

INHALTSÜBERSICHT

Allgemeine Grundlagen	2
Herstellung der Reagenzlösungen	4
Herstellung der 0,1-molaren Thiosulfattiterlösung	4
Titerstellen mit genau gestellter Iodlösung	4
Titerstellen mit Iodat oder Bromat als Urtitersubstanz	4
Titerstellen mit einer Permanganattiterlösung	5
Herstellung der 0,1-molaren Iodlösung	6
Titerstellen mit gestellter Thiosulfatlösung	6
Herstellung der 0,1-molaren Iodlösung mit Hilfe von Iodat oder Bromat	6
Herstellung der Stärkelösung	7
Bestimmung von Peroxidverbindungen	8
Bestimmung von Wasserstoffperoxid	8
Bestimmung von Na-Peroxid und Na-Perborat	8
Bestimmung von Peroxodisulfaten	10
Bestimmung von Chlorbleichmitteln	11
Natriumhypochlorit	11
Herstellung und Eigenschaften	11
Bestimmung des Aktivchlorgehaltes	12
Natriumchlorit	13
Herstellung und Eigenschaften	13
Bestimmung des Gehaltes	13
Bestimmung weiterer oxidierender/reduzierender Stoffe	
Chromat	14
Nitrit	15
Reduktionsmittel auf Sulfitbasis	16
Natriumdithionit	17
Sulfoxylat-Formaldehydverbindungen	19
Sulfid	20
Formaldehyd	22
Bestimmung von Kupfer	23
Antimon	24
Ascorbinsäure (Vitamin C)	25

IODOMETRIE

Diese wichtige Methode der Maßanalyse ist zur Bestimmung von **Oxidationsmitteln** und von **Reduktionsmitteln** geeignet.

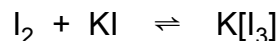
Bestimmbar sind praktisch alle Oxidationsmittel, die im sauren Bereich ein Redoxpotential von mehr als ca. 0,8 Volt besitzen.

Wichtige bestimmbare Reduktionsmittel sind z.B. Sulfide, Sulfite, Thiosulfate, Dithionite, Sulfoxylate usw.

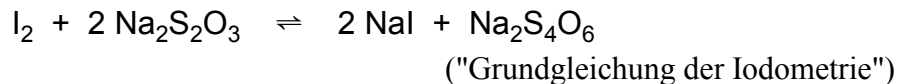
Bei der **Bestimmung von Oxidationsmitteln** lässt man auf diese im sauren Medium überschüssige Iodidlösung einwirken, wodurch die entsprechende äquivalente Menge elementares Iod freigesetzt wird.



Die ausgeschiedene Iodmenge reagiert mit den überschüssigen Iodidionen in der Lösung unter Bildung des gut wasserlöslichen Triiodidkomplexes, und bleibt so in Lösung:



Durch eine anschließende Titration mit einer gestellten Thiosulfatlösung wird die genaue Iodmenge erfasst und dadurch die ursprüngliche Menge an Oxidationsmittel berechenbar.



Wegen der gelbbraunen Eigenfarbe von Iod ist das Erkennen des Endpunktes der Titration prinzipiell auch ohne Indikator möglich. Zur Erleichterung der Arbeit setzt man aber gegen Ende der Titration (wenn die Lösung nur mehr eine hellgelbe Farbe aufweist) etwas Stärkelösung zu.

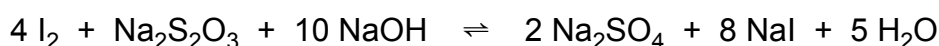
Die Stärke bildet schon mit geringsten Iodmengen eine dunkle blau-violette Färbung. Am Ende der Titration erfolgt daher ein sehr scharfer Umschlag von Blau nach farblos anstatt eines nicht so gut erkennbaren Umschlages von Hellgelb nach farblos.

Anmerkungen:

Setzt man die Stärkelösung zu früh zu, wenn sich noch größere Mengen Iod in der Lösung befinden, so flockt die gebildete Iodstärke aus. Da diese Abscheidungen am Ende der Titration nur sehr langsam wieder in Lösung gehen, ist dann kein sinnvolles Arbeiten mehr möglich!

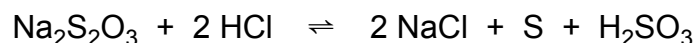
Die Lösung muss während der gesamten Titration mindestens schwach sauer sein!

Im alkalischen Bereich wird das Thiosulfat nämlich nicht zu Natriumtetrathionat oxidiert, sondern zu Natriumsulfat:



Aus der Reaktionsgleichung kann man erkennen, dass zur Reduktion im alkalischen Bereich nur ein Achtel der Thiosulfatmenge benötigt wird, wie es im sauren Bereich der Fall ist. Wenn auch nur ein kleiner Teil des Thiosulfats wegen falscher pH-Einstellung zu Sulfat oxidiert wird, ergeben sich daher beträchtliche Fehler im Endergebnis!

Wichtig ist, dass das Zutropfen der Thiosulfatlösung nicht zu schnell und unter kräftigem Umschwenken des Titrierkolbens erfolgt, um einen **örtlichen Überschuss von Thiosulfat** in der stark sauren Lösung zu **vermeiden**. Thiosulfat wird bekanntlich in stark saurer Lösung zu elementarem Schwefel und schwefeliger Säure zersetzt. Diese wird vom Iod zu Schwefelsäure oxidiert:

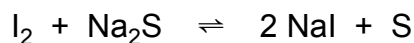


Die Reaktionsgleichungen zeigen, dass durch diese Zersetzungsreaktion aber die doppelte Menge Iod reduziert wird, als es beim vorgesehenen Reaktionsverlauf der Fall ist.

Bei vorschriftsmäßiger Ausführung der Titration besteht aber keine Gefahr, weil die Oxidation zum Tetrathionat wesentlich schneller erfolgt, als die Zersetzungsreaktion zum Schwefeldioxid. Das Tetrathionat ist auch gegen starke Säuren beständig.

Bei der **Bestimmung von Reduktionsmitteln** lässt man deren Lösung zu einer vorgelegten, bekannten Menge Iodlösung zutropfen, bis die Lösung wegen der Reduktion des Iods zu Iodid entfärbt ist. Auch hier setzt man zur besseren Erkennung des Endpunktes gegen Schluss der Titration etwas Stärkelösung zu.

z.B.:



Die meisten iodometrisch bestimmbaren Reduktionsmittel sind im sauren Medium nicht beständig und können daher nicht vorgelegt werden, um sie mit gestellter Iodlösung zu titrieren. Alternativ kann man die vorgesehene Probenvorlage zu einer überschüssigen, aber genau bekannten Menge Iodlösung zulaufen lassen, nach Einstellung des pH-Wertes und einer eventuell nötigen Reaktionszeit wird der Iodüberschuss mit gestellter Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Herstellung einer 0,1-molaren Thiosulfatlösung

Wie aus der Grundgleichung der Iodometrie zu ersehen ist, reagieren je zwei Thiosulfatmoleküle mit einem Molekül Iod (= zwei Atome Iod). Thiosulfat reagiert daher bei richtiger Ausführung der Titration **einwertig**. Die Moleküle entsprechen daher den Äquivalentteilchen.

Die 0,1-molare Titerlösung enthält daher genau 24,8183 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ gelöst.

Da das käufliche Thiosulfat meist geringe Verunreinigungen enthält und sich auch der Gehalt einer frischen Lösung in der ersten Woche infolge Schwefelabscheidung noch etwas verändert, stellt man nur eine ungefähr 0,1-molare Lösung her und bestimmt erst nach 1–2 Wochen deren genauen Titer.

