlagpunkt 22,6 mL Kaliumpermanganat-Maßlösung (c = 0,02 mol/L, t = 0,978). (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Winter 1998/1999)

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung zwischen H₂O₂ und KMnO₄.
- b) Berechnen Sie β(H₂O₂) in der ursprünglichen Lösung.
- c) Wie viel KMnO₄ müssten in 750 mL der Maßlösung gelöst werden, um t = 1,000 zu erhalten? Volumeneffekte beim Lösen des Salzes werden vernachlässigt, d.h. das Volumen soll auch nach Stoffzugabe noch 750 mL betragen.

1.2 Eine Probe enthält Fe²⁺ und Fe³⁺-Ionen, der Gesamtgehalt β(Fe) soll durch eine manganometrische Titration bestimmt werden. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Sommer 2008)

- a) Vor der eigentlichen Bestimmung wird die Probe mit einem Überschuss an Natriumsulfit versetzt und erhitzt. Anschließend wird mit Schwefelsäure angesäuert und ca. 10 Minuten die Lösung gesiedet. Erklären Sie weshalb diese Schritte notwendig sind. Geben Sie für jeden Arbeitsschritt eine passende Reaktionsgleichung an.
- b) Wie viel Milligramm Natriumoxalat müssen zur Titerstellung der Kaliumpermanganat-Maßlösung (c_{soil} = 0,02 mol/L) eingewogen werden, damit bis zum Äquivalenzpunkt 20,00 mL Maßlösung verbraucht werden?
- c) Tatsächlich wurden bis zum Äquivalenzpunkt 20,12 mL verbraucht. Berechnen Sie den Titer t der Maßlösung.
- d) Bei der manganometrischen Titration von 100 mL der Fe-haltigen Probelösung wurden 8,02 mL Maßlösung verbraucht. Berechnen Sie die Massenkonzentration β(Fe). Hinweis: Sind Sie bei Teilaufgabe c) zu keinem Ergebnis gekommen, so gehen Sie von t = 1,0000 aus.

1.3 Manganometrische Kalkbestimmung (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Sommer 2018 + Sommer 2019)

- a) Manganometrische Titrationsen werden in der Regel in saurer Umgebung durchgeführt. In zu schwach sauren, neutralen oder alkalischen Medien sind die Ergebnisse häufig nicht zu verwerten. Begründen Sie!
- b) Das Ansäuern darf allerdings nicht mit Salzsäure erfolgen. Begründen Sie!
- c) Zur Bestimmung des Kalkgehalts in einem Gestein soll die Probe in Säure aufgelöst und auf 200 mL verdünnt werden. In einem Aliquot von 25 mL soll dann das Calcium als Calciumoxalat gefällt werden. Nach Abtrennung und Waschen wird der Niederschlag in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit KMnO₄-Maßlösung (c = 0,02 mol/L) titriert.
 - I) Welche Masse an Gestein ist einzuwiegen, wenn der Kalkanteil ca. 95% beträgt und der Sollverbrauch bei der Titration bei 20 mL liegt?
 - II) Wiegt man 1,301 Gramm Gesteinprobe ein, so liegt der Verbrauch bei 17,0 mL. Berechnen Sie den Kalkgehalt im Gestein in w(CaCO₃)
 - III) Der Umgang mit konzentrierter Schwefelsäure birgt gegenüber dem Umgang mit konzentrierter Salzsäuren Besonderen Gefahren. Benennen Sie eine solche spezielle auf die Schwefelsäure zutreffende Gefahr.

2. Iodometrische Titrationsen

2.1 Bei der quantitativen Bestimmung von Cu²⁺ und H₂S sollen jeweils eine Thiosulfat-Maßlösung zur Titration benutzt werden. Je nach Analyt (Cu²⁺ oder H₂S) wird darüber hinaus noch Kaliumiodid oder eine Iod-Maßlösung eingesetzt.

- a) Beschreiben Sie jeweils das Prinzip zur quantitativen Bestimmungen von H₂S und zur Bestimmung von Cu²⁺. Geben Sie für die beiden Bestimmungen alle relevanten Reaktionsgleichungen an.
- b) 110,2 mg Kaliumiodat wurden mit verdünnter Schwefelsäure und einem Überschuss Kaliumiodidlösung versetzt. Bei der anschließenden Titration werden bis zum Äquivalenzpunkt 31,10 mL Thiosulfatlösung mit der Sollkonzentration $\tilde{c}(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ verbraucht. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Entstehung von Iod an und berechnen Sie den Titer der Maßlösung. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2005/06).

2.2 Der Titer einer Natriumthiosulfat-Lösung kann mithilfe einer Iodlösung bestimmt werden. Die Iodlösung soll dabei aus Kaliumiodat und Kaliumiodid hergestellt werden. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2007)

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen zwischen der Natriumthiosulfat-Lösung und Iod und zur Herstellung der Iodlösung.
- Welchen Vorteil bietet die oben beschriebene Art der Herstellung der Iod-Maßlösung? Iod besitzt für sich nur einer sehr geringe Löslichkeit in Wasser. Wie wird die Löslichkeit auf dar erforderliche Maß erhöht?
- Zur Bestimmung des Ascorbinsäuregehalts wurde 25 mL einer Probe mit Iod-Maßlösung mit $c(\frac{1}{2} I_2) = 0,1 \text{ mol/L}$ titriert ($t = 0,9879$). Bis zum Umschlagpunkt wurden 19,2 mL verbraucht. Berechnen Sie die Massenkonzentration an Ascorbinsäure. Oxidation von Ascorbinsäure zur Dehydroascorbinsäure: $C_6H_8O_6 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2 H^+ + 2 e^-$

2.3 Kaliumiodat kann in der Iodometrie als Ur-titersubstanz eingesetzt werden. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Winter 1998/1999)

- Warum ist diese Substanz als Ur-titersubstanz geeignet?
- Formulieren Sie die beiden Reaktionsgleichungen für die Titerstellung einer Natriumthiosulfat-Lösung.
- Welche Stoffmenge an Kaliumiodat entspricht 1 mmol Natriumthiosulfat?

