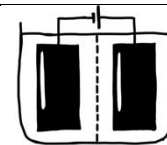


Themenbereich: Elektrochemie LF

Versuch: Iodometrie
Bildungsplanbezug
Inhaltsbezogene Kompetenzen

3.4.7 Elektrochemie

(4) eine Iodometrie durchführen und daran das Prinzip der Redoxtitration erläutern

Prozessbezogene Kompetenzen

2.1 Erkenntnisgewinnung

(5) qualitative und quantitative Experimente unter Beachtung von Sicherheits- und Umweltaspekten durchführen, beschreiben, protokollieren und auswerten

2.2 Kommunikation

(4) chemische Sachverhalte unter Verwendung der Fachsprache und gegebenenfalls mithilfe von Modellen und Darstellungen beschreiben, veranschaulichen oder erklären

Informationen für die Lehrkraft: Redoxtitrationen

Bei Säure-Base-Reaktionen kann die Konzentration einer sauren (bzw. alkalischen) Lösung durch Titration mit einem Reaktionspartner bekannter Konzentration bestimmt werden. Analog dazu ist auch die Bestimmung der Konzentration der Lösung eines Reduktionsmittels (Oxidationsmittels) durch eine **Redoxtitration** möglich.

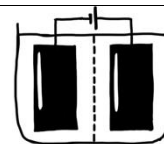
Ein in der Praxis häufig eingesetztes Verfahren ist die **Iodometrie**, da es sich aufgrund des Standardpotenzials des Redoxpaares I^-/I_2 ($E^0 = 0,54V$) sowohl zur Bestimmung von Oxidations- als auch Reduktionsmitteln eignet. Um den Endpunkt bei der Iodometrie besser zu erkennen, setzt man der Titrationslösung einige Milliliter einer frisch bereiteten Stärkelösung zu. Diese bildet mit Iod eine tiefblau gefärbte Verbindung (Iod-Stärke-Komplex), mit Iodid-Ionen nicht.

Variante 1a: Bestimmung der Konzentration eines Reduktionsmittels am Bsp. Natriumsulfit

Wässrige Lösungen von Schwefeldioxid reagieren sauer und bilden Schweflige Säure (H_2SO_3). Der Gehalt solcher Lösungen, ebenso der Gehalt von Lösungen, welche Salze der schwefligen Säure enthalten, kann durch Titration mit einer Iod-Lösung bekannter Konzentration ermittelt werden. Dabei wird Schwefel von der Oxidationsstufe +IV zur Oxidationsstufe +VI oxidiert; Iod wird zu Iodid reduziert.

Variante 1b: Bestimmung der Sulfitkonzentration in geschwefeltem Wein (Rücktitration)

Das Verfahren kann auch verwendet werden, um den Sulfitgehalt von geschwefeltem Wein zu bestimmen.



Praktikum: Iodometrie (Variante 1a)

Wieviel Natriumsulfit enthält die unbekannte Probe?

Materialien:

- ☐ Bürette und Bürettenhalter
- ☐ Weithals-Erlenmeyerkolben (250 mL)
- ☐ 10 mL Vollpipette und Pipettierhilfe
- ☐ Filtertrichter mit Filterpapier
- ☐ Bechergläser
- ☐ Tropfpipette

Chemikalien:

- ☐ Iodlösung ($c=0,05 \text{ mol/L}$)
- ☐ Natriumsulfitlösung unbekannter Konzentration
- ☐ Stärke (löslich)
- ☐ verdünnte Salzsäure
- ☐ Bariumhydroxidlösung
- ☐ Silbernitratlösung

Durchführung:

Herstellung der Stärke-Lösung: Geben Sie eine Spatelspitze der löslichen Stärke in ca. 10 mL warmes Wasser. Gemisch durchrühren und von der nicht gelösten Stärke abfiltrieren.

1. Pipettieren Sie 5 mL der Natriumsulfitlösung in den Erlenmeyerkolben.
2. Tropfen Sie 1-2 mL verdünnte Salzsäure zu. (Es darf dabei keine Gasentwicklung eintreten.)
3. Geben Sie zu dieser Lösung 1-2 mL der hergestellten Stärke-Lösung.
4. Füllen Sie die Bürette mit der Iod-Lösung bis zur Nullmarke auf.
5. Tropfen Sie nun die Iodlösung nach und nach zur Natriumsulfit-Lösung.