Man löst ca. 25 Gramm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in einem Liter ausgekochtem, destilliertem Wasser auf, und fügt noch ca. 0,2 Gramm Soda zu, um die Stabilität der fertigen Titerlösung zu erhöhen.

Die obige Lösung lässt man in einer vorher gut gereinigten verschlossenen Flasche mindestens eine Woche stehen und filtriert dann den ausgeschiedenen Schwefel mit einer D4 Glassinter-nutsche ab.

Abschließend wird dann mittels einer der folgenden Methoden der Titer bestimmt.

1. Titerstellen mit Hilfe genau gestellter 0,1-molarer Iodlösung:

Ausführung:

Man legt 20–40 mL einer 0,1-molaren Iodlösung mit genau bekanntem Titer vor, säuert mit ca. dem halben Volumen verdünnter (1-molarer) Schwefelsäure an und verdünnt dann auf etwa 100 mL Gesamtvolumen.

Die dunkelbraune Lösung titriert man dann langsam, tropfenweise unter kräftigem Umschwenken mit der zu stellenden Thiosulfatlösung, bis sie nur mehr einen hellgelben Farbton aufweist. Dann setzt man etwas Stärkelösung (0,5–1 mL) zu und titriert ganz langsam und tropfenweise, bis die blaue Farbe plötzlich verschwindet. (Es sollten nur mehr 2–8 Tropfen nötig sein; andernfalls wurde die Stärkelösung zu früh zugesetzt!)

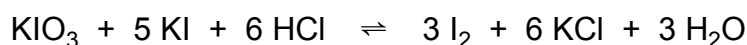
Berechnung:

$$\text{Titer der Thiosulfatlösung} = \frac{\text{theor. Verbr.}}{\text{prakt. Verbr.}} = \frac{\text{mL Iodlösung} \cdot \text{Titer der Iodlösung}}{\text{mL verbrauchte Thiosulfatlösung}}$$

2. Titerstellen mit Kaliumiodat als Urtitersubstanz:

Grundlagen:

Kaliumiodat reagiert in saurer Lösung mit Iodidionen unter sofortiger Ausscheidung von elementarem Iod:



Kaliumbromat reagiert auf analoge Weise und ist ebenfalls geeignet.

Wie aus der Gleichung zu ersehen ist, bewirkt ein Molekül Kaliumiodat die Bildung von drei Iodmolekülen (sechs Iodatomen). Kaliumiodat reagiert daher bei dieser Reaktion 6-wertig! Sinnvolle Äquivalentteilchen sind daher $\text{KIO}_3/6$ -Teilchen.

$$\text{Ihre molare Masse beträgt } M(\text{KIO}_3)/6 = 214,00/6 = 35,667 \text{ g/mol.}$$

Das bedeutet, dass jeweils 3,5667 mg Kaliumiodat (2,7833 mg Kaliumbromat) in einem Milliliter einer 0,1-molaren Iodat-Äquivalentlösung enthalten wären bzw. bei der anschließenden Titration einem mL einer genau 0,1-molaren Thiosulfatlösung entsprechen würden.

Umgekehrt entsprechen 1,000 mg eingewogenes Kaliumiodat (Kaliumbromat) bei der Titration einem theoretischen Verbrauch von

$$1/3,5667 = 0,28037 \text{ mL einer genau 0,1-molaren Thiosulfatlösung.}$$

$$(1/2,7833 = 0,35928 \text{ mL einer genau 0,1-molaren Thiosulfatlösung.)}$$

Ausführung:

Man wiegt jeweils 60–100 mg, bei 180 °C getrocknetes, reinstes Kaliumiodat in einen Titrierkolben ein, löst in ca. 150 mL Wasser auf und versetzt mit ca. 1 g Kaliumiodid.

Anschließend wird mit ca. 20 mL verd. HCl (2-molar) angesäuert und das ausgeschiedene Iod langsam und tropfenweise mit der zu stellenden Thiosulfatlösung titriert (gegen Ende erfolgt wieder Zusatz von Stärkelösung!).

Berechnung:

$$f_{\text{Thio}} = \frac{\text{theoret. Verbr.}}{\text{prakt. Verbrauch}} = \frac{\text{mg Kaliumiodat} \cdot 0,28037}{\text{Verbrauch bei der Titration}}$$

3. Titerstellen mit genau gestellter Permanganat-Titerlösung:

Grundlagen:

Permanganat oxidiert in saurer Lösung Iodid schnell und quantitativ zu Iod:



Mit einer vorhandenen, genau gestellten Permanganat-Titerlösung lässt sich daher recht schnell und bequem der Titer der Thiosulfatlösung bestimmen. Da beide Lösungen 0,1-molare Äquivalentlösungen sind, stimmen Vorlage und Titrationsverbrauch ungefähr überein.

Ausführung:

Man löst 1–2 Gramm Kaliumiodid in ca. 20–30 mL Wasser auf, säuert mit ca. 20 mL verd. Schwefelsäure an und lässt dann unter Umschwenken und genau gemessen 20–30 mL der Permanganatlösung zufließen. Nach dem Verdünnen auf ca. 150 mL wird das ausgeschiedene Iod langsam und tropfenweise mit der zu stellenden Thiosulfatlösung titriert (gegen Ende erfolgt wieder Zusatz von Stärkelösung!).

Berechnung: Erfolgt analog wie bei der Verwendung von gestellter Iodlösung!

Herstellung einer 0,1-molaren Iodlösung

Die genau eingestellte Lösung müsste entsprechend der molaren Masse 12,6904 g/L Iod enthalten.

Da Iod zwar leicht in sehr hoher Reinheit herstellbar ist, sich wegen seiner hohen Flüchtigkeit aber nur sehr schwer genau abwiegen lässt, stellt man nur eine ungefähr 0,1-molare Lösung her und bestimmt deren Titer.

Elementares Iod ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Um es in Lösung zu bringen, setzt man daher eine entsprechend große Menge am Kaliumiodid zu, damit sich der gut lösliche Triiodidkomplex bilden kann.

Zur Herstellung der Titerlösung wiegt man ca. 12,75 g reinstes Iod und ca. 20 g Kaliumiodid in einen 1-l-Messkolben ein, löst in ca. 50 mL Wasser auf und verdünnt **erst danach** auf 1 Liter.

Die Iodlösung wird immer in einer braunen Flasche (wenn möglich mit Glasschliffstopfen) an einem dunklen Ort aufbewahrt. Zur Entnahme von Lösung sollte man sie wegen des hohen Dampfdrucks des gelösten Iods immer nur kurz öffnen. Die Lösung ist dann ziemlich lange titerbeständig.

Titerstellen mit genau eingestellter Thiosulfatlösung:

Man legt 20–40 mL der zu stellenden Iodlösung vor, verdünnt auf ca. 100 mL, säuert mit etwas Schwefelsäure an und titriert wie üblich mit der gestellten Thiosulfatlösung (gegen Ende der Titration erfolgt wie üblich Stärkezusatz).