2.4 Der Volumenanteil an Schwefelwasserstoffgas in Abgasen wird durch Titration bestimmt: Leitet man 500 mL Abgas bei 25°C und einem Druck von 200-kPa durch 25 mL einer Iodlösung ($c(I_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, $t = 0,9244$), so verbraucht der nach Reaktion noch vorhandene Iodüberschuss bei der anschließenden Rücktitration 11,2 mL Natriumthiosulfat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 1,0351$) bis zum Äquivalenzpunkt. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2009, Allgemeine und Analytische Chemie)

- Geben Sie die beiden relevanten Reaktionsgleichungen an.
- Berechnen Sie den Volumenanteil $\varphi(H_2S)$ von H_2S .

2.5 Iodometrische Bestimmung von Fe^{2+} : Eine Fe^{2+} -haltige Probe wird zwecks Bestimmung des Fe^{2+} -Gehalts gelöst. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL BaWü, Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2012)

- Die Fe^{2+} -haltige Lösung wird mit verdünnter H_2O_2 -Lsg. versetzt.
- Zur Vernichtung von überschüssigem H_2O_2 , wird die Lösung mehrere Minuten zum Kochen gebracht.
- Nach Abkühlen wird die Lösung mit einem Überschuss an Kaliumiodid versetzt und kurz stehen gelassen.
- Nach einer Wartezeit wird die Lösung mit Natriumthiosulfat-Maßlösung titriert.

- Formulieren Sie alle 4 Reaktionsgleichungen
- Weshalb kann Fe^{3+} nicht durch direkte Titration mit KI-Maßlösung bestimmt werden?
- Wie viel Fe^{2+} -Ionen sind für jedes bei der Titration verbrauchte Thiosulfat-Ion in der Probe vorhanden? (Stoffmengenverhältnis $n(Fe^{2+}):n(S_2O_3^{2-})$).
- Eine Einwaage von 2,800 Gramm der Probe werden auf 100 mL gelöst. Daraus werden 25 mL entnommen und mit H_2O_2 behandelt. Nach Zugabe eines Überschusses KI wird bei der anschließenden Titration 18,3 mL Thiosulfat-Maßlösung ($c_{soll} = 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 1,090$) verbraucht. Berechnen Sie den Massenanteil $w(Fe^{2+})$ in der Probe.

2.6 Iodzahl: Die Iodzahl ist ein Maß für den ungesättigten Charakter von Fetten und Fettsäuren. Sie gibt an, wie viel Gramm Iod eine Portion von 100 g Fett oder Fettsäure unter Aufbruch der C=C-Doppelbindungen addieren könnten. Je höher die Iodzahl, desto mehr C=C-Doppelbindungen sind vorhanden. Zur Bestimmung wird allerdings nicht Iod (I_2) selbst, sondern andere iodhaltige Reagenzien benutzt, z.B. Iodchlorid (ICl). Der Grund ist, dass I_2 zu wenig reaktiv ist, und nicht an C=C-Doppelbindungen von Kohlenwasserstoffketten addiert. Die ablaufenden Reaktionen (ob mit I_2 oder mit ICl) sind zu einer völlig analog und von den Stoffmengenverhältnissen ändert sich nichts. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL BaWü, Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2012)

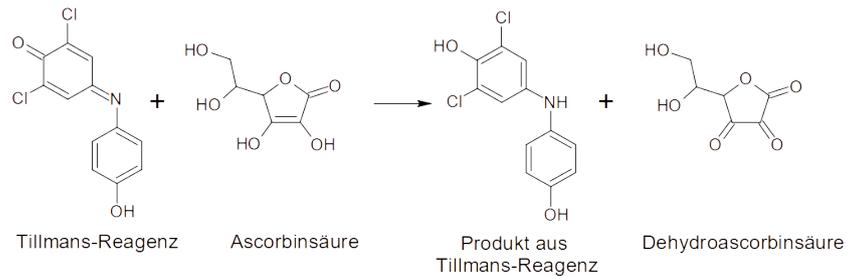
- Geben Sie die Reaktionsgleichung zwischen Iod (I_2) und Linolsäure (systematischer Name: (Z,Z)-9,12-Octadecadiensäure oder (cis,cis)-Octadeca-9,12-diensäure) in Skelettformeln an und benennen Sie das Reaktionsprodukt.
- Zur Bestimmung der Iodzahl, wird die Probe mit einem Überschuss an Iodchlorid (ICl) versetzt. Pro Doppelbindung wird 1 ICl-Molekül verbraucht. Der nicht verbrauchte Überschuss an ICl wird mit Thiosulfat zurück titriert. Geben Sie die

Teilgleichungen der Reduktion und der Oxidation sowie die Redox Titration für die Rücktitration an. Hinweis: Iodchlorid (ICl) reagiert gleichartig wie I_2 . Es wird zu I^- und Cl^- reduziert.

- c) Zur Bestimmung des Titers der Thiosulfatmaßlösung lässt man die passende Masse Kaliumiodat (KIO_3) mit einem Überschuss an KI reagieren. Nun wird die Thiosulfatmaßlösung bis zum Umschlagspunkt zugetropft. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktion zwischen KI und KIO_3 an und berechnen Sie anschließend welche Masse KIO_3 eingewogen werden muss, wenn der Sollverbrauch an $Na_2S_2O_3$ -Maßlösung (0,1 M) 25 mL betragen soll.
- d) Zur Bestimmung der Iodzahl werden 0,3008 g Fett in einem Lösungsmittel gelöst und mit 20 mL Iodchloridlösung ($c_{\text{soll}} = 0,05 \text{ mol/L}$, $t = 0,9542$) versetzt. Nach einer Wartezeit von 30 Minuten wird die Lösung mit Thiosulfatmaßlösung ($c_{\text{soll}} = 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 1,1009$) titriert. Der Farbumschlag erfolgt bei 11,4 mL Maßlösung. Berechnen Sie den Iodzahl des Fettes, also wie viel g I_2 100 g des Fetts addieren könnten.

