

Zu diesem Arbeitsblatt existieren zwei Lernvideos:

Teil 1: <https://youtu.be/3UQFIbyslel>

Teil 2: https://youtu.be/INU6gTIm_i0



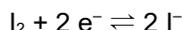
Teil 1



Teil 2

1. Allgemeines

Reduzierende oder oxidierende Analyte lassen sich iodometrisch bestimmen. Als Reaktionspartner dient entweder Iod (I_2) oder Iodid-Ionen, das während der Reaktion jeweils in die korrespondierende Redox-Form überführt wird:



1.1 a) Markieren Sie im folgenden Auszug aus der Spannungsreihe, diejenigen Analyte, die sich unter Normbedingungen mit Iod (I_2) „freiwillig“ (spontan) umsetzen lassen. b) Markieren Sie diejenigen Analyte, die sich mit Iodid (I^-) „freiwillig“ (spontan) umsetzen lassen.

oxidierte Form + z e ⁻	reduzierte Form	Standardpotential E°
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 2 H_2O$	+1,78 V
$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^-$	$\rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$	+1,51 V
$Cl_2 + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 2 Cl^-$	+1,36 V
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^-$	$\rightleftharpoons 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	+1,33 V
$Fe^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77 V
$I_2 + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 2 I^-$	+0,53 V
$HSO_4^- + 3 H^+ + 2 e^-$	$\rightleftharpoons SO_2(aq) + 2 H_2O$	+ 0,16 V
$S + 2 e^-$	$\rightleftharpoons S^{2-}$	-0,48 V

2. Analyte, die sich durch Iod aufoxidieren lassen – direkte Titration

Einige Analyte können schnell genug und quantitativ mit I_2 aufoxidiert werden und lassen sich deshalb direkt mit einer Iod-Maßlösung titrieren. Beispiele: Ascorbinsäure (Vitamin C) zu Dehydroascorbinsäure ($C_6H_6O_6$), Sn^{2+} zu Sn^{4+}

2.1 Formulieren Sie die Teilgleichungen und die Redoxreaktion von Ascorbinsäure ($C_6H_8O_6$) mit Iod (im Sauren)

Reduktion:

Oxidation:

Redoxreaktion:

Da sich die meisten Analyte allerdings nur langsam mit Iod aufoxidieren lassen, können sie nicht direkt damit titriert werden. Alle diese Analyte werden deshalb über eine Rücktitration bestimmt (siehe Abschnitt 4, unten).

3. Analyte, die Iodid aufoxidieren können – ein Beispiel für eine indirekte Titration

Oxidierende Analyte werden erst mit einem undefinierten Überschuss an Iodid umgesetzt. Dabei wird die äquivalente Stoffmenge Iodid zu Iod oxidiert. Beispiele: Bromat-Ionen (BrO_3^-), Wasserstoffperoxid, Cu^{2+} zu Cu^+ : siehe Fußnote¹, Chlor, Hypochlorit (ClO^-), höhere Oxide diverser Metalle: MnO_2 , PbO_2 , V_2O_5

3.1 Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zwischen Iodid und Bromat-Ionen (sauer).

Reduktion:

Oxidation:

Redoxreaktion (gekürzt):

Je höher der Gehalt an Analyt, desto mehr Iod entsteht bei dieser Umsetzung. Der Gehalt an Iod kann anschließend titrimetrisch bestimmt werden. Dazu wird die nun I_2 -haltige Probe mit Thiosulfat-Maßlösung titriert. **Thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) wird dabei im Sauren zum Tetrathionat ($S_4O_6^{2-}$) oxidiert.** Die quantitative Überführung eines Analyts in einen anderen, titrimetrisch besser bestimmbarer Stoff, wird **indirekte Titration** genannt.