B e r e c h n u n g :

$$f_{\text{Iod}} = \frac{\text{mL Thiosulfatlösung} \cdot \text{Titer der Thiosulfatlösung}}{\text{mL vorgelegte Iodlösung}}$$

Anmerkung und Ergänzung:

Iod-Titerlösung wird in der Iodometrie wesentlich seltener benötigt als Thiosulfatlösung. Um die dadurch bedingten langen Lagerzeiten (mit der Gefahr einer Titerabnahme) und auch um das Titerstellen der Iodlösung zu umgehen, besteht die folgende Möglichkeit:

Wie beim Titerstellen der Thiosulfatlösung erläutert, reagiert Kaliumiodat (Kaliumbromat) im sauren Medium mit anwesenden Iodidionen augenblicklich unter Iodausscheidung. Da diese Kaliumsalze gleichzeitig auch Urtitersubstanzen darstellen, lässt sich eine Iodatäquivalentlösung mit 1/60 Mol pro Liter Iodat (z.B. 3,5667 g/L Kaliumiodat bzw. 2,7833 g/L Kaliumbromat) leicht durch genaues Einwiegen herstellen. (Nicht exakt die gewünschte Menge einzuwiegen versuchen, sondern aus der genau abgelesenen Einwaage den Korrekturfaktor berechnen!)

Diese Lösung ist sehr lange titerbeständig und kann bei den meisten **Analysen bei denen eine 0,1-molare Iodlösung vorzulegen ist** statt dieser eingesetzt werden. Bei Bedarf genügt ja der Zusatz von Kaliumiodid und Säure (ca. 3,6 g KI und ca. 5,5 mL 2-molare HCl pro 100 mL Titerlösung), um die entsprechende Menge Iod auszuschleiden.

Benötigt man für eine direkte Titration eine 0,1-molare Iodäquivalentlösung, so ist diese über einen analogen Weg herzustellen:

Man wiegt z.B.: 1,7834 g Kaliumiodat bzw. 1,3917 g Kaliumbromat analysengenau in einen 500-mL-Messkolben ein und löst in ca. 50 mL Wasser auf. Zur Iodausscheidung wird dann mit 18 g Kaliumiodid und 26 mL 2-molarer HCl versetzt. Erst wenn das ganze ausgeschiedene Iod gelöst ist, füllt man mit Wasser bis zur Marke auf. (Will man sich das ganz genaue Einwiegen der oben angegebenen Mengen ersparen, so wiegt man nur ca. 1,8 g bzw. 1,4 g der obigen Salze analysengenau ein und berechnet einen Korrekturfaktor. Z.B.: $f_k = \text{genaue Einw.}/1,7834$)

Herstellung der Stärkelösung

1 Gramm "lösliche Stärke" (Amylose) wird mit ca. 5 mg Quecksilber(II)-iodid und etwas Wasser zu einem dünnen Brei verrührt.

Diesen setzt man dann zu 500 mL kochendem Wasser zu und kocht noch einige Minuten. Dann kühlt man ab und filtriert. Die Aufbewahrung sollte in einer Flasche mit Schliffstopfen erfolgen.

Anmerkung:

Das zugesetzte Quecksilberiodid verhindert zwar einen Befall der Stärkelösung durch Schimmelpilze und Bakterien. Sehr lange lagerbeständig ist die Lösung aber trotzdem nicht. Durch langsame Hydrolyse werden die Amyloseketten immer kürzer.

Ergibt eine frische Stärkelösung mit Iodspuren eine kräftige reine Blaufärbung, so wird der Farbton mit fortschreitender Hydrolyse immer rotstichiger und farbschwächer. Der Umschlag am Ende der Titration wird dadurch immer weniger gut erkennbar.

Es ist daher wesentlich günstiger, zu Beginn eines jeden Arbeitstages eine kleine Menge frische Stärkelösung herzustellen, indem man eine kleine Spatelspitze "löslicher Stärke" in einem Reagenzglas mit etwas kaltem Wasser gut dispergiert und anschließend kurz aufkocht. (Die so hergestellte Lösung muss klar und durchsichtig sein, sonst wurde zu viel Stärke verwendet oder zu kurz gekocht!)

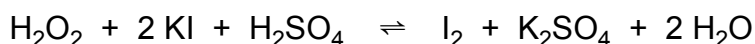
IODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON PEROXIDVERBINDUNGEN

Bestimmung von Wasserstoffperoxid

Zur **Kontrolle von reinen Wasserstoffperoxidlösungen** werden 1–10 g der ca. 30–3%igen Probe analysengenau in einen 250-mL-Messkolben eingewogen und dieser mit dest. Wasser aufgefüllt. (Zur Stabilisierung kann man vorher einige Milliliter verd. Schwefelsäure zusetzen!)

Zur Titration legt man 10–40 mL dieser verdünnten Lösung vor, versetzt sie mit ungefähr der gleichen Menge 1-molarer Schwefelsäure sowie mit ca. 1 g Kaliumiodid und verdünnt auf ca. 100 mL Gesamtvolumen. Zur Beschleunigung der Iodausscheidung setzt man noch zwei kleine Körnchen Ammonmolybdat zu und lässt dann etwa fünf Minuten bedeckt stehen, bis die gesamte Iodmenge ausgeschieden ist. (Lässt man den Katalysator Ammonmolybdat weg, so beträgt die Wartezeit mind. 30 Minuten!)

Abschließend titriert man tropfenweise und unter dauerndem guten Umschwenken mit einer gestellten Thiosulfatlösung bis zur vollständigen Entfärbung, wobei man knapp vor dem Ende etwas Stärkelösung zusetzt.



B e r e c h n u n g :

Wie aus der Reaktionsgleichung zu ersehen ist, reagiert das Wasserstoffperoxid 2-wertig.

Die entsprechenden Äquivalentteilchen sind also $\text{H}_2\text{O}_2 / 2$ - Teilchen.

Mit $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,015 \text{ g/mol}$ gilt daher:

1 mL der genau 0,1-molaren Thiosulfatlösung

$$\text{entspricht } 0,1 \cdot 34,015 / 2 = 1,7007 \text{ mg H}_2\text{O}_2.$$

Zur **Kontrolle von Bleichbädern** versetzt man 10–40 mL mit der ca. 1,5-fachen Menge an 1-molarer Schwefelsäure und arbeitet ansonsten wie oben. (Die größere Säuremenge ist nötig, um die meistens im Bleichbad befindlichen Alkalimengen zu neutralisieren. Eine überschlagsmäßige pH-Kontrolle vor der Titration ist empfehlenswert!)

Bestimmung von Na-Peroxid und von Na-Perborat

Von der **Na-Peroxidprobe** werden etwa 0,8–1 g analysengenau in einen 250-mL-Messkolben eingewogen, in dem sich bereits 25 mL 1-molarer Schwefelsäure sowie 100 mL Wasser befinden. Man löst unter dauerndem Umschütteln auf, um eine örtliche Überhitzung und damit eine vorzeitige Zersetzung zu vermeiden.

Von der **Na-Perboratprobe** wiegt man ca. 1,5–2 g analysengenau in einen 250-mL-Messkolben ein, löst in ca. 200 mL Wasser auf, säuert zur Stabilisierung mit ca. 10–15 mL 1-molarer Schwefelsäure an und füllt abschließend zur Marke auf. (Der Lösevorgang verläuft wie bei den meisten Borverbindungen ziemlich langsam!)

Auf analoge Weise können auch die Proben von alle anderen Perverbindungen (Percarbonat, Perpyrophosphat, Per-Borax usw.) aufgearbeitet werden.

Zu Titration legt man 10–40 mL der obigen Lösungen vor und verfährt ansonsten wie bei der Wasserstoffperoxidbestimmung beschrieben.

B e r e c h n u n g :

Theoretische Grundlagen sind bei der oxidimetrischen Bestimmung der beiden Probensubstanzen angegeben. Beide reagieren in wässriger Lösung unter Bildung von Wasserstoffperoxid.

