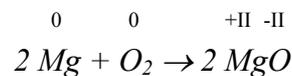


## 6 Redoxreaktionen

Chemische Reaktionen beruhen stets auf einem *Donator-Akzeptor-Prinzip*. So werden bei den Säure-Base-Reaktionen von den Säuren Protonen abgegeben und von den Basen diese aufgenommen. In der Komplexchemie fungieren die Liganden als Donatoren, indem sie Elektronen für eine koordinative Bindung zur Verfügung stellen. Die Zentral-Ionen sind dabei die Akzeptoren.

Auch Redoxreaktionen basieren auf diesem Konzept. Allerdings sind hier nicht wie bei Säure-Base-Reaktionen Protonen von Interesse, sondern Elektronen; und im Gegensatz zu den Komplexreaktionen werden diese bei den Redoxreaktionen von den Reaktionspartnern vollständig abgegeben bzw. aufgenommen.

Eine typische Redoxreaktion ist die Verbrennung von Magnesium:



Hier wird Magnesium *oxidiert*, d.h. *es gibt Elektronen ab*. Die Oxidationszahl des Magnesiums steigt dadurch von 0 auf +II. Im Gegensatz dazu wird der Sauerstoff *reduziert*, *er nimmt Elektronen auf*, seine Oxidationszahl sinkt von 0 auf –II. Man sagt auch, dass Magnesium ein Reduktions- und Sauerstoff ein Oxidationsmittel ist. Oxidation und Reduktion laufen stets parallel ab.

Redoxreaktionen kommen in Natur und Technik sehr häufig vor. Jeder Verbrennungsprozess, das Braunwerden von frisch geschnittenen Äpfeln, das Fotografieren, das Rosten von Eisen und die Erzeugung von elektrischem Strom durch eine Taschenlampenbatterie sind nur einige Beispiele. Nicht zuletzt spielen Redoxreaktionen bei der Gewinnung von Metallen aus ihren Erzen eine entscheidende Rolle.

An den folgenden drei Praktikumstagen werden Sie sich zunächst mit den Redoxreaktionen einiger Stoffe auseinandersetzen. Danach werden Sie mit den *Redoxtitrationen* eine neue quantitative Analyseverfahren kennen lernen.

## 6.1 Grundlagen

### 16. Halbtage



#### 1. Vielseitige Redoxchemie

Bei diesen Versuchen soll es darum gehen, verschiedene Redoxreaktionen, schwerpunktmäßig zur Chemie des Eisens, Mangans und Wasserstoffperoxids, kennen zu lernen.

Stellen Sie zunächst in Gruppenarbeit die benötigten Lösungen her. Dabei müssen Sie nicht exakt arbeiten. Für etwa 4 Studenten sollte ein Flaschenset zur Verfügung stehen.

#### **Geräte:**

Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Trichter, dazu passendes Filterpapier, Mikrospatel

#### **Chemikalien:**

*In Tropffläschchen jeweils 50-100 ml:* 3%ige Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{FeSO}_4$  (versetzt mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  (Weinsäure), 0,3%ige Lösung von  $\text{KMnO}_4$  (die aussehende  $\text{KMnO}_4$ -Maßlösung ( $c = 0,02 \text{ mol/l}$ ) um das 10fache verdünnen), 30%ige Lösung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5-6%ige  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , 1%ige Stärkelösung (frisch zubereitet durch Kochen in Wasser und anschließender Filtration)

*Feststoffe:*  $\text{MnO}_2$ , Fe-Pulver,  $\text{NaOH}$

pH-Papier

#### **Durchführung:**

1. Man gibt 10 Tropfen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung in ein Reagenzglas und tropft so lange  $\text{H}_2\text{SO}_3$  zu, bis eine farblose Lösung resultiert.
2. Man gibt in ein mit 2 ml Wasser gefülltes Reagenzglas 1-2 Tropfen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung und 5 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und tropft so lange  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zu, bis eine farblose Lösung resultiert. (Eventuell muss etwas erwärmt bzw. längere Zeit gewartet werden.)
3. Man gibt in ein mit 2 ml Wasser gefülltes Reagenzglas 1-2 Tropfen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung und 5 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und tropft so lange  $\text{FeSO}_4$ -Lösung zu, bis eine farblose Lösung resultiert.
4. Man gibt in ein mit 2 ml Wasser gefülltes Reagenzglas 1-2 Tropfen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung und 5 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und tropft so lange  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung zu, bis eine farblose Lösung resultiert. (Eventuell muss etwas erwärmt bzw. längere Zeit gewartet werden.)
5. Man gibt 10 Tropfen  $\text{MnSO}_4$ -Lösung in ein Reagenzglas, gibt 1 Tropfen  $\text{NaOH}$ -Lösung dazu und tropft dann vorsichtig  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zu der Mischung.
6. Man gibt eine Mikrospatelspitze  $\text{MnO}_2$  in ein Reagenzglas und tropft vorsichtig  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung auf die Substanz.

7. Man gibt eine Mikrospatelspitze  $\text{MnO}_2$  in ein Reagenzglas, füllt es etwa 1 cm hoch mit Wasser und säuert die Suspension mit 10 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an. Dann tropft man so lange  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung zu, bis eine klare Lösung resultiert. (Die Reaktion verläuft schneller, wenn man etwas erwärmt.)
8. Man gibt 10 Tropfen KI-Lösung in ein Reagenzglas, 1 Tropfen Stärkelösung und 1 Tropfen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dazu. Schließlich gibt man 1 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zu. Dann tropft man so lange  $\text{H}_2\text{SO}_3$  zu, bis die Lösung farblos wird.
9. Man gibt 10 Tropfen KI-Lösung in ein Reagenzglas, 1 Tropfen Stärkelösung und 1 Tropfen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dazu. Schließlich gibt man 1 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zu. Dann tropft man so lange  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu, bis die Lösung farblos wird.
10. Man gibt 10 Tropfen KI-Lösung in ein Reagenzglas und 5 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dazu. Anschließend gibt man 1-2 Tropfen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zu. Dann tropft man so lange  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu, bis die Lösung farblos wird.
11. Man gibt 30 Tropfen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in ein Reagenzglas und unter dem Abzug 30 Tropfen  $\text{HCl}$  dazu und wartet ab.
12. Man gibt eine Mikrospatelspitze Fe-Pulver in ein Reagenzglas und füllt es etwa 1 cm hoch mit  $\text{HCl}$ .
13. Man gibt eine Spatelspitze Fe-Pulver in ein Reagenzglas, füllt es etwa 1 cm hoch mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösung und gibt 10 Tropfen  $\text{HCl}$  hinzu. Nach 5 Minuten dekantiert man ab und gibt 3 Tropfen  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung zum Filtrat.
14. Man füllt ein Reagenzglas etwa 1 cm hoch mit  $\text{FeSO}_4$ -Lösung, gibt etwa die gleiche Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und ganz wenig Fe-Pulver zu. Nach 5 Minuten gibt man 3 Tropfen  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung zu und danach 5 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung.
15. Man füllt ein Reagenzglas etwa 1 cm hoch mit  $\text{FeSO}_4$ -Lösung, gibt etwa die gleiche Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und ganz wenig Fe-Pulver zu. Nach 5 Minuten gibt man 1 Tropfen  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung zu und danach 20 Tropfen  $\text{HNO}_3$ .
16. Man gibt nacheinander 10 Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung, 20 Tropfen Weinsäure und 20 Tropfen Natronlauge in ein Reagenzglas und prüft, ob der pH-Wert stark alkalisch ( $>13$ ) ist. (Sollte dies nicht der Fall sein, wird noch etwas  $\text{NaOH}$  nachdosiert.) Dann gibt man 50 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zu (Vorsicht: Gasentwicklung!).
17. Man gibt eine Mikrospatelspitze Fe-Pulver in ein Reagenzglas und etwa 1 ml  $\text{CuSO}_4$ -Lösung dazu. Nach 5 Minuten gibt man 5 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, wartet weitere 5 Minuten und kocht kurz auf. Man dekantiert vom Feststoff ab, versetzt diesen mit etwa 1 ml Wasser, schüttelt leicht und dekantiert erneut. Zu dem im Reagenzglas verbliebenen Feststoff gibt man etwa 1 ml Schwefelsäure und die gleiche Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Reste aus den Versuchen 1-16 werden in ein Sammelgefäß für Säuren und Laugen gegeben. Nach der Neutralisation wird filtriert und das Filtrat in den Ausguss geschüttet. Die Filtrerrückstände werden zu den Feststoffabfällen gegeben. Die Reaktionslösung aus Versuch 17 wird gesammelt und kann unter Umständen wiederverwendet werden. Ansonsten wird sie zu den Schwermetallabfällen gegeben.

