

Reduzierende oder oxidierende Analyte lassen sich iodometrisch bestimmen. Als Reaktionspartner dient entweder Iod (I_2) oder Iodid, das während der Reaktion jeweils in die korrespondierende Redox-Form überführt wird: $I_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I^-$.

1. Bestimmung reduzierender Analyte (X): Direkte und indirekte Variante

- Einige reduzierende Analyte können **direkt** mit I_2 -Maßlösung titriert werden. Dabei wird das Iod reduziert und der Analyt oxidiert. Beispiele für solche Analyte: Schweflige Säure (H_2SO_3), Ascorbinsäure (VitC).

allgemeine Reaktionsgleichung :

- Bei vielen reduzierenden Analyten ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit mit Iod so gering, dass man sie nicht direkt damit titrieren kann. Hier gibt man erst einen Überschuss an Iod dazu und lässt es einige Minuten einwirken, bis die Reaktion beendet ist. Der anschließend noch vorhandene I_2 -Rest wird dann durch Titration mit Thiosulfat bestimmt (*Reaktionsgleichung siehe unten*). Beispiele für Analyte solcher **Rücktitrationen** sind: Sulfit (SO_3^{2-}), Formaldehyd, Sulfide (S^{2-})

2. Bestimmung oxidierender Analyte (Y) – Ein Beispiel für eine indirekte Titration

Oxidierende Analyte (Y) werden erst mit einem Überschuss an Iodid umgesetzt. Dabei wird die äquivalente Stoffmenge Iodid zu Iod oxidiert. Beispiele für solche Analyte sind: Cu^{2+} (zu Cu^+), Cl_2 , H_2O_2 (zu H_2O)

allgemeine Reaktionsgleichung :

Je höher der Gehalt an Analyt, desto mehr Iod entsteht bei dieser Umsetzung. Das sich gebildete I_2 wird dann durch Titration mit Thiosulfat bestimmt (*Reaktionsgleichung siehe unten*). Die quantitative Überführung eines Analyts in einen anderen, titrimetrisch besser bestimmbareren Stoff, wird **indirekte Titration** genannt. Sie ist nicht mit einer Rücktitration zu verwechseln!

3. Bestimmung von Iod mit Thiosulfat

Fast alle iodometrischen Titrationsverfahren (, indirekte Titrations , Rücktitrationen) laufen schlussendlich auf die Titration von I_2 mit Thiosulfat-Maßlösung hinaus. Thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) wird dabei im Sauren zum Tetrathionat ($S_4O_6^{2-}$) oxidiert.

Reaktionsgleichung :

4. Indikation des Äquivalenzpunkts

Wässrige Lösungen des Iods sind gelb gefärbt. Die Farbe ist zu schwach, um schon kleinste Konzentrationen visuell erfassen zu können. Um eine intensive Färbung zu erreichen, bedient man sich der **Iodstärke-Reaktion**. Iod lagert sich dabei in die schraubige Struktur von **Amylose**-Makromolekülen, einem Bestandteil von Stärke ein. Die Bildung einer solchen **Einschlussverbindung** führt schon bei kleinsten Iodmengen zu einer starken Violett-färbung. Es ist die Anwesenheit von Iodid (I^-) erforderlich, denn es lagert sich $I_3^- (= I_2 \cdot I^-)$ ein.

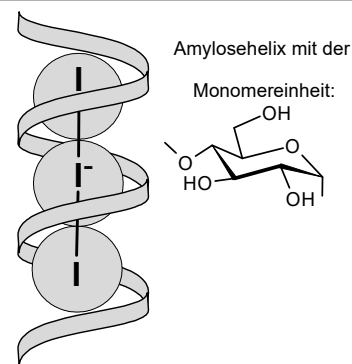


Abb. 4.1: Iod-Stärke-Komplex.
Quelle: commons.wikimedia.org. Autor:
Roland Mattern

5. Maßlösung und Titerstellung

- Zur Herstellung der Iod-Maßlösung vermeidet man die Einwaage von Iod, da es sich als Feststoff nur langsam löst. Wegen des hohen Dampfdrucks ist I_2 auch nicht wägestabil. Statt dessen wiegt man die passende Masse Kaliumiodat (KIO_3) ein, löffelt einen Überschuss an Kaliumiodid (KI) dazu. Nach dem Lösen beider Komponenten, säuert man leicht an. Es bildet sich in einer *Komproportionierung* die äquivalente Menge I_2 .

Reaktionsgleichung :

Der Iodidüberschuss erhöht auch die Löslichkeit des I_2 unter Bildung von Triiodid ($I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$). Zum Schluss füllt man den Messkolben bis zur Marke auf.

- Sofern eine Titerbestimmung der Iodlösung erforderlich ist, wird sie mit Natriumthiosulfat-Pentahydrat eingestellt.

Aufgaben

- 2,50 g einer Hypochlorit-haltigen Lösung (ClO^-) wird mit einem Überschuss an Iodid umgesetzt. Die salzsaure Lösung verbraucht zur vollständigen Entfärbung 31,7 mL Thiosulfat-Maßlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 0,9909$). Stellen Sie die relevanten Reaktionsgleichungen auf und bestimmen Sie den Massenanteil an Hypochlorit $w(ClO^-)$.
- 40 mL Schwefliger Säure (H_2SO_3) verbrauchen bis zum Äquivalenzpunkt 17,12 mL Iod-Maßlösung ($c(I_2) = 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 1,0121$). Berechnen Sie die $c(H_2SO_3)$ in der Probelösung. Wiederholen Sie die Rechnung mithilfe der **Äquivalenzmasse** aus dem Tabellenbuch!