1 mL der genau 0,1-molaren Thiosulfatlösung entspricht

$$3,8997 \text{ mg Na}_2\text{O}_2 \text{ bzw.}$$

$$7,6933 \text{ mg Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$$

Rechenbeispiel:

1,662 g Perboratprobe werden wie vorgeschrieben in 250 mL gelöst. 40 mL dieser Lösung werden vorgelegt, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Kaliumiodid und Katalysator versetzt und mit Wasser verdünnt. Nach der Iodausscheidung wird wie üblich mit 0,1-molarer Thiosulfatlösung ($f_k = 1,1004$) titriert. Verbrauch dabei: 19,45 mL.

19,45 mL der verwendeten Titerlösung entsprechen

$$19,45 \cdot 1,1004 = 21,40 \text{ mL einer genau 0,1-molaren Titerlösung.}$$

Die 21,40 mL entsprechen $21,40 \cdot 7,693 = 164,65 \text{ mg}$ Perborat.

Diese Menge war in den vorgelegten 40 mL Lösung enthalten!

In den gesamten 250 mL Probenlösung und damit in der Einwaage

$$\text{sind daher } \frac{164,65 \cdot 250}{40} = 1029,1 \text{ mg Perborat,}$$

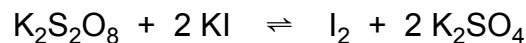
$$\text{das sind } \frac{1029,1 \cdot 100}{1662} = 61,92\% \text{ der Einwaage.}$$

Das Produkt ist also nur mehr 61,92%ig !

Bestimmung von Peroxodisulfat

Grundlagen:

Obwohl Peroxodisulfate zu den stärksten Oxidationsmitteln überhaupt zählen (ihr Standardpotential E_0 in saurer Lösung beträgt 2,18 V), reagieren sie mit KI nicht mit sofortiger Iodausscheidung wie eigentlich zu erwarten wäre. Das liegt an ihrer hohen Stabilität bei Raumtemperatur. (Auch eine brauchbare Bleichwirkung setzt erst bei ca. 50 °C ein!) Wahrscheinlich verläuft die Gesamtreaktion über eine zwischenzeitliche Hydrolyse unter Bildung von H_2O_2 . Um eine quantitative Iodausscheidung zu erhalten sind daher sehr lange Wartezeiten nötig. Auch brauchbare Katalysatoren welche die Iodausscheidung bei Raumtemperatur merklich beschleunigen sind keine bekannt. Eine Temperaturerhöhung ist wegen der Flüchtigkeit des Iods nicht möglich. Eine iodometrische Bestimmung von Peroxodisulfaten erfordert daher zwar keinen hohen Arbeitsaufwand, benötigt aber relativ lange Wartezeiten.



Ausführung:

Die Probe mit 200–300 mg Persulfat wird in einem Erlenmeyerkolben mit **Glasschliffstopfen** auf ca. 50 mL verdünnt, mit ca. 2 g Kaliumiodid versetzt und mit ca. 10 mL 1-molarer Schwefelsäure angesäuert. Der verschlossene Kolben wird dann im Dunkeln mindestens **drei Stunden** zur Iodausscheidung stehen gelassen. Beim anschließenden Öffnen werden der Stopfen und der Schliff vorsichtig mit dest. Wasser abgespült, um Iodverluste zu vermeiden. Nach dem Verdünnen auf 100 mL wird das ausgeschiedene Iod wie üblich mit gestellter Thiosulfatlösung titriert.

Berechnung:

Wie aus der Reaktionsgleichung zu ersehen ist, reagiert das Peroxodisulfat 2-wertig.

1 mL der genau 0,1-molaren Thiosulfatlösung entspricht daher 1/20 Millimol Peroxodisulfat.

das sind: 13,516 mg $K_2S_2O_8$

bzw. 11,410 mg $(NH_4)_2S_2O_8$

IODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON CHLORBLEICHMITTELN

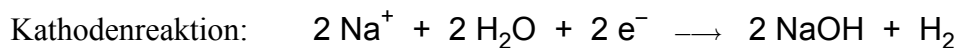
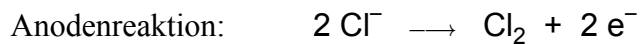
Bestimmung von Na-Hypochlorit

Herstellung und Eigenschaften

Die Herstellung von Hypochlorit erfolgte früher durch Einleiten von Chlorgas in gekühlte Natronlauge. Dabei bildet sich jedoch eine molar gleich große Menge Kochsalz. Diese stört zwar bei der Anwendung in den meisten Fällen nicht, doch bindet sie unnötig viel Chlor und belastet auch das Abwasser.



Die moderne Herstellung von Hypochlorit erfolgt heute ausschließlich durch Elektrolyse von gut gekühlter Kochsalzlösung unter kräftigem Rühren und mit möglichst nahe beieinander liegenden Anoden- bzw. Kathodenplatten:

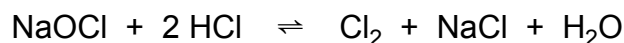


Durch die oben beschriebene Arbeitsweise (kräftiges Rühren, geringer Plattenabstand) reagiert das gebildete Chlorgas mit der NaOH unter Bildung von Hypochlorit entsprechend der oben angegebenen Gleichung (Disproportionierung).

Das ebenfalls entstehende Kochsalz stellt ja gleichzeitig das Ausgangsprodukt dar und wird im Verlauf der Elektrolyse fast ganz verbraucht. (Man könnte den Prozess oberflächlich auch als anodische Oxidation von Natriumchlorid zu Hypochlorit betrachten!)

In den Handel kommt Na-Hypochlorit als wässrige Lösung mit einem Gehalt entsprechend 140–160 g/L Aktivchlor, welcher zur Stabilisierung auch noch kleine Mengen an freier NaOH zugesetzt werden. Das technische Produkt enthält natürlich auch noch kleine Mengen an Kochsalz sowie Na-Chlorat.

Unter **Aktivchlor** versteht man die Chlormenge, die beim Umsetzen mit Salzsäure durch Synproportionierung frei wird:



Ein Zusammenbringen größerer Hypochloritmengen mit Säure ist wegen der Chlorgasentwicklung daher sehr gefährlich (Sanitärreiniger)!

Der "Gehalt an Aktivchlor" dient üblicherweise als Maß für den Gehalt an Hypochlorit bei Bleichlaugen bzw. der Bleichkraft bei Bleichbädern, obwohl die Bleichwirkung durch die Abspaltung von atomarem Sauerstoff erreicht wird. (Die Angabe des Gehaltes an Hypochlorit ist absolut unüblich!)

Handelsbezeichnungen sind Natronbleichlauge, Javelle Lauge (eigentlich ist das KOCl), Griesheimer Lauge usw.

Hypochlorit ist ein sehr starkes Oxidationsmittel (es oxidiert sogar Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff!) und setzt aus sauren Kaliumiodidlösungen fast augenblicklich Iod frei.

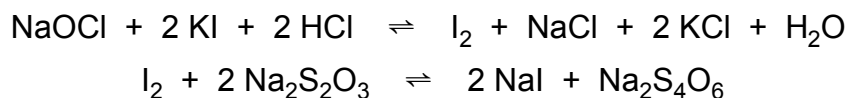
Bei längerer Lagerung nimmt der Hypochloritgehalt einer Bleichlauge kontinuierlich ab, weil sich durch eine Disproportionierungsreaktion Kochsalz und Na-Chlorat bilden, die bei der Bleiche unwirksam sind:



Der Aktivchlorgehalt einer Bleichlauge muss daher laufend kontrolliert werden. Die obige Reaktion ist sehr stark temperaturabhängig und verläuft besonders bei Temperaturen über 40 °C sehr rasch. Sie ist einer der Gründe, warum eine Bleiche mit Hypochlorit bei höheren Temperaturen nicht durchgeführt werden darf! Die technische Herstellung von Na-Chlorat erfolgt demgemäß durch Elektrolyse von Kochsalzlösung bei höherer Temperatur.