### Fragen und Aufgaben:

1. Überlegen Sie sich zunächst selbst, welche Reaktionen stattgefunden haben könnten. Sollten Sie Schwierigkeiten dabei haben, helfen Ihnen die Auswertungshinweise auf der folgenden Seite weiter.
2. Ergänzen Sie zum besseren Verständnis die Reaktionsgleichungen in den Auswertungshinweisen mit Oxidationszahlen und Elektronenübergängen.

**Auswertungshinweise:**

1.  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{SO}_4^{2-} + 9 \text{H}_2\text{O}$
2.  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 12 \text{H}_2\text{O}$
4.  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$

$\text{KMnO}_4$  ist ein starkes Oxidationsmittel. Eine  $\text{KMnO}_4$ -Maßlösung kann daher eingesetzt werden, um den Gehalt einer Lösung eines Reduktionsmittels wie Sulfit oder  $\text{Fe}^{2+}$  zu bestimmen. Auch  $\text{H}_2\text{O}_2$ , selbst als starkes Oxidationsmittel bekannt, kann von dem noch stärkeren Oxidationsmittel  $\text{KMnO}_4$  oxidiert werden. Oxalsäure ist das Reagenz der Wahl, um den Titer einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zu bestimmen, womit gleichzeitig exemplarisch gezeigt ist, dass  $\text{KMnO}_4$  auch organische Wasserinhaltsstoffe zerstören kann.

Unter Umweltschutzgesichtspunkten kann man die Reaktionen 1 und 3 folgendermaßen interpretieren: Oxidationsmittel wie Permanganat, die stark wassergefährdend sind, können mittels geeigneter Reduktionsmittel wie Sulfit oder  $\text{Fe}^{2+}$  entgiftet werden, denn die resultierenden  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen sind ungiftig.

5.  $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
6.  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{[\text{MnO}_2]} \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Wasserstoffperoxid kann im alkalischen Medium z.B. zweiwertiges Mangan zu vierwertigem oxidieren. Braunstein ist ein besonders aktiver Katalysator für die Zersetzung von Wasserstoffperoxid (Oxidationsstufe des Sauerstoffs -I) zu dem stabileren Disauerstoff und Wasser (Oxidationsstufen des Sauerstoffs 0 bzw. -II). Die Reaktion kann zur Darstellung kleiner Mengen  $\text{O}_2$  im Labor ausgenutzt werden.

7.  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

Der Vergleich dieser Reaktion mit der Reaktion 4 zeigt, dass Braunstein ein Zwischenprodukt bei der Reduktion von siebenwertigem Mangan zum zweiwertigen ist.

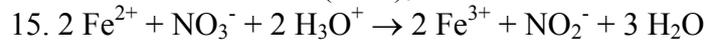
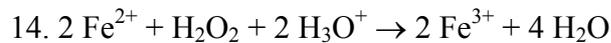
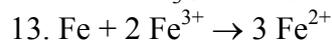
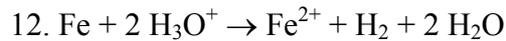
8.  $2 \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$
9.  $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
10.  $2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{I}^- + 16 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{I}_2 + 24 \text{H}_2\text{O}$

Wasserstoffperoxid bzw. Permanganat oxidieren Iodid in saurem Medium zu elementarem Iod, das mit Stärke einen tiefblau gefärbten Einlagerungskomplex liefert. Mit Reduktionsmitteln wie Schwefeldioxid oder Thiosulfat bildet sich Iodid zurück. Die Reaktion von Iod mit Thiosulfat spielt in der Iodometrie die zentrale Rolle (z.B. zur Bestimmung des Gehaltes einer Lösung an Peroxid oder Permanganat). Sie werden darüber an den folgenden Praktikumstagen mehr erfahren.

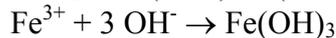
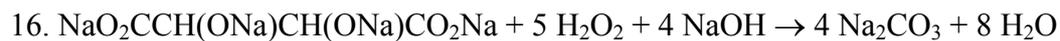
11.  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Das Thiosulfat, in dem ein Schwefelatom in der Oxidationsstufe +VI und das andere in der Oxidationsstufe -II vorliegt, reagiert im sauren Medium zu elementarem Schwefel

(Oxidationsstufe 0) und  $\text{SO}_2$ , dem Anhydrid der schwefligen Säure, was am auftretenden stechenden Geruch bemerkbar ist.

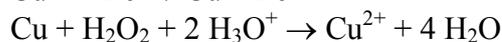
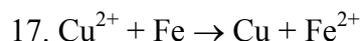


Das unedle Eisen kann von Protonen zum zweiwertigen oxidiert werden. Gleichzeitig entsteht Wasserstoff. Dreiwertiges Eisen komproportioniert mit elementarem Eisen zu zweiwertigem. Dies ist daran zu erkennen, dass sich die gelbe  $\text{FeCl}_3$ -Lösung aufhellt. Zweiwertiges Eisen wird von Wasserstoffperoxid zu dreiwertigem oxidiert, das mit Thiocyanat eine rote, lösliche Verbindung bildet (typischer Nachweis für  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen). Zweiwertiges Eisen reagiert hingegen nicht mit Thiocyanat. Um sicherzustellen, dass die eingesetzte  $\text{FeSO}_4$ -Lösung frei von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ist (die können sich nämlich durch Einwirkung von Luftsauerstoff leicht bilden), wird vorab etwas elementares Eisen zugesetzt, das eventuell vorliegendes  $\text{Fe}^{3+}$  wie in Versuch 13 reduzieren würde. Ähnlich wie Wasserstoffperoxid vermag auch Salpetersäure das zweiwertige Eisen zu oxidieren.



Dreiwertiges Eisen lässt sich im alkalischen Medium quantitativ als Hydroxid fällen. Wenn jedoch starke Komplexbildner wie Weinsäure in der Lösung vorliegen, maskieren diese das Eisen, so dass eine Fällung verhindert wird. Erst wenn die organischen Liganden z.B. mittels Wasserstoffperoxid oxidativ zerstört worden sind, kann das Eisen mit den  $\text{OH}^-$ -Ionen in Wechselwirkung treten und schwerlösliches Eisen(III)hydroxid bilden. Der Versuch spiegelt eine Möglichkeit der Behandlung organisch belasteter Wässer wider, die in ähnlicher Weise auch im Umweltschutz und bei der Trinkwassergewinnung zur Anwendung kommt.

Die bei der Reaktion zu beobachtende Gasentwicklung ist auf eine metallkatalysierte Zersetzung eines Teils des Wasserstoffperoxids zu Wasser und Sauerstoff wie in Reaktion 6 zurückzuführen.



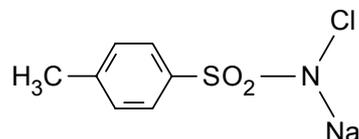
Das unedle Metall Eisen kann das edlere Metall Kupfer aus seiner Ionenlösung ausfällen. Diese Reaktion beschreibt eine in der Technik angewandte Methode zur Kupfergewinnung (Zementation). Überschüssiges Eisen löst sich in dem sauren Medium unter Bildung von  $\text{FeSO}_4$  und Wasserstoff auf (vgl. Reaktion 12). Das „Zementkupfer“ löst sich in Schwefelsäure unter oxidierenden Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zu  $\text{CuSO}_4$  auf, welches aufgehoben und direkt wiederverwendet werden kann. [17]

## 2. Redoxchemie der Halogene

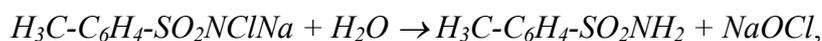
Die Stoffklasse der Halogene und ihre vielseitige Redoxchemie ist ein wichtiges Thema des Chemieunterrichts. Nachteilig ist jedoch, dass der Umgang mit Chlor aus einer Druckflasche oder flüssigem Brom bei Schülerexperimenten ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellt. Im

Folgenden sollen daher Versuche mit Chlor- und Bromwasser durchgeführt werden, bei denen die Halogene durch Ansäuern stabiler wässriger Ausgangslösungen von Chloramin T bzw. einer Bromat/Bromid-Mischung erzeugt und direkt in Folgereaktionen verbraucht werden. Die Konzentrationen sind so eingestellt, dass keine nennenswerten Chlor- und Brommengen entweichen.

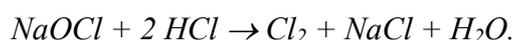
*Chloramin T (Natrium-N-Chlor-4-toluensulfonamid)*



ist als Pulver und in Tabletten handelsüblich und wird als Desinfektionsmittel in Krankenhäusern und Schwimmbädern verwendet. Es ist ungiftig, in Wasser leicht, jedoch in organischen Lösungsmitteln nicht löslich. Der Stoff wird durch Wasser hydrolysiert. Dabei entsteht Natriumhypochlorit,



das mit Salzsäure zu elementarem Chlor komproportioniert werden kann:



Aus einer wässrigen *Bromat/Bromid-Mischung* bildet sich im sauren Medium durch Komproportionierung elementares Brom:



Die wässrige (nicht angesäuerte) Chloramin-T- bzw. Bromat/Bromid-Lösung ist haltbar und nicht korrosiv.