3. Sonstige Redox titrationen

3.1. Die quantitative Bestimmung von Ascorbinsäure (Vitamin C) kann durch Zutropfen einer Maßlösung von Tillmans-Reagenz erfolgen. Dabei kommt es zu folgender Reaktion (*Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2011*):



- a) Begründen Sie, warum dieses volumetrische Verfahren eine Redox-Titration ist.
- b) Tillmans-Reagenz und das daraus entstehende Produkt unterscheiden sich in ihren Farben. Eine der beiden Verbindungen ist rötlich, die andere farblos. Ordnen Sie beiden Verbindungen den passenden Farbeindruck zu und begründen Sie dies. Erklären Sie auch, wie sich die Farbe am Äquivalenzpunkt ändert.
- c) Tillmans-Reagenz wird in Form des kristallwasserhaltiges Natriumsalz-Dihydrat eingewogen, das eine molare Masse von 326,108 g/mol besitzt. Welche Masse muss eingewogen werden um 250 mL Maßlösung mit $c(\text{Tillmans-Reagenz}) = 2 \text{ mmol/L}$ zu erhalten?
- d) Die Bestimmung des Titers der Maßlösung (Tillmans-Reagenz, $c_{\text{soll}} = 2 \text{ mmol/L}$) erfolgt mit Ascorbinsäure ($M = 176,124 \text{ g/mol}$) als Ursubstanz. Hierzu wurden 5 mL einer Ascorbinsäurelösung mit $\beta(\text{Ascorbinsäure}) = 1 \text{ g/L}$ vorgelegt und mit der Maßlösung titriert. Der Verbrauch lag bei 14,1 mL Maßlösung bis zum Äquivalenzpunkt. Berechnen Sie den Titer t .
- e) Zur Bestimmung des Vitamin-C-Gehalts wurden 1,015 g eines Präparats in Wasser gelöst und auf 500 mL Gesamtvolumen aufgefüllt. 25 mL dieser Lösung wurden auf 100 mL verdünnt. Titriert man 25 mL dieser zweiten Verdünnungsstufe, so liegt der Verbrauch an Maßlösung bis zum Äquivalenzpunkt bei 22,1 mL. Berechnen Sie den Massenanteil an Vitamin C (Ascorbinsäure) im Präparat. Hinweis: Konnten Sie bei d) keinen realistischen Titer t berechnen, so gehen Sie von $t = 1,0000$ aus.

Lösungen - wie immer ohne Gewähr!

- Die meisten Antworten sind ausführlicher als bei einer Prüfung erwartet, um den Lerneffekt zu maximieren.
- Wenn Sie von diesen Musterlösungen profitieren, dann geben Sie etwas zurück, indem Sie mich auf Rechenfehler, Verständnisschwierigkeiten o.ä. aufmerksam machen. Letztendlich profitieren auch andere Schüler davon, wenn die Musterlösungen weitgehend fehlerfrei und verständlich sind.

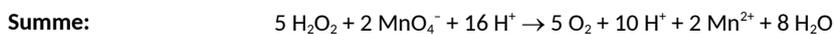
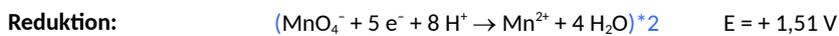
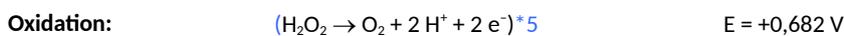
1.1

a)

Im Regelfall wird die Manganometrie im Sauren durchgeführt. Dort wird Mn(+VII) in Form von MnO_4^- zu Mn^{2+} reduziert. In seltenen Fällen führt man die Manganometrie im neutralen oder alkalischen Bereich durch. In diesen Sonderfällen findet eine Reduktion nur bis zu n(+IV) in Form von Braunstein (MnO_2) statt.

In jedem Fall handelt es sich bei der Manganometrie um eine **Oxidimetrie**, d.h. der Analyt wird *oxidativ* umgesetzt, und sein Gehalt durch den Verbrauch an Maßlösung quantitativ bestimmt.

Ein Blick auf die Standardpotenziale (vgl. Tabelle unten) zeigt, dass das Reduktionspotenzial über dem Oxidationspotenzial liegt. Daraus lässt sich herleiten, dass diese Redoxreaktion ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_4^- \rightarrow \dots$) freiwillig abläuft.



Faktoren zum Ausgleich der e⁻-Bilanz

Zum Aufstellen von Redoxreaktionen existiert ein Übungsblatt!

b)

Berechnung der zugegebenen Stoffmenge n(MnO_4^-)

$$n(\text{MnO}_4^-) = \tilde{c} \cdot t \cdot V(\text{Lsg.}) \Rightarrow n(\text{MnO}_4^-) = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,978 \cdot 0,0226 \text{ L} = 0,000442056 \text{ mol}$$

Berechnung der Stoffmenge n(H_2O_2) (mithilfe des Koeffizientenverhältnisses 2:5)

Dreisatz:

$$2 \hat{=} 0,000442056 \text{ mol}$$

$$5 \hat{=} x \quad \Rightarrow x = 0,00110514 \text{ mol} = n(\text{H}_2\text{O}_2)$$

Berücksichtigung der Aliquotierung

$$n_{\text{gesamt}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{250 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \cdot 0,00110514 \text{ mol} = 0,0055257 \text{ mol}$$

Umrechnung in die Masse m(H_2O_2)

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot n(\text{H}_2\text{O}_2) \Rightarrow m(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,0146 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,0055257 \text{ mol} = 0,1879544752 \text{ g}$$

Berechnung der Massenkonzentration

$$\beta(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{V(\text{Lsg.})} = \frac{0,1879544752 \text{ g}}{0,075 \text{ L}} \approx 2,51 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

c)

Zur Berechnung kann mithilfe von t und der Soll-Konzentration zuerst die Ist-Konzentration ausgerechnet werden. Anschließend kann mit der Mischungsgleichung die benötigte Stoffmenge ausgerechnet werden.

$$c_{\text{ist}}(\text{KMnO}_4) = c_{\text{soll}}(\text{KMnO}_4) \cdot t \Rightarrow c_{\text{ist}}(\text{KMnO}_4) = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,978 = 0,01956 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

allgemeine Mischungsgleichung: $c_{\text{ist}} V_{\text{ist}} + c_2 V_2 = c_{\text{soll}} V_{\text{soll}}$

mit $c_2 \cdot V_2 = n_2$ und $V_{\text{soll}} = V_{\text{ist}}$ folgt: $c_{\text{ist}} V_{\text{ist}} + n_2 = c_{\text{soll}} V_{\text{ist}} \Rightarrow n_2 = c_{\text{soll}} V_{\text{ist}} - c_{\text{ist}} V_{\text{ist}}$ einsetzen

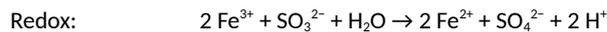
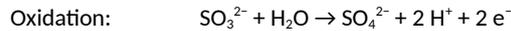
$$n_2 = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,75\text{L} - 0,01956 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,75\text{L} = 0,00033\text{mol}$$

Umrechnung in eine Masse

$$m(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) \cdot n(\text{KMnO}_4) = 158,034 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,00033\text{mol} \approx 0,0522\text{g}$$

1.2.