Die Titration ist **beendet**, sobald sich im Erlenmeyerkolben eine **Blaufärbung** zeigt.

Folgeversuche A und B als Hilfestellung für die Erstellung der Reaktionsgleichung:

Teilen Sie die Reaktionslösung am Ende des Versuches auf zwei Bechergläser auf.

- A) Setzen Sie der Lösung im Becherglas I nun 1-2 mL Bariumhydroxid-Lösung zu.
- B) Setzen Sie der Lösung in Becherglas II nun einige Tropfen Silbernitratlösung zu.

Ergebnisse-Beobachtungen:

1. Verbrauch an Iodlösung: mL
2. Beobachtung Folgeversuch A:
3. Beobachtung Folgeversuch B:

Auswertung:

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Natriumsulfit mit Iod auf. Interpretieren Sie die Beobachtungen der Folgeversuche und ggf. die Hilfekarten **M1** bzw. **M2**
2. Zeigen Sie, dass eine Redoxreaktion vorliegt.
3. Berechnen Sie aus ihrem Verbrauch an Iodlösung die Konzentration des Natriumsulfits in der Lösung in mol/L und g/L.

M1 Hilfekarte für die Erstellung der Reaktionsgleichung:

Folgeversuch A:

Bariumhydroxidlösung enthält Ba^{2+} -Ionen. Diese Ionen bilden mit Sulfat-Ionen (SO_4^{2-}) schwerlösliche Bariumsulfate, die als Niederschlag ausgefällt werden.

M2 Hilfekarte für die Erstellung der Reaktionsgleichung:

Folgeversuch B:

Silbernitratlösung dient als Nachweismittel für Halogenid-Ionen. Die Ag^+ -Ionen der Silbernitratlösung bilden mit Halogenid-Ionen charakteristische Niederschläge. Niederschläge von Silberiodid sind gelblich.

M3 Für die Lehrkraft: Herstellung der Lösungen und Auswertung der Titration

Herstellung der Natriumsulfitlösung „unbekannter Konzentration“:

Herstellung aus wasserfreiem Natriumsulfit Na_2SO_3 ($M = 126,1 \text{ g/mol}$)

Bsp.: 2g Natriumsulfit mit Wasser zu 200 mL Lösung auffüllen

Konzentration der Lösung; $c \approx 0,079 \text{ mol/L}$

Hinweis: Es wird empfohlen die Natriumsulfitlösung direkt vor Gebrauch im Unterricht anzusetzen.

Herstellung der Iodlösung:

25 g Kaliumiodid (iodatfrei) in ca. 40 mL destilliertem Wasser lösen.

Zu dieser Lösung werden dann noch 12,7 g Iod zugegeben und solange geschüttelt, bis das Iod komplett in Lösung gegangen ist. Erst dann mit dest. Wasser auf 1L auffüllen.

Hinweis: Bei zu früher Verdünnung geht der ungelöste Iodrest nur sehr langsam in Lösung. Konzentration c der Lösung ca. $0,05 \text{ mol/L}$. Die exakte Konzentration der Iodlösung wird mit Natriumthiosulfatlösung (Maßlösung) bekannter Konzentration bestimmt.

Teilgleichungen und Gesamtgleichung:

Reduktion: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-$

Oxidation: $\text{SO}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$

Gesamtgleichung: $\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$

Oxidationszahlen (I_2 : 0, I^- : -I, S im SO_3^{2-} : +IV, S im SO_4^{2-} : +VI)

Auswertungsbeispiel:

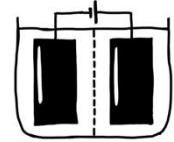
erwarteter Verbrauch an Iodlösung: (bei $c = 0,079 \text{ mol/L}$ Natriumsulfitlösung): **7,9 mL**

$c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = (0,05 \text{ mol/L} * 7,9 \text{ mL}) / 5 \text{ mL} = \mathbf{0,079 \text{ mol/L}}$

$M(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126,1 \text{ g/mol}$ $m = 0,079 \text{ mol} * 126,1 \text{ g/mol} = \mathbf{9,96 \text{ g}}$ (durch Rundung nicht 10g)

In einem Liter Lösung sind ca. 10g Natriumsulfit enthalten.