Stellen Sie sich auch hier zunächst in Gruppenarbeit ein Flaschenset für jeweils etwa 4 Studenten her.

#### **Geräte:**

Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Sammelgefäß (500 ml) für Versuchsreste

#### **Chemikalien:**

*In Tropffläschen jeweils etwa 50-100 ml folgender Lösungen:* 5%ige wässrige Chloramin-T-Lösung, Bromat/Bromid-Lösung (27,8 g KBr und 2,78 KBrO<sub>3</sub> zu 1 l lösen; ergibt beim Ansäuern eine 0,05 molare Bromlösung), 1%ige KBr-Lösung, 1%ige KI-Lösung, 3%ige Salzsäure, 3%ige Schwefelsäure, 0,1%ige Methylorangelösung, gesättigte Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung  
*Außerdem:* wasserfreies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Petrolether

**Durchführung:**Reaktion von Chlor mit Bromid

2 ml Chloramin-T-Lösung werden in einem Reagenzglas mit 8 Tropfen Salzsäure und danach mit 10-15 Tropfen KBr-Lösung versetzt.

Die Reaktionslösung wird mit etwa 1 ml Petrolether überschichtet und leicht geschüttelt.

Die Versuchsreste werden in das im Abzug stehende Sammelgefäß gegeben.

Reaktion von Chlor mit Jodid

2 ml Chloramin-T-Lösung werden in einem Reagenzglas mit 8 Tropfen Salzsäure und danach mit 10-15 Tropfen KI-Lösung versetzt.

Die Reaktionslösung wird mit etwa 1 ml Petrolether überschichtet und leicht geschüttelt.

Die Versuchsreste werden in das im Abzug stehende Sammelgefäß gegeben.

Reaktion von Brom mit Jodid

2 ml Bromat/Bromid-Lösung werden in einem Reagenzglas mit 10 Tropfen Schwefelsäure und danach mit 10 Tropfen KI-Lösung versetzt.

Die Reaktionslösung wird mit etwa 1 ml Petrolether überschichtet und leicht geschüttelt.

Die Versuchsreste werden in das im Abzug stehende Sammelgefäß gegeben.

Bleichwirkung von Chlor

In ein Reagenzglas werden ca. 5 ml entmin. Wasser, 3 Tropfen Methylorangefärbung und 10 Tropfen Salzsäure gegeben. Die rote Lösung wird dann tropfenweise mit der Chloramin-T-Lösung bis zur Entfärbung versetzt.

Die Versuchsreste werden in das im Abzug stehende Sammelgefäß gegeben.

Bleichwirkung von Brom

In ein Reagenzglas werden ca. 5 ml entmin. Wasser, 3 Tropfen Methylorangefärbung und 10 Tropfen Schwefelsäure gegeben. Die rote Lösung wird dann tropfenweise mit der Bromat/Bromid-Lösung bis zur Entfärbung versetzt.

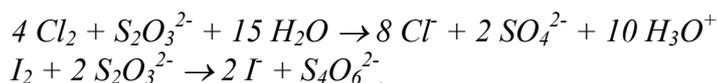
Die Versuchsreste werden in das im Abzug stehende Sammelgefäß gegeben. [17]

**Fragen und Aufgaben:**

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf. Notieren Sie auch die Oxidationszahlen und Elektronenübergänge.
2. Was lässt sich über die Oxidationswirkung der Halogenide aussagen?

**Entsorgung:**

Die Reste der Extraktionsversuche werden gesammelt und folgendermaßen aufgearbeitet. Durch Schütteln mit Thiosulfat-Lösung wird noch vorhandenes Halogen zu ungiftigem Halogenid reduziert (Entfärbung). Gleichzeitig entsteht ebenfalls ungiftiges Sulfat bzw. Tetrathionat:



Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase in das Sammelgefäß für Säuren und Laugen gegeben und die organische Phase in den Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel.

## Exkurs

### Petrischalenexperimente in der Overhead-Projektion

Eine gute Möglichkeit, Versuche vor großen Gruppen zu demonstrieren, bietet die Overheadprojektion. Hier werden als Reagenzgefäße Petrischalen verwendet, die eine ebene Fläche aufweisen. Als Reagenzien bieten sich alle Lösungen an, die eine Transmission von Licht erlauben. Besonders farbige Lösungen sind hier effektiv. Des Weiteren können mit dieser Methode auch Gasentwicklungen beobachtet und Niederschläge sichtbar gemacht werden. Letztere erscheinen jedoch an der Projektionswand stets dunkel.

Im Folgenden werden einige Petrischalenexperimente zum Thema „Redoxreaktionen“ beschrieben. Im Kapitel „Elektrochemie“ werden Sie weitere Beispiele kennen lernen. [36]

#### Elektronenaffinität der Halogene (Verdrängungsreihe)

##### **Chemikalien und Geräte:**

„Chlorkuh“ (Stativ mit Klammer und Muffe, U-Rohr mit seitlichen Stützen und Fritte, 2 Kohleelektroden in durchbohrten Gummistopfen, 2 lange Experimentierkabel, Stelltrafo mit 0-20 V Gleichstrom, 2 rechtwinklig gebogene Glasröhrchen mit Luftballonverschluss, 2 Gummischlauchstücke (ca. 5 cm lang) zum Anschluss der Glasröhrchen an das U-Rohr, 1-ml-Spritze mit Kanüle, 10-ml-Spritze mit Kanüle), Petrischale dreigeteilt, halbkonz. Salzsäure, Kaliumchlorid-Lösung (w = 10%), Kaliumbromid-Lösung (w = 10%), Kaliumiodid-Lösung (w = 3%), evtl. Stärke-Lösung, Brom

##### **Durchführung:**

In der „Chlorkuh“ wird durch Elektrolyse von Salzsäure Chlor erzeugt. Füllen Sie die drei Halogenid-Lösungen in die Felder der geteilten Schale. Ziehen Sie dann an der Anodenseite der „Chlorkuh“ Chlor auf die Spritze auf und düsen Sie jeweils einige Bläschen in die Halogenid-Lösungen auf dem Overhead-Projektor ein. In dieselben Lösungen können Sie auch Bromdampf injizieren, den Sie aus der Bromvorratsflasche auf eine 10-ml-Spritze aufziehen.

#### Verhalten innerhalb einer Gruppe (Alkalimetalle)

##### **Chemikalien und Geräte:**

3 Porzellanschalen, Messer, Pinzette, Petrischale dreigeteilt mit Spritzschutz aus Kartonstreifen, 2 Pasteurpipetten mit Hütchen, Neutraltensid-Lösung, Phenolphthalein-Lösung, Lithium, Natrium, Kalium, Spritzflasche mit entmin. Wasser

**Durchführung:**

Füllen Sie in die Drittelfelder der präparierten Petrischale Wasser und geben Sie je einige Tropfen Neutraltensid und Phenolphthalein-Lösung zu. Werfen Sie dann kleine Stücke (besonders klein beim Kalium) der Alkalimetalle hinein (ein Drittelfeld pro Alkalimetall).

Oxidation von  $Fe^{2+}$ **Chemikalien und Geräte:**

Petrischale dreigeteilt, Spatel, 2 Pasteurpipetten mit Hütchen, 1-ml-Spritze, Eisen(II)-sulfat-Lösung ( $Fe^{3+}$ -frei, auf Eisenpulver angesetzt und mit etwas verd. Schwefelsäure angesäuert), Kaliumthiocyanat, Wasserstoffperoxid-Lösung (3%ig), Silbernitrat-Lösung ( $w = 5\%$ ), Chlor aus der „Chlorkuh“ (s.o.)

**Durchführung:**

Füllen Sie  $Fe^{3+}$ -freie Eisen(II)-sulfat-Lösung in die Drittelfelder und streuen Sie mit dem Spatel jeweils einige Kaliumthiocyanat-Kristalle ein (wenn hier schon eine schwache Rotfärbung eintritt, sollte das Experiment dennoch fortgesetzt werden, mit dem Ziel, als eindeutigen  $Fe^{3+}$ -Nachweis nur die sehr intensive Rotfärbung anzuerkennen). Als Oxidationsmittel werden zugesetzt: einige Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung, einige Tropfen Silbernitrat-Lösung und einige Chlorbläschen aus der 1-ml-Spritze, die zuvor an der „Chlorkuh“ mit Chlor betankt wurde.