Bestimmung des Aktivchlorgehaltes in Bleichlaugen:

20 oder 25 mL der Bleichlauge werden in einem Messkolben auf 1 Liter verdünnt. Von dieser Lösung werden 10–40 mL unter Umschwenken zu einer Lösung von ca. 1 g Kaliumiodid in 100 mL Wasser zulaufen gelassen. Man säuert erst **danach** mit ca. 20 mL 2-molarer Salzsäure an und titriert tropfenweise und unter dauerndem guten Umschwenken mit der gestellten Thiosulfatlösung bis zur vollständigen Entfärbung, wobei man knapp vor dem Ende etwas Stärkelösung zusetzt.



B e r e c h n u n g :

Wie aus den obigen Gleichungen zu ersehen ist, reagiert Hypochlorit 2-wertig.

1 mL der 0,1-molaren Thiosulfatlösung entspricht daher

$$\begin{aligned} 0,05 \text{ mmol d.h. } 3,7221 \text{ mg Na-Hypochlorit bzw.} \\ 0,1 \text{ mmol d.h. } 3,5453 \text{ mg Aktivchlor} \end{aligned}$$

Bestimmung des Aktivchlorgehaltes in Bleichbädern:

Diese erfolgt analog wie oben, in dem man je nach der erwarteten Menge 10–50 mL Bleichbad unter Umschwenken zu einer Lösung von ca. 1 g Kaliumiodid in 100 mL Wasser zulaufen. Die Säuremenge wird auf ca. 30 mL 2-molarer Salzsäure erhöht, weil Bleichbäder meist sehr viel Alkali enthalten.

Anmerkung:

Bei beiden Bestimmungen halte man sich streng an die Vorschriften.

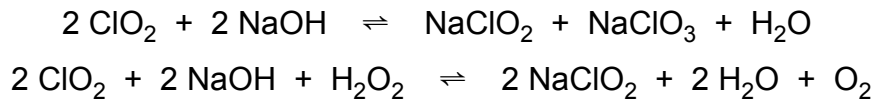
Erfolgt die Zugabe des Kaliumiodids nach der Säure, so ist mit Verlusten durch Chlorgasentwicklung zu rechnen.

Wird die Titerlösung zu rasch oder unter zu wenig guter Durchmischung zugesetzt, so können sich örtliche Thiosulfatüberschüsse ergeben, die durch die Säure zu Schwefel und Schwefeldioxid zersetzt werden. Beides ergibt einen **zu geringen** Verbrauch an Titerlösung !

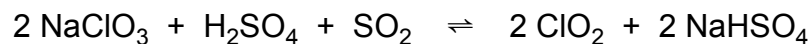
Bestimmung von Na-Chlorit

Herstellung und Eigenschaften

Na-Chlorit entsteht durch Einleiten des sehr giftigen und explosiven Gases Chlordioxid in Natronlauge oder besser in eine Mischung von Natronlauge und Wasserstoffperoxid. Letzteres dient dabei als Reduktionsmittel:



Das Chlordioxid erzeugt man durch Zersetzung von Natriumchlorat mit Schwefelsäure bei Anwesenheit von Schwefeldioxid als Reduktionsmittel:



Na-Chlorit wirkt nicht so stark oxidierend wie Na-Hypochlorit, aber viel stärker oxidierend als Wasserstoffperoxid.

Natriumchlorit ist relativ lagerstabil. Mischungen des trockenen Salzes mit brennbaren Stoffen sind allerdings hoch explosiv und manchmal sogar berühempfindlich.

Für Bleichzwecke kommt das Produkt daher nie in reiner Form in den Handel. Üblich sind ca. 30%ige oder auch 50%ige Lösungen oder am häufigsten ein etwa 80%iges trockenes Salz (z.B. "Bleichsalz Bayer").

Bestimmung des Chloritgehaltes:

1–2 g des festen Salzes werden analysengenau in einen 1-Liter-Messkolben eingewogen, in Wasser gelöst und der Kolben dann aufgefüllt.

Bei Flüssigprodukten pipettiert man 5 oder 10 mL in den Kolben und füllt dann auf.

Von dieser Stammlösung lässt man 10–30 mL unter Umschwenken zu einer Lösung von ca. 1 g Kaliumiodid in 100 mL Wasser zulaufen. Erst danach säuert man mit ca. 20 mL 1-molarer Schwefelsäure an und lässt den verschlossenen Kolben drei Minuten zur vollständigen Iodausscheidung stehen. (Zur Bleichbadkontrolle setzt man statt der obigen Probenstammlösung je nach erwartetem Chloritgehalt 10–50 mL Bleichflotte ein.)

Anschließend titriert man tropfenweise und unter dauerndem guten Umschwenken mit der gestellten Thiosulfatlösung bis zur vollständigen Entfärbung, wobei man knapp vor dem Ende etwas Stärkelösung zusetzt.



B e r e c h n u n g :

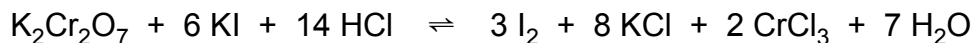
Wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist, reagiert Chlorit bei der Bestimmung 4-wertig. 1 mL der 0,1-molaren Thiosulfatlösung entspricht daher

$$0,025 \text{ mmol d.h. } 2,2611 \text{ mg Na-Chlorit.}$$

IODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON CHROMAT

Grundlagen:

Chromate bzw. Dichromate oxidieren Iodid in sehr stark saurer Lösung quantitativ zu Iod:



Bei der Bestimmung sind allerdings zwei Punkte zu beachten:

1. In der dazu nötigen sehr stark sauren Lösung wird auch durch Luftsauerstoff schon etwas Iod aus Iodid freigesetzt. Man kann das weitgehend verhindern, indem man den Arbeitskolben vor der Zugabe des Iodids mit CO_2 -Gas füllt und so den Zutritt von Luftsauerstoff verhindert. Man arbeitet daher auch besser in einem größeren Kolben mit engem Hals, um die Schutzgasfunktion nicht zu stören.
2. Bei der Reaktion entsteht blaugrünes Chrom(III)-ion, dessen Farbe sich mit der Iodfarbe mischt. Nach dem Stärkezusatz gegen Ende der Titration erfolgt daher der Umschlag von Dunkelblau nach Hellblaugrün.

Ausführung:

Die Probenlösung mit ca. 50–100 mg Dichromat wird analysengenau in einen 500-mL-Enghals-Erlenmeyerkolben einpipettiert, auf ca. 150 mL mit Wasser verdünnt und danach mit 3–4 g Na-Hydrogencarbonat versetzt. Dann gibt man langsam so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis die Farbe der Lösung von Gelb nach Orange umschlägt. Ist dieser Punkt erreicht, so versetzt man mit ca. 1 g Kaliumiodid und ca. 100 mL 1-molarer Schwefelsäure.

Man lässt dann ca. 10 Minuten zur vollständigen Iodausscheidung stehen, wobei man den Kolben mit einem Uhrglas bedeckt. Danach titriert man mit der Thiosulfatlösung unter dauerndem Umschwenken, bis die Lösung gelbgrün erscheint. Nach Zusatz von Stärkelösung wird weitertitriert bis die Lösung von Dunkelblau nach Hellblaugrün umschlägt.

Berechnung:

Wie aus der obigen Reaktionsgleichung zu ersehen ist, sinkt die Oxidationsstufe des Chroms bei der Iodausscheidung von +6 auf +3.