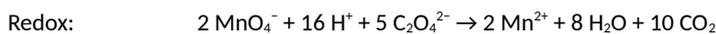
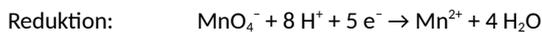
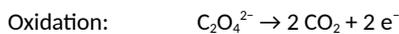
a) Sulfite sind typische Reduktionsmittel im Labor. Natriumsulfit reduziert Fe^{3+} zu Fe^{2+} , so dass nach der Behandlung mit diesem Reagenz nur noch Fe^{2+} vorliegt (nur in dieser Form ist es direkt manganometrisch bestimmbar – da es so durch MnO_4^- -Maßlösung aufoxidiert werden kann):



Das Sieden mit einer Säure dient dazu, noch vorhandenes Sulfit als gasförmiges SO_2 auszutreiben:



b)



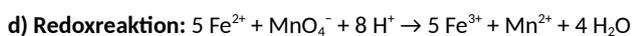
Es wird die 2,5-fache Stoffmenge an Oxalat-Ionen (bzw. an Natriumoxalat) benötigt, wie Permanganat (bzw. Kaliumpermanganat) verbraucht werden sollen.

$$\text{Sollverbrauch an Permanganat: } n(\text{MnO}_4^-) = c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{Lsg}) = 0,02 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} \approx 0,0004 \text{ mol}$$

$$\text{Benötigte Stoffmenge an Natriumoxalat: } n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2,5 \cdot 0,0004 \text{ mol} \approx 0,001 \text{ mol (aus Koeffizientenverhältnis)}$$

$$\text{Umrechnung in die Masse } m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4): m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,001 \text{ mol} \cdot 133,999 \text{ g/mol} \approx 0,1340 \text{ g}$$

c) Es wurde mehr Maßlösung verbraucht als erwartet, d.h. die Maßlösung war dünner als angenommen. t muss also kleiner als 1 sein. $t = 20 \text{ mL} / 20,12 \text{ mL} \approx 0,9940$



Zugegebene Stoffmenge an Permanganat bis zum ÄP:

$$n(\text{MnO}_4^-) \approx c_{\text{soll}}(\text{MnO}_4^-) \cdot t \cdot V(\text{Lsg}) = 0,02 \text{ mol/L} \cdot 0,9940 \cdot 0,00802 \text{ L} \approx 1,5944 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Über das Koeffizientenverhältnis lässt sich auf die Fe^{2+} -Stoffmenge schließen:

$$\text{Es muss die fünffache Stoffmenge an Eisen vorgelegen haben: } n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot 1,5944 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \approx 7,97188 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Umrechnung in $m(\text{Fe}^{2+})$:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \approx 7,97188 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 55,845 \text{ g/mol} \approx 0,04452 \text{ g}$$

Berechnung der Massenkonzentration

$$\beta(\text{Fe}^{2+}) = m(\text{Fe}^{2+}) / V(\text{Lsg}) \approx 0,04452 \text{ g} / 0,1 \text{ L} \approx \mathbf{0,445 \text{ g/L}}$$

Die Gesamtkonzentration an Fe lag bei 0,445 g/L.

1.3

a) Im zu schwach sauren / neutralen /alkalischer Umgebung erfolgt die Reduktion (zu variablen Anteilen) nur zu MnO₂ (Braunstein). Die Reaktion läuft unstöchiometrisch ab und lässt sich bis auf wenige Ausnahmen deshalb nicht auswerten.

b) KMnO₄-Lösung kann im sauren Bereich Cl⁻ zu Cl₂ aufoxidieren.

c) I) + II) fehlt noch. Bitte selber rechnen!

III) H₂O wirkt stark wasserentziehend und verkohlend. Konzentrierte Schwefelsäure besitzt praktisch w(H₂SO₄) = 100%, konzentrierte HCl hingegen „nur“ w(HCl) = 35%. Auch wenn man die Säure richtigerweise zur Zugabe in Bereit stehendes H₂O verdünnt (und nicht umgekehrt), kann es zu einer sehr starken Erwärmung mit Säurenebelbildung kommen.

2.1

Die hier vorgestellten **iodometrische Verfahren** beruhen auf die Bestimmung von I₂ mit Thiosulfationen. Der Endpunkt der Titration ist durch die vollständige Entfärbung der stärkehaltigen tiefblauen Lösung zu erkennen. Die Färbung kommt durch die **Einschlussverbindung** von Iod (bzw. Pentaiodidionen 2I₂·I⁻=I₅⁻) in die schraubige (helicäre) Amylose zustande:

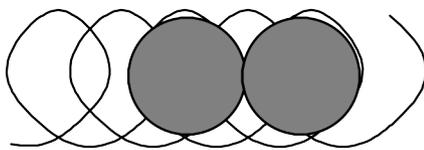
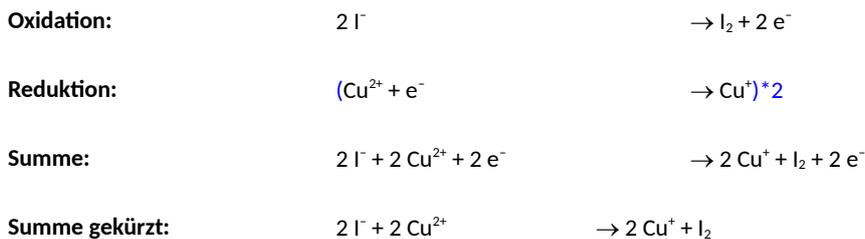


Abb. 1: I₂-Moleküle können sich in die schraubigen Stärkestrukturen einlagern und führen so zur blau-violett-Färbung (**Iodstärkereaktion**).