Reduktion von  $Fe^{3+}$ **Chemikalien und Geräte:**

Petrischale dreigeteilt, Spatel, 2 Erlenmeyerkolben (enghalsig, 250 ml), Spritzflasche mit entmin. Wasser, Eisen(III)-chlorid, rotes Blutlaugensalz, Zinkgranalien, Kaliumiodid, Eisen(II)-sulfat

**Durchführung:**

Füllen Sie in die Drittelschalen A und B jeweils stark verdünnte Eisen(III)-chlorid-Lösung sowie jeweils etwas Blutlaugensalz-Lösung. In der Teilschale C legen Sie Eisen(II)-sulfat-Lösung vor. Geben Sie zur Teilschale C einige Kristalle des roten Blutlaugensalzes (Blindprobe), in die Teilschale A eine Zinkgranalie sowie in die Teilschale B einige Kaliumiodid-Kristalle.

Reduktion von Permanganat in saurer Lösung**Chemikalien und Geräte:**

Petrischale dreigeteilt, Spatel, 1 Pasteurpipette, Kaliumpermanganat-Lösung ( $c = 0,02 \text{ mol/l}$ ), verd. Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid-Lösung (3%), Natriumsulfit, Natriumnitrit

**Durchführung:**

Gießen Sie in die Drittelschalen Permanganat-Lösung und säuern Sie jeweils mit verd. Schwefelsäure an. Geben Sie dann in die erste Teilschale einige Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung, in die nächste einige Natriumsulfit- und in die dritte einige Natriumnitrit-Kristalle.

Grundlagen der Manganometrie (Rücktitration)**Chemikalien und Geräte:**

Petrischale zweigeteilt mit Deckel, Spatel, Oxalsäure-Lösung (gesättigt), Kaliumpermanganat

**Durchführung:**

Gießen Sie in die eine Schalenhälfte die Oxalsäure-Lösung, in die andere das Kalkwasser, Geben Sie zur Oxalsäure eine kleine Spatelspitze Kaliumpermanganat-Kristalle und verschließen Sie die Schale mit dem Deckel.

**Bezugsquellen für Petrischalen:**

Petrischalen aus Polystyrol mit und ohne Teilung:

*Greiner GmbH, Maybachstr. 2, D-72636 Frickenhausen*

Petrischalen aus Glas mit und ohne Teilung (auch Vierfachteilung):

*August Hedinger, Postfach 600262, D-70302 Stuttgart-Wangen*

---

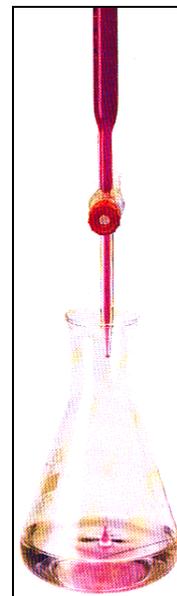
## 6.2 Durchführung quantitativer Analysen

### 17.-18. Halbtage

Bei quantitativen Analysen kann man auch Redoxreaktionen heranziehen. Die am häufigsten verwendeten Methoden sind dabei die *permanganometrischen* und die *iodometrischen Titrations*.

Im ersten Fall arbeitet man meistens im sauren Medium und benutzt eine Kaliumpermanganat-Lösung als Maßreagenz. Bei Zutropfen oxidiert diese die zu analysierende Substanz. Mangan wird dabei zu farblosem  $\text{Mn}^{2+}$  reduziert. Der Äquivalenzpunkt wird dadurch sichtbar gemacht, dass überschüssiges Permanganat nicht mehr reduziert wird und sich dadurch die Analysenlösung violett färbt.

Bei der iodometrischen Titration fungiert meistens Iod als oxidierendes Reagenz. Es kann entweder direkt titriert werden oder entsteht in situ durch Ansäuern einer KI/KIO<sub>3</sub>-Lösung. Der Äquivalenzpunkt wird durch Bildung des blauen Iod-Stärke-Komplexes erkennbar. Bei Rücktitrationen wird überschüssiges Iod mit Thiosulfat-Lösung titriert. Dieses reduziert das Iod zu Iodid.



**Abb. 6.1** Titration mit Kaliumpermanganat-Lösung.

Sie sollen an den folgenden zwei Praktikumstagen eine permanganometrische und eine iodometrische Titration als zu bewertende Lehranalysen sowie zwei anwendungsorientierte Analysen durchführen, wobei Sie unter den angebotenen Vorschriften auswählen können.

### 6.2.1 Permanganometrische Titrations

#### **Informatives über Kaliumpermanganat:**

Kaliumpermanganat ist ein starkes Oxidationsmittel. Arbeitet man mit diesem Stoff, dann sind braune Flecken von Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ) nicht zu vermeiden.

*Zur Fleckentfernung wird folgendes empfohlen [4]:*

Gepulvertes Natriumhydrogensulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) auf den Fleck streuen, mit verd. Salzsäure benetzen und mit viel Wasser abspülen. Auch mit Oxalsäure lässt sich die Entfernung erreichen. Bei empfindlichem Untergrund ist ein Gemisch aus verd. Essigsäure und Wasserstoffperoxid zu empfehlen.

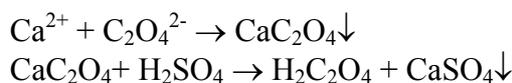
Überschüssige Kaliumpermanganat-Lösungen werden reduziert (z.B. in schwefelsaurer Lösung mit Wasserstoffperoxid) und können dann in den Behälter für Schwermetallsalze gegeben werden.



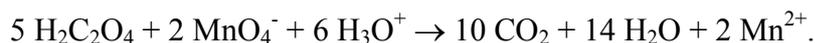
### Lehranalyse:

#### **Analyse einer Calcium-Lösung**

Die Bestimmung beruht darauf, dass Calcium-Ionen in schwach ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumoxalat als Calciumoxalat ausgefällt werden. Dieser Niederschlag wird quantitativ abfiltriert und mit Schwefelsäure umgesetzt.



Die dabei entstehende freie Oxalsäure reagiert in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat nach

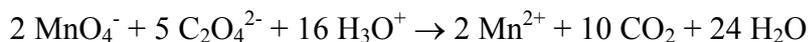


Der Calciumoxalat-Niederschlag darf nur mit wenig kaltem Wasser gewaschen werden, da die Löslichkeit von Calciumoxalat bei 18 °C 0,6 mg/100 g H<sub>2</sub>O beträgt.

#### **Bestimmung des Titers:**

Kaliumpermanganat-Lösungen sind nicht sehr lange haltbar, da Permanganat-Ionen sogar mit Staub, Glasbestandteilen etc. reagieren. Da Licht diese Reaktionen beschleunigt, werden Kaliumpermanganat-Lösungen in dunklen Glasflaschen aufbewahrt. Trotzdem kann nach einer gewissen Zeit nicht mehr davon ausgegangen werden, dass die Konzentration an Permanganat-Ionen mit der Angabe auf der Flasche übereinstimmt. Man muss daher vor jeder Titration den so genannten *Titer* der Lösung bestimmen. Dies erfolgt durch Titration mit Natriumoxalat, das sich sehr genau einwiegen lässt.

Die Titereinstellung beruht auf folgender Redoxgleichung:



#### **Arbeitsvorschrift:**

Man wägt drei oder vier Proben von ungefähr 0,15 bis 0,2 g getrocknetes Natriumoxalat ab. Jede Probe wird in etwa 200 ml Wasser gelöst, die Lösung mit je 10 ml Schwefelsäure (konz. Schwefelsäure 1:4 verdünnt) angesäuert und auf 75 bis 85 °C erwärmt.

Anschließend wird mit der Kaliumpermanganat-Lösung titriert. Dabei sollte zunächst langsam zugegeben werden, da die Reaktion zu Beginn nicht sehr schnell abläuft. Erst wenn sich Mn<sup>2+</sup>-Ionen gebildet haben, erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit, da diese katalytisch wirken. Der Endpunkt gibt sich dadurch zu erkennen, dass die Permanganat-Lösung nicht mehr entfärbt wird, sondern der Lösung eine schwach rotviolette Färbung erteilt, die etwa 15 Sekunden erhalten bleiben sollte.

Nach einiger Zeit kann sich eine austitrierte Lösung wieder entfärben. Dies erklärt sich nicht nur aus dem Zutritt oxidierbarer Substanzen aus der Luft, sondern auch dadurch, dass die im Verlauf der Titration entstandenen Mangan(II)-Ionen ihrerseits die Permanganat-Ionen langsam reduzieren.

*Berechnung des Titers t:*

Es gilt:  $t = V(\text{soll})/V(\text{ist})$

mit  $V(\text{soll}) = \text{Volumen an } \text{MnO}_4^-$ , welches gemäß Berechnung zugetropft werden sollte  
 $V(\text{ist}) = \text{Volumen an } \text{MnO}_4^-$ , welches tatsächlich zugetropft wurde.