Die Äquivalentteilchen sind daher $1/3$ -Chromatmoleküle bzw. $1/6$ -Dichromatmoleküle.

1 mL der 0,1-molaren Thiosulfatlösung entspricht daher

1/30 mmol d.h. 5,3991 mg Na-Chromat bzw. 6,4730 mg K-Chromat

1/60 mmol d.h. 4,3661 mg Na-Dichromat bzw. 4,9031 mg K-Dichromat

1/30 mmol d.h. 3,3331 mg Chrom(VI)-oxid

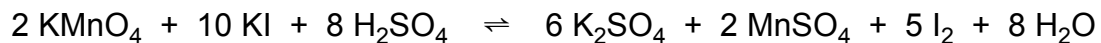
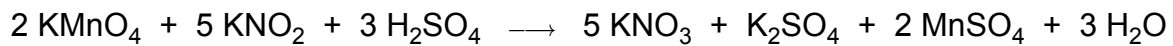
Anmerkung:

Da Kaliumdichromat eine Ursubstanz darstellt, ist die obige Titration auch zum Titerstellen von Thiosulfatlösungen geeignet. Die Einwaagen sollten zwischen 80–120 mg an trockenem, analysenreinem Kaliumdichromat liegen. 1 mg der Einwaage entspricht 0,20395 mL einer genau 0,1-molaren Thiosulfatlösung.

IODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON NITRIT

Grundlagen:

Die gelöste Nitritprobe wird durch zulaufen lassen zu einer stark angesäuerten überschüssigen Permanganattiterlösung zu Nitrat oxidiert. Durch Zugabe von Kaliumiodid und der damit bewirkten Iodausscheidung wird anschließend der Permanganatüberschuss durch Titration mit Thiosulfatlösung iodometrisch bestimmt. (Siehe auch Titerstellung von Thiosulfatlösung mit Permanganattiterlösung!)



Ausführung:

Etwa 1,5–2 g feste Nitritprobe werden analysengenau in einen 250-mL-Messkolben eingewogen, in etwas Wasser gelöst und der Kolben dann mit **lufffreiem** Wasser aufgefüllt.

Ein Anteil der Probenlösung mit bis zu ca. 160 mg NaNO_2 bzw. 200 mg KNO_2 werden unter gutem Rühren in eine Mischung aus genau 50 mL 0,1-molare Permanganattiterlösung, ca. 200 mL Wasser und 50 mL 1-molare Schwefelsäure einlaufen gelassen. Nach einer Reaktionszeit von mind. 10 Minuten werden 2 g Kaliumiodid zugesetzt. Die vom Permanganatüberschuss ausgeschiedene Iodmenge wird wie üblich mit gestellter Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Berechnung:

Wie aus der obigen Reaktionsgleichung zu ersehen ist, reagiert das Nitrit 2-wertig. Die in der Probe enthaltene Nitritmenge errechnet sich aus der Differenz der Volumina der beiden eingesetzten Titerlösungen. Verwendet man Titerlösungen mit Korrekturfaktor, so ist dieser natürlich vor der Differenzbildung mit den entsprechenden Titerlösungsvolumina zu multiplizieren.

1 mL ($V_{\text{Permang.}} \cdot k_{\text{Permang.}} - V_{\text{Thio.}} \cdot k_{\text{Thio.}}$) entspricht daher 1/20 mmol Nitrit.

Das sind 3,4498 mg NaNO_2

bzw. 4,2552 mg KNO_2

bzw. 2,3003 mg NO_2^-

Anmerkungen:

Die unter "Ausführung" angegebenen Mengen können auch halbiert werden, wenn unbedingt Permanganattiterlösung und Kaliumiodid gespart werden müssen. Ein Verbrauch von ca. 3 mL bei der Thiosulfattitration sollte aber nicht unterschritten werden, um einen entsprechenden Permanganatüberschuss bei der Nitritoxidation zu gewährleisten. Dieser verhindert eine Zersetzung des Nitrits und damit Verluste vor der Oxidation. Ein wesentlich größerer Verbrauch bei der Rücktitration führt aber nur zur "Differenz großer Zahlen" und damit zu ungenauen Ergebnissen. Bei der Nitritoxidation ausfallender Braunstein (sollte eigentlich nicht vorkommen!) löst sich bei der Iodausscheidung wieder auf, wenn er nicht durch zu lange Stehzeiten gealtert ist.

BESTIMMUNG VON REDUKTIONSMITTELN AUF SULFITBASIS

Folgende Produkte sind im Handel:

- schwefelige Säure (H₂SO₃) als eine 5–6%ige Lösung von Schwefeldioxid in Wasser
- Natriumsulfit krist. (Na₂SO₃ · 7 H₂O) weiße Kristalle
- Natriumsulfit wasserfrei (Na₂SO₃) weiße Kristalle
- Natriumhydrogensulfit, Natriumbisulfit (NaHSO₃) weiße Kristalle
- Bisulfitlauge (ca. 40%ige Lösung von Natriumhydrogensulfit)
- Natriumdisulfit, Natriummetabisulfit (Na₂S₂O₅) meist grobe weiße Kristalle; reagiert in Wasser unter Bildung von Na-Hydrogensulfit

Ausführung:

Man wiegt 1,5–3 g der festen Proben analysengenau in einen 250-mL-Messkolben ein, löst mit ca. 200 mL ausgekochtem (luftfreiem) Wasser und füllt dann zur Marke auf.

Von der Bisulfitlauge verdünnt man 5–8 g oder mL mit ausgekochtem Wasser auf 250 mL.

Wegen der starken Flüchtigkeit von SO₂ kann man die Probenlösung nicht vorlegen, ansäuern und mit Iodlösung titrieren, weil die Verluste zu hoch wären.

Man legt statt dessen 20 oder 25 mL 0,1-molare Iodlösung (oder Iodatäquivalentlösung plus ca. 1 g Kaliumiodid) vor, säuert mit 5–10 mL verd. Salzsäure an, verdünnt auf ca. 100 mL und titriert mit der Probenlösung bis zur Entfärbung. Gegen Ende der Titration setzt man wie üblich etwas Stärkelösung zu.



Berechnung:

In allen Fällen wird Schwefel der Oxidationsstufe +4 zur Oxidationsstufe +6 oxidiert. Alle Verbindungen reagieren daher 2-wertig! (Ausnahme: Disulfit ⇒ 4-wertig)

1 mL der 0,1-molaren Iodlösung entspricht daher:

- 1/20 mmol d.h. 3,2031 mg SO₂
- 1/20 mmol d.h. 4,1039 mg H₂SO₃
- 1/20 mmol d.h. 5,2030 mg NaHSO₃
- 1/20 mmol d.h. 6,3021 mg Na₂SO₃
- 1/20 mmol d.h. 12,607 mg Na₂SO₃ · 7 H₂O
- 1/40 mmol d.h. 4,7525 mg Na₂S₂O₅

Bei der Berechnung bedenke man aber, dass wegen der Umkehrung bei der Titration die vorgelegte Menge an Iodlösung dem Verbrauch entspricht! Die 20- oder 25-fache Menge (je nach Vorlage) der obigen mg-Angaben sind also an jeweiliger Probensubstanz in dem bei der Titration verbrauchten Volumen der Probenlösung enthalten!

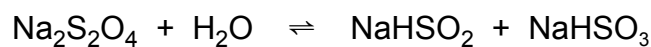
BESTIMMUNG VON NATRIUMDITHIONIT ("HYDROSULFIT")

Herstellung und Eigenschaften

Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gewinnt man technisch durch Reduktion von Natriumhydrogensulfit. Dies geschieht entweder durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine mit SO_2 gesättigte Bisulfitlösung oder elektrolytisch durch kathodische Reduktion.