Hinweis: Bei der hier durchgeführten **direkten Titration** können sich fehlerhafte Werte durch die Flüchtigkeit der schwefligen Säure und Oxidation des Sulfits zu Sulfat durch Luftsauerstoff ergeben. Genauere Werte liefert das in **Variante 1b** beschriebene Verfahren der **Rücktitration**.


Praktikum: Iodometrie (Variante 1b) – Prinzip einer Rücktitration
Im (N)Ra(h)men des Gesetzes - Enthält der untersuchte Wein zu viel Schwefeldioxid?

Schon die Germanen schwefelten Weine dadurch, dass sie Schwefeldochte in ihren Eichenfässern verbrannten und so Schwefeldioxid (SO_2) erzeugten das sich im Wein unter Bildung von schwefliger Säure (H_2SO_3) löste. Heute kommen bei der „Schwefelung“ meist die Verbindungen des Schwefels wie schweflige Säure (H_2SO_3) oder Natriumsulfit (Na_2SO_3) zum Einsatz. Die genannten Stoffe verhindern zum einen eine Oxidation des Alkohols zum Essig, zum anderen wirken sie keimtötend und machen ihn damit insgesamt haltbarer. Darüber hinaus binden sie geschmacklich unerwünschte Gärungsnebenprodukte wie z.B. Acetaldehyd (Ethanal).

Da Sulfite als allergieauslösende Stoffe eingestuft sind, ist für alle „geschwefelten“ Weine seit 2005 durch eine EU-Verordnung die Kennzeichnung mit dem Wortlaut „enthält Schwefeldioxid oder enthält Sulfite“ auf den Weinetiketten vorgeschrieben. Die Deklarierungspflicht beginnt dabei ab 10mg Schwefeldioxid pro Liter. Für die Massenkonzentration an Schwefeldioxid in trockenen Weinen gilt eine gesetzliche Obergrenze von 200 mg/L.

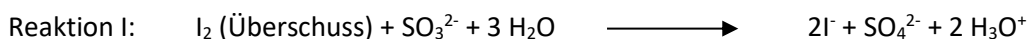
Problemstellung und Untersuchungsmethodik (Rücktitration):

Im Experiment soll ermittelt werden, ob der untersuchte Wein eine Schwefeldioxidkonzentration im Rahmen der gesetzlichen Vorgaben aufweist.

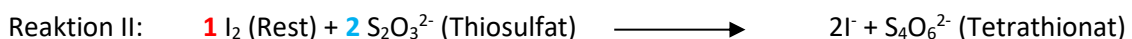
Hinweis: Auf den den Weinetiketten werden die Begriffe Schwefeldioxid und Sulfit synonym verwendet. Da bei den Grenzwerten jedoch die Schwefeldioxidkonzentration angegeben, bei der Redox titration jedoch die Sulfitkonzentration bestimmt wird, ist der erhaltene Wert über die Molare Masse umzurechnen.

$$\text{Es gilt: } n(\text{SO}_3^{2-}) = n(\text{SO}_2)$$

Zur Bestimmung der Sulfitkonzentration wird eine sogenannte **Rücktitration** durchgeführt: Ein bestimmtes Volumen Wein wird mit einem **Überschuss** an Iodlösung bekannter Konzentration versetzt. Dabei wird das elementare Iod durch die im Wein vorhandenen Sulfite zu Iodid reduziert, wobei ein Rest an Iod zurückbleibt:



Der überschüssige Rest an Iod wird mit Natriumthiosulfatlösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$) bekannter Konzentration „zurück“titriert.