Der Titer  $t$  sollte einen Wert von ungefähr 1 besitzen. Er ist bei weiteren Titrationen stets mit dem zugetropften Volumen zu multiplizieren, um einen exakten Wert zu erhalten.

**Geräte:**

Becherglas (400 ml), Vollpipette (25 ml), Bürette (50 ml), Erlenmeyerkolben (300 ml), Messzylinder (50 ml), Filtriergestell, Weißbandfilter

**Chemikalien:**

Kaliumpermanganat-Lösung ( $c = 0,02 \text{ mol/l}$ ), konz. Schwefelsäure, verd. Salzsäure, konz. Ammoniak-Lösung, Ammoniumoxalat-Lösung ( $c = 0,05 \text{ mol/l}$ ), Indikatorpapier

**Durchführung:**

25 ml der Analysenlösung werden mit einer Vollpipette in ein Becherglas (400 ml) pipettiert, mit 15 ml verd. Salzsäure versetzt und etwa zehn Minuten gekocht (das verdampfte Wasser muss wieder aufgefüllt werden). Man lässt weiter sieden und macht durch tropfenweises Zugabe von Ammoniak alkalisch, was mit Indikatorpapier nachgeprüft werden sollte. Die Calcium-Ionen werden unter weiterem Sieden mit 90 bis 95 °C heißer Ammoniumoxalat-Lösung als Calciumoxalat ausgefällt. Die Vollständigkeit der Fällung wird überprüft.

Man lässt eine Stunde stehen, filtriert den Niederschlag quantitativ mit einem Weißbandfilter ab und wäscht ihn mehrmals mit wenig kaltem Wasser oxalatfrei. Danach wird der Filter vorsichtig geöffnet, in einen Erlenmeyerkolben gegeben, mit 50 ml Schwefelsäure (konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:4 mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt) versetzt und unter Schütteln der Niederschlag umgesetzt. Der Filter wird mit etwas entmin. Wasser abgespült und aus dem Erlenmeyerkolben entfernt. Nach Zugabe von 300 ml entmin. Wasser wird mit Kaliumpermanganat-Lösung bis zur bleibenden violetten Färbung titriert.

**Fragen und Aufgaben:**

1. Warum müssen Sie in der Hitze arbeiten?
2. Wie viel Calcium enthält Ihre Lösung?
3. Nennen Sie eine alternative Analyseverfahren zur Calciumbestimmung.

Anwendungsorientierte Analysen:**1. Bestimmung von Wasserstoffperoxid**

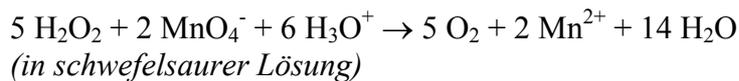
Handelsübliche Wasserstoffperoxid-Lösungen haben einen Gehalt von 30 % (Masseprozent). Wie Sie jedoch bereits wissen, zerfällt Wasserstoffperoxid leicht zu Wasser und Sauerstoff:



Dies ist besonders bei hohen Temperaturen, der Anwesenheit von Metall-Ionen und Licht sowie im alkalischen Medium der Fall. Man sollte daher Wasserstoffperoxid stets in dunklen Flaschen und möglichst gekühlt aufbewahren.

Bei dieser Analyse sollen Sie den tatsächlichen Gehalt der im Labor ausstehenden Wasserstoffperoxid-Lösungen ermitteln. Sie machen dies mit Hilfe einer Kaliumpermanganat-Maßlösung. Mit dieser Methode ist es beispielsweise auch möglich, den Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Haarfärbemitteln zu bestimmen.

Die Analyse beruht auf folgender Reaktion:

**Geräte:**

Messkolben (100 ml), Vollpipette (20 ml), Bürette (50 ml), Messzylinder (10 ml), 3 Erlenmeyerkolben (300 ml)

**Chemikalien:**

Wasserstoffperoxid-Lösung, Kaliumpermanganat-Lösung ( $c = 0,02 \text{ mol/l}$ , dies entspricht einer  $0,1 \text{ N}$  Lösung), konz. Schwefelsäure

**Probenvorbereitung:**

Die wasserstoffperoxidhaltige Stoffportion ist so zu bemessen, dass nach dem Lösen und Auffüllen mit entmin. Wasser in dem Messkolben (100 ml) etwa  $0,2 \text{ g} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}_2$  vorliegen.

**Durchführung:**

Je 20 ml der vorbereiteten Analysenlösung werden mit einer Vollpipette in drei 300-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit entmin. Wasser auf ein Gesamtvolumen von etwa 100 ml verdünnt.

Unter Schütteln werden vorsichtig jeweils 30 ml Schwefelsäure (konz. Schwefelsäure 1:2 verdünnt) zugegeben. Dann wird mit Kaliumpermanganat-Lösung titriert. Die entstehende Violett-färbung soll ca. 15 Sekunden erhalten bleiben.

**Auswertung:**

1 ml  $\text{KMnO}_4$ -Lösung ( $c = 0,02 \text{ mol/l}$ ) entspricht 1,701 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Fragen und Aufgaben:**

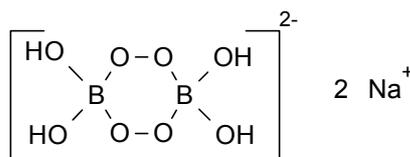
1. Wie kommt man auf den Faktor 1,701 in der Auswertung?
2. Berechnen Sie den Gehalt an Wasserstoffperoxid. (*Hinweis: Unter Umständen kann er über 30 % liegen. Dies beruht auf Messungenauigkeiten beim Abfüllen der Laborflaschen, da hierbei nicht so exakt gearbeitet werden muss.*)
3. Könnte man die Schwefelsäure auch durch Salzsäure ersetzen?
4. Warum gibt man die Schwefelsäure in die Analysenlösung und nicht gleich in die Maßlösung?

## 2. Bestimmung des Aktivsauerstoffs im Bleichmittel Natriumperborat

Wie Sie bereits erfahren haben, enthalten Waschmittel Bleichmittel, um nicht lösliche Flecken wie Blut, Rotwein etc. aufzuhellen (s. Projekt „Wasserhärte“ im Kapitel „Komplexchemie“). Das am häufigsten verwendete Bleichmittel ist Natriumperborat, dessen Gehalt an „Aktivsauerstoff“ Sie bestimmen sollen.

### Informatives über Natriumperborat [4]:

Natriumperborat-Tetrahydrat (Summenformel nach Packungsangabe:  $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) liegt in festem Zustand als cyclisches Peroxoborat vor:

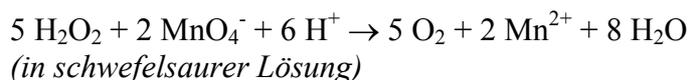


Exakter ist daher die Formel  $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Die alkalische wässrige Lösung gibt wie  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach längerem Stehen langsam Sauerstoff ab, der Farbstoffe oxidiert und somit bleichen kann. Durch Erwärmung wird die Sauerstoff-Entwicklung beschleunigt.

*Verwendung:* Natriumperborat wird seit 1907 als Oxidations- und Bleichmittel vor allem in Waschmitteln, ferner in Reinigungs-, Geschirrspül- und Munddesinfektionsmitteln, Gebissreinigern, Fleckentfernern u.ä. verwendet. Natriumperborat dient auch zum Bleichen von Stroh, Elfenbein, Schwämmen, Wachs, Textilien, Seifen sowie zum Nachoxidieren von Küpen- und Schwefel-Farbstoffen.

Das cyclische Peroxoborat (s. obige Formel) kann 2 Äquivalente  $\text{O}_2$  zur Verfügung stellen. Nicht cyclisiertes Natriumperborat liefert demnach wie  $\text{H}_2\text{O}_2$  1 Äquivalent  $\text{O}_2$ . Die Bestimmung des Natriumperborat-Gehalts beruht nun auf folgender Reaktion:



Der Einfachheit halber wird Natriumperborat durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  ersetzt.

### Geräte:

Reagenzglas, Spatel, Messkolben (100 ml), Messzylinder (10 ml), Vollpipette (20 ml), 3 Erlenmeyerkolben (300 ml), Bürette (50 ml)

### Chemikalien:

Methylrot, Natriumperborat-Tetrahydrat, Schwefelsäure (20%ig), Kaliumpermanganat-Lösung ( $c = 0,02 \text{ mol/l}$ , dies entspricht einer 0,1 N Lösung), Mangan(II)-sulfat-Lösung (etwa 3%ig)

### Vorversuch:

Um die bleichende Wirkung von Natriumperborat zu beobachten, geben Sie etwas von dieser Substanz in Methylrot-Lösung.