Natriumdithionit kommt als weißes, trockenes Pulver mit charakteristischem Geruch in den Handel. Es besitzt im alkalischen Medium ein sehr starkes Reduktionsvermögen.

Der Schwefel im Dithionitanion besitzt die Oxidationsstufe +3. Bei Einwirkung von Wasser erfolgt eine Disproportionierung unter Bildung der Oxidationsstufen +2 (Sulfoxylatanion) und Oxidationsstufe +4 (Sulfitanion):



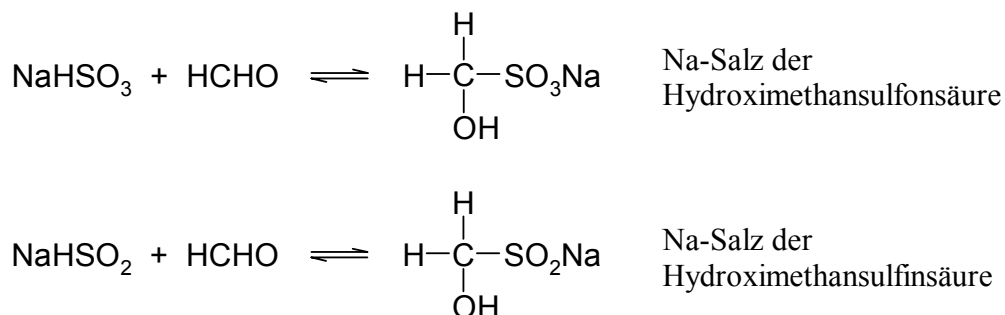
Das entstehende Natriumhydrogensulfoxylat besitzt ein wesentlich höheres Reduktionspotential als das gleichzeitig gebildete Natriumhydrogensulfit. Das Sulfoxylat stellt auch den wirksamen Bestandteil des Dithionits dar, und ist für die reduktive Bleichwirkung bzw. die reduktive Zerstörung von Azofarbstoffen wie auch für die Reduktion von Küpenfarbstoffen verantwortlich.

Bei Einwirkung von Luftsauerstoff geht das Sulfoxylat in erster Stufe in Sulfit über. Feuchtes Dithionit ist daher sehr empfindlich gegen Luft und besteht nach längerer ungünstiger Lagerung zum größten Teil aus Hydrogensulfit.

Da für fast alle Anwendungen aber der Gehalt an nicht oxidiertem Dithionit interessiert, muss man durch geeignete Maßnahmen die reduktive Wirkung von anwesendem Sulfit ausschalten. Dieses würde ja ebenfalls Iod reduzieren und so einen viel zu hohen Gehalt an Dithionit in der Probe vortäuschen.

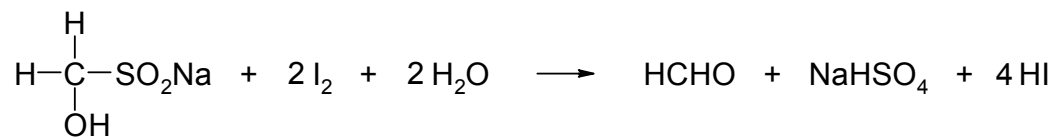
Grundlagen der Bestimmung:

Um die reduzierende Wirkung von Sulfit zu blockieren, setzt man Formaldehyd zu. Dieser reagiert sowohl mit dem Sulfit als auch mit dem Sulfoxylat:



Bei dieser nucleophilen Addition an das Aldehyd-C-Atom kommt es in beiden Fällen zur Bildung einer echten C-S-Bindung. Aus dem Bisulfit entsteht dabei das Na-Salz einer echten Sulfonsäure, die natürlich keine reduzierenden Eigenschaften mehr besitzt.

Die Hydroxymethansulfinsäure wird bei der Titration durch Iod unter Abspaltung von Formaldehyd zu Sulfat oxidiert:



Das Sulfoxylat und damit auch das Dithionitmolekül reagieren bei dieser Reaktionsfolge also 4-wertig weil ja die Sulfitkomponente durch den Formaldehyd ausgeschaltet wurde.

Der Formaldehydzusatz wirkt auch gut stabilisierend auf die Probenlösung, so dass man bereits die Probenstammlösung mit Formaldehydzusatz zubereitet. (Schutz vor Luftsauerstoff!)

Während der Titration muss die Lösung deutlich sauer sein, um eine Reaktion des Formaldehyds mit Iod zu verhindern!

Ausführung:

1–1,5 g Dithionitprobe werden in einen 250-mL-Messkolben eingewogen, in dem sich bereits 10 mL ca. 35%ige Formaldehydlösung befinden. Man löst die Probe durch weiteren Zusatz von Wasser und füllt dann zur Marke auf.

Zur Titration legt man 25 mL 0,1-molare Iodlösung vor und setzt 10 mL verd. Schwefelsäure sowie 40 mL Wasser zu. Dann setzt man unter Schwenken 20 mL Probenlösung zu, verschließt und lässt 2–3 Minuten stehen. Abschließend titriert man das überschüssige Iod mit gestellter Thiosulfatlösung zurück.

Berechnung:

Wie aus den obigen Reaktionsgleichungen zu ersehen, reagiert das Dithionit 4-wertig.

1 mL der Differenz ($V_{\text{Iod}} - V_{\text{Thio}}$) entspricht daher:

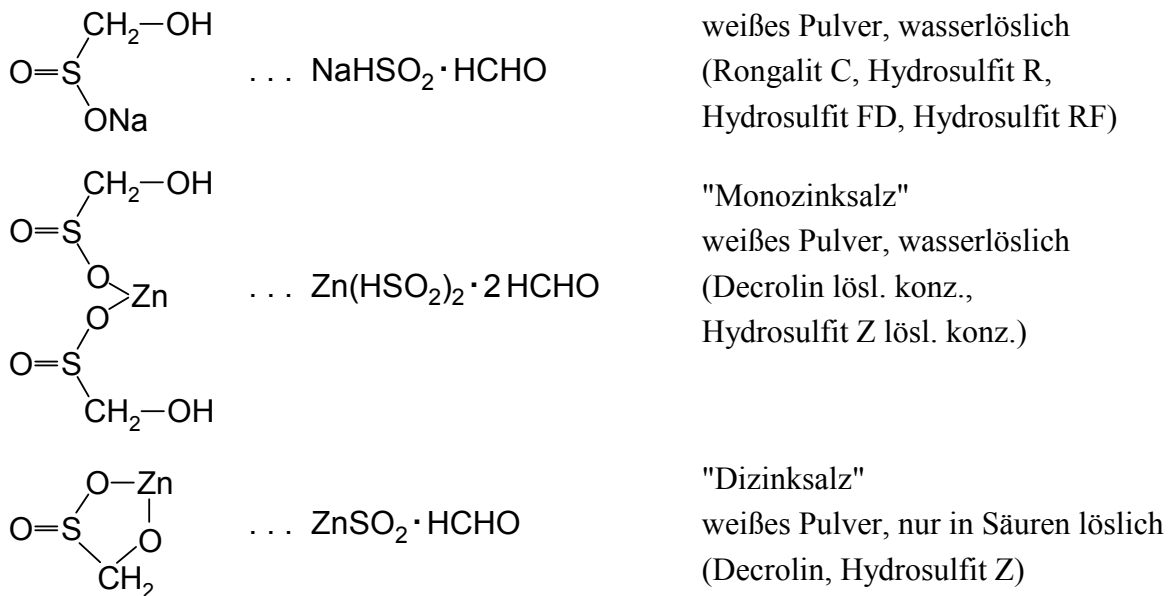
$$\begin{aligned} 1/40 \text{ mmol Dithionit bzw. Sulfoxylat, also} \\ 174,11/40 &= 4,3527 \text{ mg Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \\ 210,14/40 &= 5,2535 \text{ mg Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \\ 88,063/40 &= 2,2016 \text{ mg NaHSO}_2 \end{aligned}$$