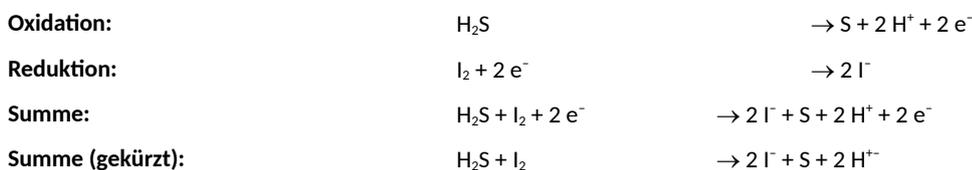
Prinzip der Cu²⁺-Bestimmung

Die Cu²⁺-haltige Lösung wird mit einem Überschuss an Iodid-Maßlösung versetzt. In einer Redoxreaktion entsteht quantitativ I₂. Je mehr Cu²⁺ vorhanden ist, desto mehr I₂ bildet sich. Reaktionsgleichung:

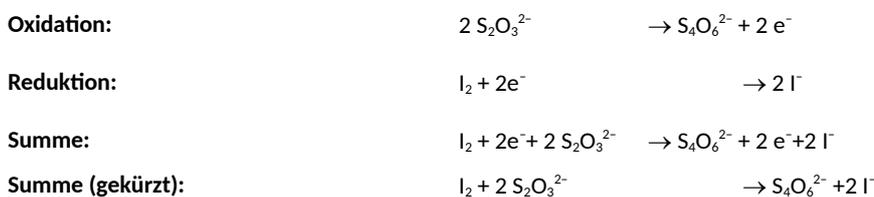


Bestimmung von H₂S

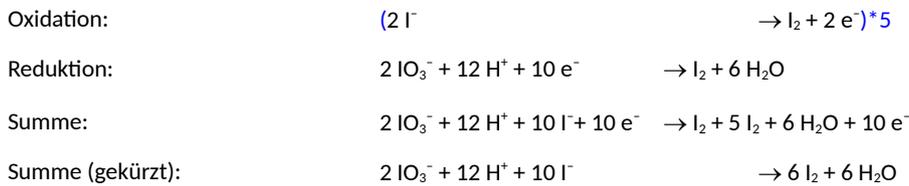
Bei der Iodometrie reduzierender Stoffe setzt man eine Iod-Maßlösung (zur besseren Löslichkeit auch *iodidhaltige Iodlösung*) ein. Gibt man die Maßlösung zu einer Probe mit H₂S, so wird das I₂ zu I⁻ reduziert. Je mehr I₂ in Lösung nach Reaktion noch vorhanden ist, desto weniger H₂S (bzw. S²⁻) lag in der Probe vor. Die Restkonzentration von I₂ (wegen der Anwesenheit von Iodidionen als eigentlich als Triiodidionen vorliegend I₂·I⁻ = I₃⁻) wird durch Titration mit Thiosulfatlösung bestimmt. Es handelt sich also um eine **Rücktitration**.
Reaktionsgleichung:



Die I₂-Konzentration wird mit Thiosulfatlösung quantitativ bestimmt. Neben I⁻ entsteht dabei das Tetrathionit S₄O₆²⁻. (vgl. auch Tabellenbuch zur Iodometrie). Reaktionsgleichung:

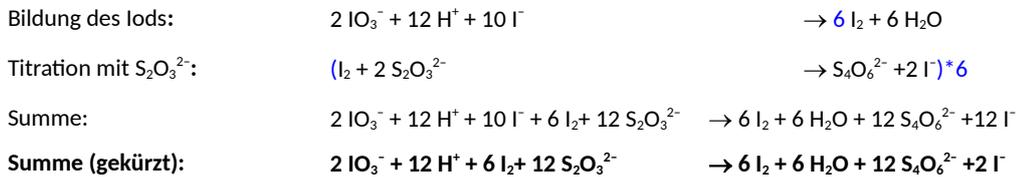


b) Die Ursubstanz KIO₃ bildet mit I⁻ quantitativ I₂. Der I₂-Gehalt der Lösung lässt sich also exakt einstellen. Es wird mit einem Überschuss an Iodidionen gearbeitet, so dass der Gehalt an I₂ nur von der eingesetzten KIO₃-Masse abhängt.



* 5: Damit e⁻-
Bilanz aus-
geglichen

Aufstellen der Gesamtgleichung der I₂-Bildung und der anschließenden Titration



Berechnung des Titers

1. Berechnung der vorgelegten Stoffmenge KIO₃

$$110,2 \text{ mg KIO}_3 \hat{=} 0,0051495 \text{ mol KIO}_3 \hat{=} 0,0051495 \text{ mol IO}_3^- \text{-Ionen.}$$

2. Berechnung der am Äquivalenzpunkt verbrauchten Stoffmenge Thiosulfat:

Aus dem Koeffizientenverhältnis folgt, dass bei der Titration 6 mal so viel Thiosulfat verbraucht werden, wie IO₃⁻-Ionen vorgelegt wurden. $\Rightarrow n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 6 \cdot 0,0051495 \text{ mol} = 0,003089705 \text{ mol.}$

3. Berechnung der tatsächlichen Konzentration der Maßlösung

Diese Stoffmenge Thiosulfat befand sich in 31,10 mL Thiosulfatlösung. Berechnung der tatsächlichen Thiosulfatkonzentration:

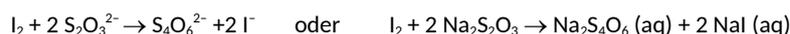
$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{V(\text{Lsg.})} \Rightarrow c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{0,003089705 \text{ mol}}{0,03110 \text{ L}} = 0,09934727 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

4. Berechnung des Titers

$$t = \frac{c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{\tilde{c}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} \Rightarrow t = \frac{0,09934727 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 0,9935$$

2.2

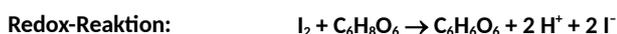
a) Für die Herleitung der Reaktionsgleichungen siehe Lösung zu Aufgabe Nr. 2.1