**Herstellen der Stammlösung:**

Etwa 0,7 g Natriumperborat-Tetrahydrat werden genau abgewogen und mit entmin. Wasser in einen 100-ml-Messkolben überführt. 10 ml Schwefelsäure werden vorsichtig dazugegeben. Eventuell muss dabei gekühlt werden. Mit entmin. Wasser wird auf 100 ml aufgefüllt.

**Durchführung:**

Je 20 ml der Stammlösung werden in drei Erlenmeyerkolben pipettiert und auf etwa 100 ml verdünnt. Es werden jeweils 5 Tropfen Mangan(II)-sulfat-Lösung zugegeben. Dann wird mit Kaliumpermanganat-Lösung titriert. Die entstehende Violettfärbung soll ca. 15 s erhalten bleiben. [37]

**Auswertung:**

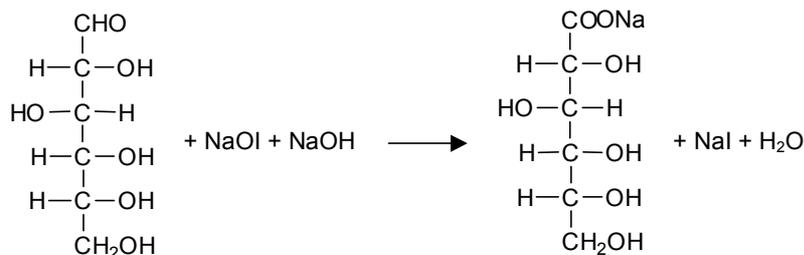
1 ml  $\text{KMnO}_4$ -Lösung ( $c = 0,02 \text{ mol/l}$ ) entspricht 7,693 mg Natriumperborat-Tetrahydrat.

**Fragen und Aufgaben:**

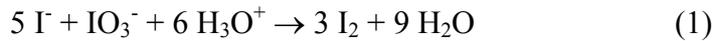
1. Wie kommt man auf den Faktor 7,693 in der Auswertung?
2. Berechnen Sie den Gehalt an Natriumperborat-Tetrahydrat.
3. Könnte man die Schwefelsäure auch durch Salzsäure ersetzen?
4. Warum gibt man die Schwefelsäure in die Analysenlösung und nicht gleich in die Maßlösung?
5. Warum wird Mangan(II)-sulfat-Lösung zugefügt?

**6.2.2 Iodometrische Titrationsen**Lehranalysen:**1. Iodometrische Analyse einer Glucoselösung (800-1200 mg/100 ml)**

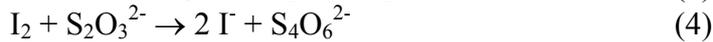
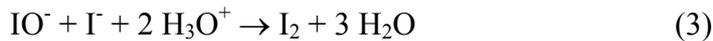
Bei der iodometrischen Bestimmung wird die Glucose (Traubenzucker) im Alkalischen durch Hypoiodid zur Gluconsäure oxidiert:



Das dafür nötige Hypoiodid wird durch Synproportionierung von Iodid und Iodat und Alkalisieren der resultierenden Iod-Lösung erhalten:



Nach der Oxidation der Glucose wird angesäuert. Das überschüssige Iod kann nun mit Thiosulfat zurücktitriert werden:



Der Äquivalenzpunkt der Rücktitration wird dadurch deutlich, dass zugetropfte Stärkelösung keinen blauen Iod-Stärke-Komplex mehr bilden kann und dadurch entfärbt wird.

Führen Sie die Titration in Makro- und Halbmikrotechnik durch. Analysieren Sie jeweils drei Ansätze.

#### **Herstellung der Iodat/Iodid-Maßlösung:**

Es werden 1,783 g  $\text{KIO}_3$  und 17,8 g  $\text{KI}$  eingewogen und in 500 ml Wasser gelöst. Dies entspricht nach Ansäuern einem Iod-Gehalt von 0,05 mol/l.

#### **Bestimmung des Titers:**

Auch bei der Iodometrie muss zunächst der Titer, d.h. der tatsächliche Gehalt der Maßlösung bestimmt werden. Dies erfolgt durch Titration einer definierten Menge mit Natriumthiosulfat-Lösung. Die Reaktionen verlaufen nach Gleichung (1) und (4).

#### **Arbeitsvorschrift:**

Es werden 20 bis 30 ml der Iodat/Iodid-Lösung in einen Erlenmeyerkolben pipettiert und mit 4 ml verd. Schwefelsäure angesäuert. Die nun braune Lösung wird mit Natriumthiosulfat-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) bis zur Gelbfärbung und nach Zusatz von wenigen Tropfen Stärkelösung bis zur vollständigen Entfärbung titriert.

#### **Berechnung des Titers $t$ :**

Es gilt:  $t = V(\text{soll})/V(\text{ist})$

mit  $V(\text{soll}) = \text{Volumen an } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{ welches gemäß Berechnung zugetropft werden sollte}$   
 $V(\text{ist}) = \text{Volumen an } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{ welches tatsächlich zugetropft wurde.}$

Der Titer  $t$  sollte einen Wert von ungefähr 1 besitzen. Er ist bei weiteren Titrationen stets mit dem zugetropften Volumen zu multiplizieren, um einen exakten Wert zu erhalten.

**Geräte:**

Becherglas (200 ml), Messkolben (250 ml), Erlenmeyerkolben (300 ml) mit Schliff und Glasstopfen, Vollpipette (20 ml), Vollpipette (10 ml), Messzylinder (10 ml), Messzylinder (50 ml), Bürette (50 ml), 4 Tuberkulinspritzen (1 ml) mit Kanüle, 3 Erlenmeyerkolben (300 ml), 3 Erlenmeyerkolben (50 ml)

**Chemikalien:**

Glucose, KI/KIO<sub>3</sub>-Lösung (c = 0,1 mol/l, dies entspricht c(I<sub>2</sub>)=0,05 mol/l), verd. Schwefelsäure, verd. Natronlauge, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung (c = 0,1 mol/l), Stärkelösung

**Durchführung:**

20 ml (2 ml) KI/KIO<sub>3</sub>-Lösung werden in den großen (kleinen) Erlenmeyerkolben gegeben und mit 4 ml (0,4 ml) Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Lösung rotbraun färbt. Dann werden nacheinander 10 ml (1 ml) Zucker- und 15 ml (2 ml) Natronlauge zugegeben. Die Reaktionsmischung bleibt 30 Minuten verschlossen stehen. Anschließend werden 25 ml (3 ml) Schwefelsäure zugetropft. Die jetzt wieder rotbraune Lösung wird mit Thiosulfat-Lösung aus der Bürette (Tuberkulinspritze) bis zur Gelbfärbung und nach Zusatz von 1 ml (2 Tropfen) Stärkelösung bis zur Entfärbung titriert. [35]

**Auswertung:**

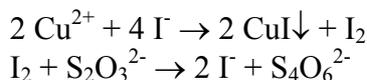
1 ml KI/KIO<sub>3</sub>-Lösung (c = 0,1 mol/l) zeigt 9,008 mg Glucose an.

**Fragen und Aufgaben:**

1. Wie kommt man auf den Faktor 9,008 in der Auswertung?
2. Welchen Glucosegehalt konnten Sie bestimmen?

**2. Iodometrische Analyse einer Kupfer-Lösung**

Die iodometrische Analyse von Kupfer(II)salzen beruht auf der Reduktion des Cu<sup>2+</sup> zu Cu<sup>+</sup> durch Iodid. Das entstehende Iod wird durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt.

**Geräte:**

Vollpipette (20 ml), 3 Erlenmeyerkolben (200 ml) mit Stopfen, Bürette (50 ml), Messpipette (5 ml)

**Chemikalien:**

konz. Schwefelsäure, Kaliumiodid, Natriumthiosulfat-Lösung (c = 0,1 mol/l), Stärkelösung

**Durchführung:**

20 ml der Cu<sup>2+</sup>-Ionen enthaltenden Analysenlösung werden in einem verschließbaren Erlenmeyerkolben mit entmin. Wasser auf 50 ml aufgefüllt und mit 2 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Zu dieser Lösung wird 1 g (genau abgewogenes) iodatfreies Kaliumiodid hinzugegeben, der Kolben mit einem Gummistopfen verschlossen und kurze Zeit geschüttelt.

Zur Bestimmung der Iodkonzentration wird mit 0,1 molarer Natriumthiosulfat-Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung der Lösung titriert. Jetzt werden 2 ml Stärkelösung hinzugegeben und die Titration bis zum Verschwinden der Blaufärbung fortgeführt.

**Auswertung:**

1 ml Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung (c = 0,1 mol/l) zeigt 6,3546 mg Cu an.