Materialien: ☐ Bürette und Bürettenhalter ☐ Messzylinder (50 mL) ☐ Weithals-Erlenmeyerkolben (250 mL) ☐ 10 mL Vollpipette und Pipettierhilfe ☐ Tropfpipette	Chemikalien: ☐ Iodlösung ($c=0,05 \text{ mol/L}$) ☐ Weißwein ☐ Stärkelösung (wie in Variante 1a) ☐ Natriumthiosulfatlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)
Durchführung: 1. Füllen Sie 50 mL Weißwein (alternativ 5 ml Natriumsulfitlösung) in den Erlenmeyerkolben. 2. Geben Sie ca. 5 mL der Stärkelösung (=Indikator) zu. 3. Pipettieren Sie 10 ml Iodlösung zu. 4. Tropfen Sie aus der Bürette die Natriumthiosulfatlösung bis zum Umschlag nach farblos zu.	
Ergebnisse: Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung: mL	
Auswertung: 1. Zeigen Sie, dass es sich bei den Reaktionen I und II um Redoxreaktionen handelt. 2. Berechnen Sie a) die Stoffmengenkonzentration c der Sulfit-Ionen in mol/L und b) die Massenkonzentration β von Schwefeldioxid in mg/L. <i>Berücksichtigen Sie bei Aufgabe 2, dass der Verbrauch an Maßlösung genau der unverbrauchten Iodlösung entspricht, da für die Reduktion von 1 mol Iod-Molekülen 2 mol Thiosulfat-Ionen notwendig sind (Reaktion II) und die Iodlösung nur halb so konzentriert wie die Thiosulfatlösung ist.</i> <i>z.B. entsprechen 7,7 mL verbrauchte Maßlösung 7,7 mL unverbrauchter Iodlösung.</i> <i>Die tatsächlich verbrauchte Iodlösung ergibt sich dann aus: $10 \text{ mL} - 7,7 \text{ mL} = \underline{2,3 \text{ mL}}$</i> Variante 1b verändert nach einer Idee von St. Schäfer (Lizenz CC BY-SA 4.0) https://cms.sachsen.schule/fileadmin/_special/gruppen/807/Sulfitgehalt-Wein.pdf (letzter Zugriff am 23.02.2023)	

M4 Für die Lehrkraft: Herstellung der Natriumthiosulfatlösung und Auswertung der Titration

Herstellung der Natriumthiosulfatlösung:

$M(\text{Natriumthiosulfat-Pentahydrat}) = 248,19 \text{ g/mol}$

12,41g Natriumthiosulfat-Pentahydrat werden im Messkolben zu ausgekochtem, destilliertem Wasser gegeben und gelöst. Es wird auf 1L aufgefüllt.

Konzentration der Lösung 0,05 mol/L

Der Zusatz von 1g Amylalkohol pro Liter Lösung wird in der Literatur zur Haltbarmachung empfohlen.

Auswertungsbeispiel: Vorversuche mit Weissburgunder „trocken“

verbrauchte Maßlösung: 8,1 mL entsprechen 8,1mL unverbrauchter Iodlösung.

Verbrauchte Iodlösung: $10 \text{ mL} - 8,1 \text{ mL} = \underline{1,9 \text{ mL}}$

Umgesetzte Stoffmenge n an Iod: $n(\text{I}_2) = 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,0019 \text{ L} = \underline{9,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$

Aus Reaktion I folgt: $n(\text{I}_2) : n(\text{SO}_3^{2-}) = 1:1$

Aufgabenteil 2a: Stoffmengenkonzentration der Sulfit-Ionen

$c(\text{SO}_3^{2-}) = n(\text{SO}_3^{2-}) / V(\text{Probe}) = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 0,05 \text{ L} = \underline{0,0019 \text{ mol/L}}$

Aufgabenteil 2b: Massenkonzentration β von Schwefeldioxid

$n(\text{SO}_3^{2-}) = n(\text{SO}_2)$

$m(\text{SO}_2) = n(\text{SO}_2) \cdot M(\text{SO}_2) = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 64 \text{ g/mol} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ g} = \underline{6,08 \text{ mg}}$

$\beta(\text{SO}_2) = m(\text{SO}_2) / V(\text{Probe}) = 6,08 \text{ mg} / 0,05 \text{ L} \approx \underline{121 \text{ mg/L}}$

Ergebnis: Der Weissburgunder enthält Schwefeldioxid im Rahmen der gesetzlichen Vorgaben (maximal 200 mg/L sind für trockene Weissweine erlaubt)

Werden 5mL Natriumsulfitlösung anstelle von Wein untersucht ist die Auswertung analog. $V(\text{Probe})$ ist dann 0,005L.

Anmerkung: Der Wert wird durch weitere im Wein vorhandene Reduktionsmittel verfälscht (Fehlerdiskussion)