Bildung des Iods: $2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{I}^- \rightarrow 6 \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

b) Iod ist ein Feststoff mit hohem Dampfdruck und kann somit nur schwer präzise eingewogen werden. Kaliumiodat hingegen ist eine Urtitersubstanz und gut einzuwiegen. Durch die Einwaage der exakt benötigten Masse an KIO₃ (und eines Überschuss an KI), lässt sich so exakt die gewünschte Iodkonzentration einstellen. Der Überschuss an KI bringt noch einen weiteren Vorteil mit sich. Molekulares Iod löst sich nur schlecht in Wasser, ist aber noch I⁻ in der Lösung anwesend, so kann durch die Bildung von Triiodid die gelöste Iodkonzentration auf das erforderliche Maß erhöht werden: $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_3^-$. Das Iod behält seine chemische Funktion bei, nur die Standardpotenziale I₃⁻/3I⁻ und I₂/2I⁻ unterscheiden sich leicht, was aber bei der Iodometrie unerheblich ist.

c)



$$\tilde{c}(\frac{1}{2} \text{I}_2) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow c(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot \tilde{c}(\frac{1}{2} \text{I}_2) \cdot t \approx 0,04940 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$n(\text{I}_2) = c(\text{I}_2) \cdot V(\text{Lsg.}) \approx 0,00094838 \text{ mol}$$

aus Koeffizientenverhältnis folgt: $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = n(\text{I}_2) = 0,00094838 \text{ mol}$

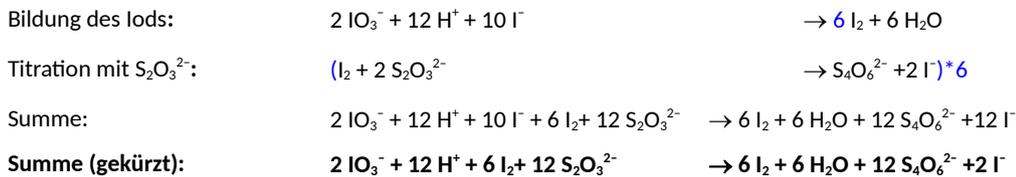
$$\beta(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)}{V(\text{Lsg.})} = \frac{0,0009484 \text{ mol} \cdot 176,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,025 \text{ L}} \approx 6,68 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Nr. 2.3.

a) KIO_3 reagiert mit KI quantitativ zu I_2 , so dass diese beiden Stoffe zur Herstellung einer Iod-Maßlösung benötigt werden. Man setzt die stöchiometrisch erforderliche Masse KIO_3 mit einem Überschuss an KI um. Durch die Anwesenheit von überschüssigem I^- löst sich das entstehende I_2 auch besser. KIO_3 erfüllt auch die üblichen Kriterien einer Ursubstanz, z.B. gute Wägbarkeit, chemisch Stabilität, nicht hygroskopisch etc. Das I_2 selbst könnte wegen des hohen Dampfdrucks der Verbindung nicht gut eingewogen werden, so dass es kaum zur Herstellung von Iod-Maßlösungen eingesetzt wird.

b) Die Reaktionsgleichungen finden sich bei Aufgabe 2.1.

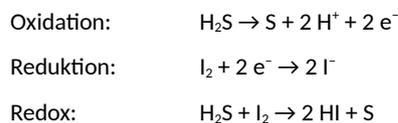
c) Zuerst wird aus IO_3^- und I^- das I_2 gebildet. Dieses wird anschließend mit Thiosulfat titriert. Die Zusammenfassung beider Reaktionen in einer Reaktionsgleichung erhält man, indem man die Summe bildet:



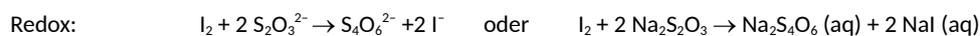
Aus dem Koeffizientenverhältnis (2:12 bzw. 1:6) ist ersichtlich, dass 1 mmol Thiosulfat $1/6$ mmol = 0,16667 mmol IO_3^- entspricht.

Nr. 2.4.

a) Reaktion von H_2S mit I_2 .



Reaktion von I_2 mit Thiosulfat (Für die Herleitung der Reaktionsgleichungen siehe Lösung zu Aufgabe Nr. 2.1)



Beschreibung des Lösungsweges:

- 1) Zuerst wird die verbrauchte Stoffmenge $n(\text{Thiosulfat})$ bis zum Äquivalenzpunkt bestimmt.
- 2) Aus dem Koeffizientenverhältnis der entsprechenden Reaktionsgleichung kann man dann berechnen, wie groß $n_{\text{Rest}}(\text{I}_2)$ war.
- 3) Die zu Beginn vorhandene Stoffmenge $n_0(\text{I}_2)$ lässt sich direkt aus den Zahlenangaben in der Aufgabe berechnen.
- 4) Der I_2 -Verbrauch bei der Reaktion zwischen H_2S und I_2 ergibt sich als Differenz $n_0(\text{I}_2) - n_{\text{Rest}}(\text{I}_2)$.
- 5) Aus dem Koeffizientenverhältnis der Reaktionsgleichung lässt sich dann Stoffmenge $n(\text{H}_2\text{S})$ berechnen.
- 6) Mit der allgemeinen Gasgleichung ($pV = nRT$) lässt sich daraus $V(\text{H}_2\text{S})$ berechnen und damit der Volumenanteil $\varphi(\text{H}_2\text{S})$ berechnen.

Zu 1:

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{Lsg}) = c_{\text{sol}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot t \cdot V(\text{Lsg}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1,0351 \cdot 0,0112 \text{L} \approx 0,001159 \text{mol}$$

Zu 2:

Aus dem Koeffizientenverhältnis der Reaktionsgleichung ($\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$) erkennt man, dass 2 Teilchen Thiosulfat mit 1 Teilchen I_2 reagieren. $\Rightarrow n(\text{I}_2) = 0,5 \cdot n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \approx 0,0005797 \text{ mol}$

Zu 3:

$$n_0(\text{I}_2) = c(\text{I}_2) \cdot V(\text{Lsg}) = c_{\text{sol}}(\text{I}_2) \cdot t \cdot V(\text{Lsg}) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,9244 \cdot 0,025 \text{L} \approx 0,011555 \text{mol}$$

Zu 4:

$$n(\text{I}_2) = n_0(\text{I}_2) - n_{\text{Rest}}(\text{I}_2) = 0,011555 \text{ mol} - 0,0005797 \text{ mol} \approx 0,0109753 \text{ mol}$$

Zu 5:

Wegen dem 1:1-Koeffizientenverhältnis folgt: $n(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{I}_2) = 0,0109753 \text{ mol}$

Zu 6:

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,0109753 \text{ mol} \cdot 8,315 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}}{200 \cdot 10^3 \text{ Pa}} = 0,000136 \text{ m}^3 \approx 136 \text{ mL}$$

$$\varphi(H_2S) = \frac{V(H_2S)}{V(\text{Abgas})} = \frac{136 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} = 0,272 \approx 27,2\%$$

2.5.

a)

- Gleichung 1: $2 \text{ Fe}^{2+} + 2 \text{ H}^+ + \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{ Fe}^{3+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$
- Gleichung 2: $2 \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{ O}_2$
- Gleichung 3: $2 \text{ I}^- + 2 \text{ Fe}^{3+} \rightarrow 2 \text{ Fe}^{2+} + \text{ I}_2$
- Gleichung 4: $2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{ I}_2 \rightarrow \text{ S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{ HI}$

b) Die Reaktion zwischen Fe^{3+} und KI benötigt einige Zeit und läuft nicht schlagartig ab. Das sofortige Ablaufen ist aber Voraussetzung, für eine direkt Titration. Nur so kann man am Äquivalenzpunkt den Umschlag unmittelbar nach Zugabe des letzten benötigten Tropfens auch sehen. Bei diese Titration müsste man nach jedem Tropfen eine Wartezeit einlegen, um dem System Zeit zum Reagieren und zum Umschlagen des Indikators zu geben. => Nicht praktikabel.

Schon mit dem ersten Tropfen KI-Zugabe kommt es zur I_2 -Bildung und zur Blaufärbung. Die Blaufärbung intensiviert sich mit jedem Tropfen KI-Zugabe bis zum Umschlagpunkt. Ab dem erste Tropfen Überschuss intensiviert sich die Farbe nicht mehr. Dies kann man aber nicht optisch verfolgen. Es kommt also nicht zu einem optisch erkennbaren Umschlagpunkt.

c) Pro verbrauchtem Thiosulfation ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) waren 0,5 I_2 vorhanden (Koeffizientenverhältnis der Gleichung 4, siehe oben). Pro gebildetem I_2 waren 2 Fe^{3+} -Ionen vorhanden (Koeffizientenverhältnis der Gleichung 3, siehe oben) => Pro verbrauchtem Thiosulfat-Ion war also auch 1 Fe^{3+} (und damit auch 1 Fe^{2+}) vorhanden. =>

$$n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1:1 = 1. \Rightarrow n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

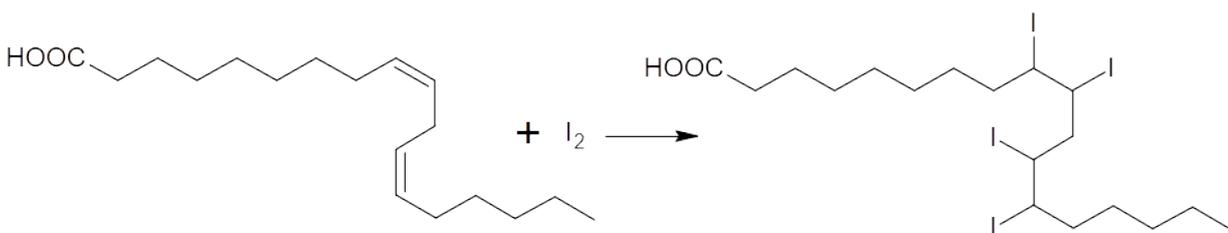
$$d) n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-Lsg.}) \cdot t = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,0183 \text{ L} \cdot 1,090 \approx 0,0019947 \text{ mol}$$

$$m_{\text{gesamt}}(\text{Fe}) = n(\text{Fe}^{2+}) \cdot f_{\text{aliquot}} \cdot M(\text{Fe}) = 0,0019947 \text{ mol} \cdot 4 \cdot 55,845 \text{ g/mol} \approx 0,44558 \text{ g}$$

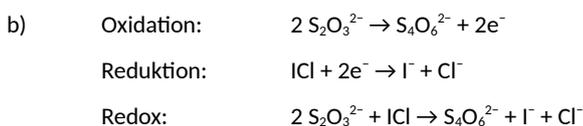
$$w(\text{Fe}) = m(\text{Fe}) : m_{\text{gesamt}} = 0,44558 \text{ g} : 2,800 \text{ g} \approx 0,159 \text{ (15,9\%).}$$

2.6

a)



9,10,12,13-Tetraiod-octadecansäure



c) KI und KIO_3 reagieren in einer Komproportionierung zu I_2 : $5 \text{ KI} + \text{ KIO}_3 + 6 \text{ H}^+ \rightarrow 3 \text{ I}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ K}^+$

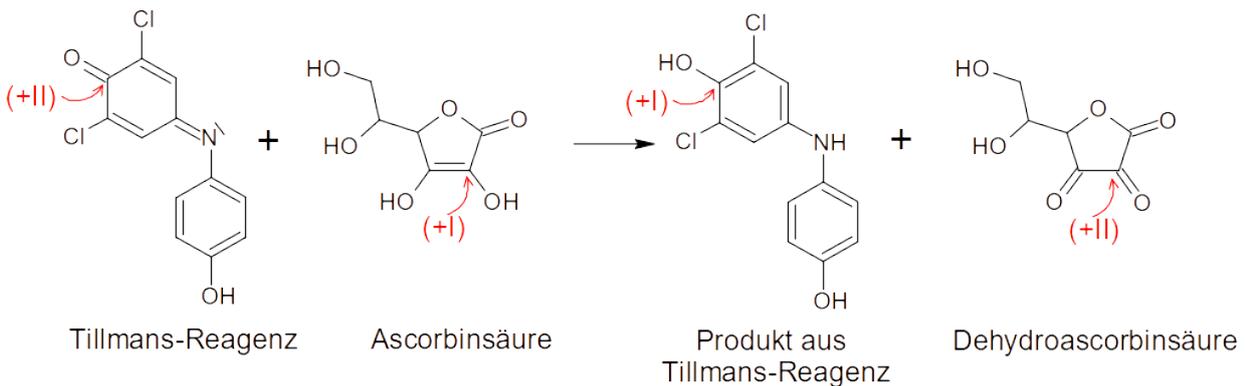
- Sollverbrauch: $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c \cdot V \approx 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L} \approx 0,0025 \text{ mol}$
- Damit diese Stoffmenge $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ verbraucht wird, muss die halbe Stoffmenge an I_2 vorliegen (wegen Koeffizientenverhältnis in $2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{ I}_2 \rightarrow \text{ S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{ Cl}^- + 2 \text{ I}^-$): => $n(\text{I}_2) \approx 0,00125 \text{ mol}$
- Damit diese Stoffmenge I_2 in der Komproportionierungsreaktion entsteht, muss ein Drittel der Stoffmenge als KIO_3 vorgelegt werden (wegen Koeffizientenverhältnis in $5 \text{ KI} + \text{ KIO}_3 + 6 \text{ H}^+ \rightarrow 3 \text{ I}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ K}^+$)
- $n(\text{KIO}_3) \approx 0,000416667 \text{ mol}$.
- Das sind dann $m(\text{KIO}_3) \approx n(\text{KIO}_3) \cdot M(\text{KIO}_3) \approx 0,000416667 \cdot 214,001 \text{ g/mol} \approx 0,0892 \text{ g (89,2 mg)}$.