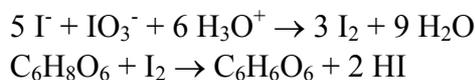
**Fragen und Aufgaben:**

1. Wie kommt man auf den Faktor 6,3546 in der Auswertung?
2. Welchen Kupfergehalt konnten Sie bestimmen?

Anwendungsorientierte Analysen:**1. Quantitative Bestimmung von Vitamin C**

*L-Ascorbinsäure* (Strukturformel s. *Eisenbestimmung in Nutella*) spielt als Konservierungsmittel und Vitamin vor allem in der Lebensmittel- und Biochemie eine große Rolle. Der Stoff wirkt reduzierend (antioxidierend, antitoxisch), was sich z.B. durch Entfärben einer Fe(SCN)<sub>3</sub>-Lösung oder durch Aktivitätsverlust bei Luftenwirkung, insbesondere im alkalischen Medium und katalysiert durch Metall-Ionen, demonstrieren lässt.

Der Vitamin-C-Gehalt einer Lösung kann durch Titration mit Kaliumiodat-Maßlösung bestimmt werden, wenn der schwefelsauren Ascorbinsäure-Lösung Iodid und Stärke zugesetzt wird.



Der Äquivalenzpunkt wird durch Blaufärbung (hervorgerufen durch einen Iod-Stärke-Komplex) sichtbar.

Führen Sie die Titration in Makro- und Halbmikrotechnik durch. Analysieren Sie jeweils drei Ansätze.

**Geräte:**

Mörser und Pistill, Messkolben (250 ml), Messzylinder (50 ml), Vollpipette (50 ml), 2 Tuberkulinspritzen (1 ml) mit Kanüle, 3 Erlenmeyerkolben (300 ml), 3 Erlenmeyerkolben (50 ml), Spatel, Bürette (50 ml)

**Chemikalien:**

Vitamin-C-Tablette, verd. Schwefelsäure, Kaliumiodid, Stärkelösung, KIO<sub>3</sub>-Maßlösung (c = 0,1 mol/l)

**Durchführung:**

Eine Vitamin-C-Tablette wird zerkleinert, trocken in einen 250-ml-Messkolben überführt und dann mit etwa 20 ml Wasser angelöst. Erst nach Abklingen der anfangs heftigen Gasentwicklung wird weiteres Wasser zugegeben und der Kolben schließlich aufgefüllt. Nun werden 50 ml (2 ml) der Stammlösung in einen großen (kleinen) Erlenmeyerkolben gegeben und mit etwa 50 ml (10 ml) Wasser verdünnt. Die Lösung wird mit 10 ml (20 Tropfen) Schwefelsäure, einem Spatel (Mikrospatel) Kaliumiodid und 2 ml (5 Tropfen) Stärkelösung versetzt und dann mit der  $\text{KIO}_3$ -Lösung bis zur Blaufärbung titriert. [35]

**Auswertung:**

1 ml  $\text{KIO}_3$ -Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) zeigt 8,806 mg Ascorbinsäure an.

**Fragen und Aufgaben:**

1. Wie kommt man auf den Faktor 8,806 in der Auswertung?
2. Welchen Vitamin-C-Gehalt konnten Sie bestimmen? Vergleichen Sie den Wert mit der Packungsangabe.

**Weiterführende Aufgabe**

Die folgende Aufgabe dient der Übung und Vertiefung. Sie können sich zu Hause mit ihr näher auseinandersetzen. Versuchen Sie dabei zunächst, sie alleine zu lösen, bevor Sie sich den Lösungsvorschlag anschauen.

Vitamin-C-Analytik

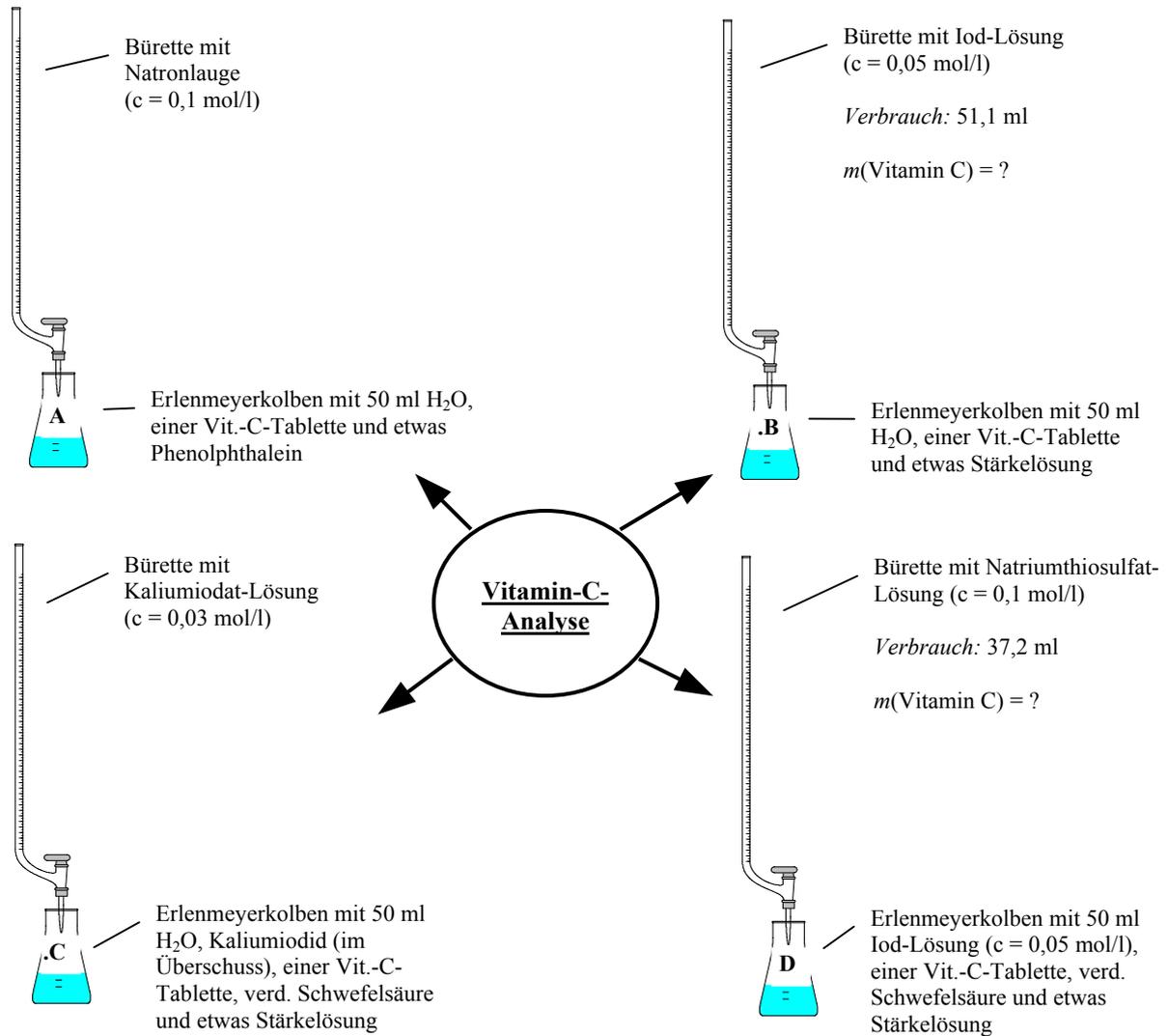
Zur Deckung des Vitamin-C-Bedarfs verwenden viele Menschen Vitamin-C-Brausetabletten. Auf einer Packung dieser Tabletten wurden folgende Angaben zur Zusammensetzung gemacht:

1 Tablette (4 g) enthält 225 mg Vitamin C. Weitere Zutaten: Zuckeraustauschstoff Sorbit, künstlicher Süßstoff Cyclamat, künstlicher Süßstoff Saccharin, natürliche Aromastoffe, Citronensäure, Natriumhydrogencarbonat, Farbstoff Riboflavin.

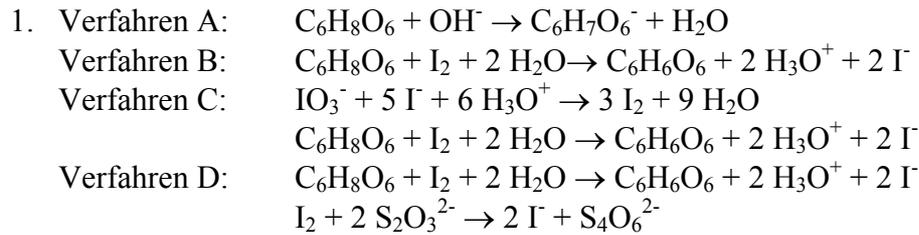
Eigenschaften von Vitamin C:

Vitamin C, Ascorbinsäure ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), ist eine schwache, einbasige Säure. Sie wird leicht durch Oxidationsmittel zur Dehydroascorbinsäure ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ ) oxidiert.