3.2 Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Titration des Iods mit Thiosulfat als „Einzeiler“

¹ sollte wegen $E(Cu^{2+}/Cu^+) = + 0,16 V$ nicht ablaufen. Gelingt nur wegen des großen KI-Überschusses, der Schwerlöslichkeit von CuI und der ständigen Entfernung von I_2 durch die Titration mit Thiosulfat)

4. Analyte, die sich durch Iod aufoxidieren lassen – Rücktitration

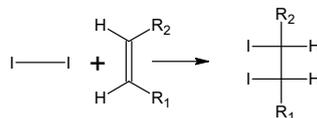
Ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem I_2 und dem Analyten zu langsam, dann wird zuerst ein Überschuss an I_2 zugegeben und nach einiger Zeit die I_2 -Reste durch Titration mit Thiosulfat bestimmt. Eine solche Rücktitration ist z.B. bei folgenden Analyten angebracht: S^{2-} , HS^- , SO_3^{2-} , Formaldehyd (zu Formiat: $HCOO^-$).

Es gibt zwei Varianten der Rücktitration:

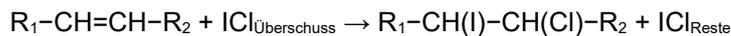
- **Variante 1:** Es wird ein exakt bekannte Stoffmenge $n_{\text{gesamt}}(I_2)$ hinzugegeben, weil $c(I_2)$ und das Volumen des Maßreagenzes exakt bekannt sind. Durch die Titration mit Thiosulfat, kann man die nach Reaktion noch vorhandenen I_2 -Reste, $n_{\text{Rest}}(I_2)$, bestimmen. So kann also die durch den Analyten verbrauchte I_2 -Menge berechnen. $n(I_2) = n_{\text{gesamt}}(I_2) - n_{\text{Rest}}(I_2)$.
- **Variante 2:** Man gibt einen nicht bekannten Überschuss an I_2 dazu, weil die exakte Stoffmengenkonzentration der I_2 -Lösung nicht bekannt ist. Dann muss allerdings auch eine **Blindprobe** durchgeführt werden, bei der dasselbe Volumen an I_2 -Lösung hinzugegeben wird. Aus der Differenz des Thiosulfat-Verbrauchs zwischen Blindprobe und Probe kann auch hier darauf geschlossen werden, welche Stoffmenge $n(I_2)$ durch den Analyten verbraucht wurde.

5. Sonderfall: Iodzahlbestimmung (nach WIJS)

Die Iodzahl ist ein Maß für den ungesättigten Charakter einer organischer Verbindung oder eines organischen Gemisches. Sie wird in g Iod pro 100 Gramm Probe angegeben. Allerdings verläuft die Reaktion zwischen Iod und den Doppelbindungen zu langsam:



Deshalb setzt man als Iodierungsreagenz das Interhalogen $I-Cl$ im Überschuss ein:



[Anm. bevorzugt addieren nur I -Atome, was stöchiometrisch allerdings keinen Unterschied macht]

Das Überschüssige ICl wird KI versetzt, wobei sich I_2 bildet: $ICl + KI \rightarrow I_2 + KCl$

Schlussendlich wird das I_2 (entspricht auch der erhalten gebliebenen ICl -Stoffmenge) titrimetrisch mit Thiosulfat bestimmt.

Fazit: Wegen den 1:1-Verhältnissen, ist der Rechenweg der gleiche, als ob man direkt mit I_2 iodiert hätte.

6. Sonderfall: Sauerstoffbestimmung nach WINKLER

Hier nur zusammenfassend wiedergegeben: Bei der Bestimmung von gelöstem O_2 in Wasser nach WINKLER wird die Probe mit einem Überschuss Mn^{2+} -Reagenz versetzt. Durch den Sauerstoff wird es bei den alkalischen Bedingungen (z.T. über Umwegen) zu $Mn(OH)_3$ aufoxidiert:

$$4 \text{Mn(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Mn(OH)}_3$$

Bei der Fixierung des Sauerstoffs zeigen sich typischen braunen Niederschläge von MnO_x -Hydraten (vgl. Abb. 6.1)

Nach Ansäuern entsteht mit einem Überschuss an KI aus dem $Mn(OH)_3$ wieder Mn^{2+} und Iod.