e) Achtung : **geändertes Thiosulfat-Volumen. Fragestellung abgleichen!**

- a) Anfangsmenge an ICl: $n_0(\text{ICl}) \approx c(\text{ICl}) \cdot V(\text{Lsg.}) \cdot t \approx 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} \cdot 0,9542 \approx 0,0009542 \text{ mol}$
- b) Die Restmenge an ICl, wurde durch die Titration bestimmt: $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{Lsg.}) \cdot t \approx 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,0114 \text{ L} \cdot 1,1009 \approx 0,001255026 \text{ mol}$
- c) Wegen des Koeffizientenverhältnis in der Reaktionsgleichung $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{ICl} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{I}^- + \text{Cl}^-$ kann man schließen, das die halbe Stoffmenge an ICl vorlag. $n_{\text{Rest}}(\text{ICl}) \approx 0,001255026 \text{ mol} : 2 \approx 0,000627513 \text{ mol}$
- d) Verbrauchte Stoffmenge ICl: $n(\text{ICl}) = n_0(\text{ICl}) - n_{\text{Rest}}(\text{ICl}) \approx 0,0009542 \text{ mol} - 0,000627513 \text{ mol} \approx 0,000326687 \text{ mol}$
- e) Es können also 0,000326687 mol ICl oder 0,000326687 mol I_2 addiert werden. Das sind $m(\text{I}) = n(\text{I}_2) \cdot M(\text{I}_2) \approx 0,000326687 \text{ mol} \cdot 253,8090 \text{ g/mol} \approx 0,082916 \text{ g I}_2$
- f) **Hochrechnung auf 100 g Fett (wegen Iodzahldefinition - siehe einleitenden Text der Aufgabe):** Wenn 0,3008 g Fett 0,082916 g I_2 addieren, dann addieren 100 g Fett 27,56 g I_2 . Die Iodzahl beträgt also 27,56 g.

3.1.

a) Die Oxidationszahlen von einigen der Atomen ändern sich, so dass es sich um eine Redox-Reaktion handeln muss. Beispiel:



b) Tillmans-Reagenz hat ein durchgehendes π -Elektronensystem, das sich über beide Ring und das N-Atom erstreckt. Das Produkt das daraus entsteht, besitzt zwei kleine, voneinander isolierte π -Elektronensysteme (beide Ringe). Da das Tillmans-Reagenz das längere π -Elektronensystem hat, besitzt es auch ein langwelligeres Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich. Diese Verbindung ist also rötlich. Das Produkt, das daraus entsteht ist farblos, das Absorptionsmaximum liegt im UV-Bereich. Tropft man das Reagenz zur Ascorbinsäurelösung, so wird es sofort entfärbt, weil es abreagiert und ein farbloses Produkt entsteht. Der erste Tropfen Überschuss wird nicht mehr entfärbt, weil kein Reaktionspartner (Ascorbinsäure) mehr vorhanden ist. Am Äquivalenzpunkt schlägt der Farbeindruck also von farblos nach rötlich um.

$$c) n(\text{Til}) = c(\text{Til}) \cdot V(\text{Lsg}) = 0,002 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,25 \text{ L} = 0,0005 \text{ mol}$$

$n(\text{NaTil} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Til})$ - in einem Teilchen $\text{NaTil} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein Til enthalten, also ist die benötigte Stoffmenge dieselbe.

$$m(\text{NaTil} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{NaTil} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{NaTil} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,0005 \text{ mol} \cdot 326,108 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 0,1631 \text{ g}$$

d)

$$c(\text{Asc}) = \frac{\beta(\text{Asc})}{M(\text{Asc})} = \frac{1 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{176,124 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 0,0056778 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$n(\text{Asc}) = c(\text{Asc}) \cdot V(\text{Lsg}) = 0,0056778 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,005 \text{L} \approx 0,000028389 \text{mol}$$

Aus dem 1:1-Koeffizientenverhältnis der Reaktionsgleichung folgt: $n(\text{Til}) \approx 0,000028389 \text{mol}$

$$c(\text{Til}) = \frac{0,000028389 \text{mol}}{0,0141 \text{L}} \approx 0,002013 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$t = \frac{c_{\text{ist}}(\text{Til})}{c_{\text{soll}}(\text{Til})} = \frac{0,0020134 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,002 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 1,0067$$

$$\text{e) } n(\text{Til}) = c_{\text{soll}}(\text{Til}) \cdot V(\text{Lsg}) \cdot t = 0,002 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0221 \text{L} \cdot 1,0067 \approx 0,000044496 \text{mol}$$

$n(\text{Asc}) = n(\text{Til})$ (wegen 1:1-Koeffizientenverhältnis) $\Rightarrow n(\text{Asc}) \approx 0,000044496 \text{ mol}$

Aliquotierung: $n(\text{Asc}) \approx 4 \cdot 20 \cdot 0,000044496 \text{ mol} \approx 0,003560 \text{ mol}$

$m(\text{Asc}) \approx 0,003560 \text{ mol} \cdot 176,124 \text{ g/mol} \approx 0,6269 \text{ g}$

$w(\text{Asc}) \approx 0,6269 \text{ g} / 1,015 \text{ g} \approx 0,618 \quad \hat{=} 61,8\% \hat{=}$

| |
|--|
| |
|--|