Zur *Analyse des Vitamin-C-Gehalts* und Überprüfung der Herstellerangaben können verschiedene titrimetrische Verfahren angewandt werden:

Aufgaben:

1. Geben Sie für alle vier Verfahren (A-D) jeweils die relevanten Reaktionsgleichungen an.
2. Berechnen Sie den Verbrauch an Natronlauge bzw. Kaliumiodat-Lösung für die Ansätze A und C.
3. Berechnen Sie  $c(\text{Vitamin C})$  und die Anzahl der Vitamin-C-Tabletten in Ansatz B und D.
4. Geben Sie die Funktion der Stärke-Lösung in den Ansätzen B-D an.
5. Wodurch wird möglicherweise die Genauigkeit der Vitamin-C-Bestimmung nach den vier Verfahren (A-D) bei Verwendung von Vitamin-C-Tabletten beeinträchtigt?

Lösungsvorschlag:

## 2. Ansatz A:

$$M(C_6H_8O_6) = 176 \text{ g/mol}$$

⇒ Stoffmenge Vitamin C in einer Tablette:

$$n(C_6H_8O_6) = 0,225 \text{ g} : 176 \text{ g/mol} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

⇒ Stoffmenge Natriumhydroxid zur Neutralisation:  $n(NaOH) = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

⇒ Natronlaugeverbrauch:

$$V(\text{Natronlauge}) = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol} : 0,1 \text{ mol/l} = 0,0128 \text{ l bzw. } 12,8 \text{ ml}$$

## Ansatz C:

⇒ Stoffmenge Vitamin C in einer Tablette:

$$n(C_6H_8O_6) = 0,225 \text{ g} : 176 \text{ g/mol} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

⇒ Stoffmenge Iod zur Oxidation:  $n(I_2) = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

⇒ Stoffmenge Kaliumiodat zur Iodbildung:

$$n(KIO_3) = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol} : 3 = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

⇒ Verbrauch Kaliumiodat-Lösung:

$$V(KIO_3\text{-Lösung}) = 4,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol} : 0,03 \text{ mol/l} = 0,0142 \text{ l bzw. } 14,2 \text{ ml}$$

## 3. Ansatz B:

Verbrauch Iod-Lösung:  $V(I_2\text{-Lösung}) = 51,1 \text{ ml}$

⇒ Stoffmenge Iod:  $n(I_2) = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 0,0511 \text{ l} = 2,555 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

⇒ Stoffmenge Vitamin C in 50 ml Lösung:  $n(\text{Vitamin C}) = 2,555 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

⇒  $c(\text{Vitamin C}) = 2,555 \cdot 10^{-3} \text{ mol} : 0,05 \text{ l} = 0,0511 \text{ mol/l}$

⇒  $m(\text{Vitamin C}) = 2,555 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 176 \text{ g/mol} = 0,45 \text{ g}$

⇒ Anzahl Tabletten in der Lösung:  $0,45 \text{ g} : 0,225 \text{ g} = 2$

## Ansatz D:

Verbrauch Natriumthiosulfat-Lösung:  $V(\text{Natriumthiosulfat-Lösung}) = 37,2 \text{ ml}$

⇒ Stoffmenge Natriumthiosulfat:  $n(N_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,0372 \text{ l} = 0,00372 \text{ mol}$

⇒ Stoffmenge Iod, die nicht zur Oxidation von Vitamin C verbraucht wurde:

$$n(I_2) = 0,00372 : 2 \text{ mol} = 0,00186 \text{ mol}$$

⇒ eingesetzte Stoffmenge Iod:  $n(I_2) = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 0,05 \text{ l} = 0,0025 \text{ mol}$

⇒ Stoffmenge Iod, die zur Oxidation von Vitamin verbraucht wurde:

$$n(I_2) = 0,0025 \text{ mol} - 0,00186 \text{ mol} = 0,00064 \text{ mol}$$

⇒ Stoffmenge Vitamin C in 50 ml Lösung:  $n(\text{Vitamin C}) = 0,00064 \text{ mol}$

⇒  $c(\text{Vitamin C}) = 0,00064 \text{ mol} : 0,05 \text{ l} = 0,0128 \text{ mol/l}$

⇒  $m(\text{Vitamin C}) = 0,00064 \text{ mol} \cdot 176 \text{ g/mol} = 0,1126 \text{ g}$

⇒ Anzahl Tabletten in der Lösung:  $0,1126 \text{ g} : 0,225 \text{ g} = 0,5$

4. Die Stärke wird als Indikator für Iod verwendet, da Iod und Stärke eine intensiv blau gefärbte Einschlussverbindung bilden. Der Umschlag von Farblos nach Blau (Verfahren B und C) bzw. Blau nach Farblos (Verfahren D) zeigt jeweils den Endpunkt der Titration an.
5. Die Gegenwart von Citronensäure und Natriumhydrogencarbonat wird sich auf das Ergebnis der Säure-Base-Titration (Verfahren A) negativ auswirken. Je nach Menge bzw. Mengenverhältnis dieser beiden Stoffe wird die Genauigkeit der Vitamin-C-Bestimmung beeinträchtigt.  
Das Vorhandensein zahlreicher organischer Stoffe in einer Vitamin-C-Tablette kann sich evtl. auch negativ auf das Ergebnis der Redoxtitration (Verfahren B-D) auswirken, da diese Stoffe möglicherweise ebenfalls durch Iod oxidiert werden. [18]

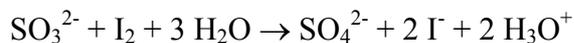
## 2. Iodometrische Bestimmung des Gehalts an schwefliger Säure in Wein

Das Schwefeln des Weins (Verbrennen von elementarem Schwefel oder Zusatz von Disulfiten) ist seit alters her eine bewährte (und immer noch nötige) Methode, um Wein längere Zeit lagern zu können. So wirkt die schweflige Säure bzw. Schwefeldioxid keimtötend, verhindert das Braunwerden, stoppt unerwünschte Enzymreaktionen usw.

Für Weißweine sind nach EG-Richtlinien 225 mg/l Schwefeldioxid erlaubt, bei Rotwein 175 mg/l. In geringen Mengen ist schweflige Säure unbedenklich, wobei aber der einzelne Organismus auf die gleiche Dosis unterschiedlich reagiert. Das „Schädelbrummen“ nach manchem Weingenuss ist u.a. auf das zugesetzte Schwefeldioxid zurückzuführen.

Der Gehalt an schwefliger Säure bzw. SO<sub>2</sub> in Wein wird folgendermaßen bestimmt:

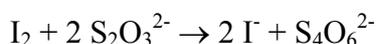
Die schweflige Säure wird mit einer bestimmten Menge Iod oxidiert:



Das dafür nötige Iod erhält man in saurer Lösung durch Synproportionierung von KIO<sub>3</sub> und KI:



Das überschüssige Iod wird nun mit Thiosulfat zurücktitriert:



Der Äquivalenzpunkt der Rücktitration wird dadurch deutlich, dass zugetropfte Stärkelösung keinen blauen Iod-Stärke-Komplex mehr bilden kann und dadurch entfärbt wird.

### Geräte:

3 Erlenmeyerkolben (300 ml), Messzylinder (50 ml), Vollpipette (100 ml oder 50 ml), Vollpipette (10 ml), Bürette (50 ml)

### Chemikalien:

Weißwein, verd. Natronlauge, verd. Schwefelsäure, KI/KIO<sub>3</sub>-Lösung (c = 0,1 mol/l, dies entspricht c(I<sub>2</sub>)=0,05 mol/l), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung (c = 0,1 mol/l), Stärkelösung, Indikatorpapier

**Durchführung:**

100 ml Wein werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Um die Disulfitverbindungen zu hydrolysieren gibt man etwa 25 ml Natronlauge zu und wartet 15 min. Danach säuert man mit 50 ml Schwefelsäure an. Nun pipettiert man 10 ml KI/KIO<sub>3</sub>-Lösung zu. Es entsteht eine braune Lösung. Das überschüssige Iod wird mit Thiosulfat-Lösung titriert. Ist die Lösung leicht gelb, wird etwas Stärkelösung hinzugegeben. Nun wird von Blau nach Farblos titriert. [38,39]

**Auswertung:**

1 ml KI/KIO<sub>3</sub>-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) zeigt 3,203 mg SO<sub>2</sub> an.

**Fragen und Aufgaben:**

1. Wie kommt man auf den Faktor 3,203 in der Auswertung?
  2. Welchen SO<sub>2</sub>-Gehalt konnten Sie bestimmen? Vergleichen Sie den Wert mit den EG-Richtlinien.
-