6.1 Ergänzen Sie die Reaktionsgleichung:



Abb.6.1: braune Niederschläge (Quelle: wikipedia.de, Autor: Oguenther)

Das anfallende I_2 wird wieder mit Thiosulfat austitriert.

7. 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 (I_2) lagert sich in Gegenwart mit I^- dabei in die schraubige Struktur von **Amylose**-Makromolekülen, einem Bestandteil von Stärke. Die Bildung einer solchen Einschlussverbindung intensiviert die Farbe um mehrere Größenordnungen, so dass schon kleinste Iodmengen eine starke Violett färbung hervorrufen. Für die Bildung der Einschlussverbindung ist die Anwesenheit von Iodid (I^-) erforderlich.

In der Praxis hat sich **lösliche Stärke nach Zullkowsky** bewährt, weil sie direkt als Feststoff in Wasser löslich ist. Hierzu muss das Wasser nicht erwärmt/gekocht werden, wie etwa der gewöhnlichen „löslichen Stärke“.

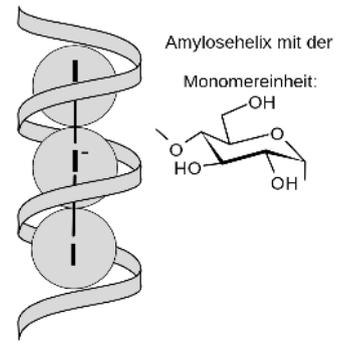


Abb. 7.1: Iodstärke-Komplex

Quelle: wikipedia.de Autor: Roland Mattern

8. Herstellung der Maßlösung und Titerstellung



Abb. 8.1: Kommerzielle Ampulle zur Herstellung von I_2 -Maßlösung. Quelle: wikipedia.de, Autor: LHcheM

Iodmaßlösungen

Festes Iod ist ungeeignet, um eingewogen zu werden, da es einen so hohen Dampfdruck besitzt und deshalb nicht wägenkonstant ist. Ein weiteres Problem ist, dass Iod sich in Wasser nur schlecht löst.

8.1 Begründen Sie kurz:

Um die Löslichkeit zu erhöhen, müssen Iodidionen (I^-) anwesend sein. Sie bilden mit Iod das Triiodid (I_3^-): $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$. In Form des Triiodids löst sich Iod auch in größeren Mengen in Wasser.

In der Praxis hat es sich deshalb bewährt, das benötigte Iod als Kaliumiodat (KIO_3) einzuwiegen. Nach Vereinigen mit einem Überschuss einer Kaliumiodid-Lösung wird angesäuert: Dabei komproportioniert das KIO_3 vollständig mit KI zu I_2 . Die Überschüsse an I^- sorgen dafür, dass sich daraus dann auch das besser lösliche Triiodid bilden kann.

8.2 Eine typische Iodmaßlösung hat eine Sollkonzentration von $c_{\text{sol}}(I_2) = 0,05 \text{ mol/L}$. Wie viel Kaliumiodat (KIO_3) muss eingewogen werden, um 1 Liter herzustellen? Welche Mindestmasse $m(KI)$ ist für die Komproportionierung und anschließende Triiodid-Bildung erforderlich? Hinweise: $M(KIO_3) = 214 \text{ g/mol}$ und $M(KI) = 166 \text{ g/mol}$

Die Titerbestimmung erfolgt mit Natriumthiosulfat-Lösung bekannter Konzentration.

Thiosulfat-Maßlösungen

Die aus Natriumthiosulfat-Pentahydrat hergestellten Maßlösungen können mit Kaliumiodat eingestellt werden. Letzteres hat den Rang eines Urtiters.