BESTIMMUNG VON SULFOXYLAT - FORMALDEHYDVERBINDUNGEN

Allgemeines:

Im Handel befinden sich verschiedene Na-, Zn- und Ca-Salze der Sulfoxylsäure, die durch Umsetzung mit Formaldehyd (manchmal auch Acetaldehyd) stabilisiert werden. Diese Produkte sind wesentlich stabiler gegen Feuchtigkeit, Lufteinwirkung und auch erhöhte Temperaturen als Natriumdithionit. Die meisten entfalten ihre starke Reduktionswirkung erst bei höherer Temperatur und werden wegen ihres hohen Preises meist nur für besondere Anwendungen eingesetzt (z.B. Druck, Ätzdruck, reduktive Nachbehandlung usw.).

Die wichtigsten Vertreter sind:



Ausführung:

Ca. 1 g der Probe werden in einen 250-mL-Messkolben eingewogen, in dem sich bereits 10 mL ca. 35%ige Formaldehydlösung befinden. Man löst durch weiteren Zusatz von ausgekochtem Wasser und füllt dann zur Marke auf. (Bei den wasserunlöslichen Dizinksalzen wird nach der Zugabe der Hauptmenge des Wassers etwas Schwefelsäure zugesetzt und erst dann aufgefüllt.)

Zur Titration legt man 25 mL 0,1-molare Iodlösung vor und setzt 10 mL verd. Schwefelsäure sowie 40 mL Wasser zu. Dann gibt man unter Schwenken 20 mL Probenlösung zu, verschließt und lässt 2–3 Minuten stehen. Abschließend titriert man das überschüssige Iod mit gestellter Thiosulfatlösung zurück.

Berechnung:

1 mL der Differenz ($V_{\text{Iod}} - V_{\text{Thio}}$) entspricht:

2,2015 mg NaHSO ₂	3,8529 mg NaHSO ₂ · HCHO · 2 H ₂ O
3,9865 mg ZnSO ₂ · HCHO	3,1946 mg Zn(HSO ₂) ₂ · 2 HCHO
3,3543 mg CaSO ₂ · HCHO	

IODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON SULFID

Eigenschaften:

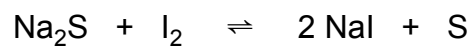
Na-Sulfid kommt kristallisiert mit 9 Molekülen Kristallwasser und einem Sulfidgehalt von etwa 33% sowie in geschmolzener, konzentrierter Form mit einem Sulfidgehalt von etwa 62% in den Handel. Daneben gibt es auch noch konzentrierte Hydrogensulfidlösungen.

Durch Einwirkung von Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und Kohlendioxid bilden sich Soda, Sulfit und Thiosulfat, die meistens neben geringen Mengen an Eisensulfid in technischen Produkten enthalten sind.

Bei genaueren Analysen muss der Gehalt an Sulfit und Thiosulfat durch einen weiteren Analysevorgang berücksichtigt werden, weil diese Stoffe bei den meisten Anwendungen keine Wirksamkeit besitzen.

Grundlagen:

Sulfid reagiert mit Iod unter Ausscheidung von Schwefel:



Um Verluste von H_2S während der Titration zu vermeiden, erfolgt die Bestimmung in Form einer Rücktitration. Man lässt die Sulfidprobe auf eine überschüssige Menge 0,1-molare Iodlösung die mit Essigsäure angesäuerte wurde einwirken und titriert den Iodüberschuss mit 0,1-molarer Thiosulfatlösung zurück. Die dabei entstehende feine Schwefelausscheidung trübt zwar die Lösung, stört aber bei der Titration nicht. Die Differenz zwischen dem Volumen an vorgelegter Iodlösung und dem Verbrauch an Thiosulfatlösung entspricht dem Gehalt an Sulfid, Sulfit und Thiosulfat in der Probe (\rightarrow Iodverbrauch A).

Um den durch die Sulfit- und Thiosulfatmengen bewirkten Verbrauch zu ermitteln, wird in einem aliquoten Teil der Probenlösung das Sulfid als Zinksulfid ausgefällt und abfiltriert.

Mit dem Filtrat erfolgt dann eine ähnliche Rücktitration wie oben.

Die Differenz zwischen dem Volumen an vorgelegter Iodlösung und dem Verbrauch an Thiosulfatlösung entspricht nun aber nurmehr dem Sulfitgehalt und Thiosulfatgehalt in der Probe (\rightarrow Iodverbrauch B).

Die Differenz aus Iodverbrauch A minus Iodverbrauch B (die man eventuell auf die gleiche Probenmenge umrechnen muss!) entspricht dann dem Sulfidgehalt der Probe.

Ausführung:

Etwa 1–2,5 g der Sulfidprobe werden in einen 250-mL-Messkolben eingewogen in dem sich bereits etwa 200 mL ausgekochtes Wasser und 2,5 g NaCl befinden. Nach dem Auflösen wird mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Sich eventuell abscheidendes FeS lässt man absetzen und verwendet nur die klare, oben stehende Lösung für die Analyse.

Titration A:

20–40 mL der Probenlösung werden in einem 500-mL-Kolben zu einer Mischung aus 50 mL 0,1-molarer Iodlösung, 200 mL Wasser und 20 mL ca. 2-molarer Essigsäure unter kräftigem Umschwenken zulaufen gelassen. Die nicht verbrauchte Iodmenge wird wie üblich mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Differenz zwischen dem Volumen an vorgelegter Iodlösung und dem Verbrauch an Thiosulfatlösung entspricht dem "**Iodverbrauch A**".

Titration B:

100 mL der Probenlösung werden in einem 250-mL-Messkolben mit 10 mL Ethanol und 80 mL ausgekochtem Wasser versetzt. Dann gibt man unter Schwenken eine frisch zubereitete Mischung aus 40 mL 10%-iger Zinksulfatlösung und 20 mL 10%-iger Sodalösung in mehreren kleinen Portionen zu, füllt bis zur Marke auf und mischt nochmals gut durch. Den Kolbeninhalt filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter. (Oder man lässt nur gut absetzen und entnimmt dann nur aus dem klaren Teil der Flüssigkeit.)

Vom Filtrat werden das 2,5-fache Volumen der bei der Titration A eingesetzten Probenlösung in einem normalen Titrierkolben zu einer Mischung aus 20 mL 0,1-molarer Iodlösung, 50 mL Wasser und 20 mL 2-molarer Essigsäure unter kräftigem Umschwenken zulaufen gelassen. Die nicht verbrauchte Iodmenge wird wie üblich mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Differenz zwischen dem Volumen an vorgelegter Iodlösung und dem Verbrauch an Thiosulfatlösung entspricht dem "**Iodverbrauch B**".

B e r e c h n u n g :

Die obigen Mengenangaben wurden so gewählt, dass bei der Bestimmung B die gleiche Menge an Ausgangsprobenlösung eingesetzt wird wie bei der Bestimmung A.

Die Differenz Iodverbrauch A – Iodverbrauch B entspricht daher direkt dem Sulfidgehalt in der vorgelegten Probenlösung.

Wie aus der obigen Gleichung ersichtlich, reagiert das Sulfidion bei der Bestimmung 2-wertig.

1 mL der Iodverbrauchsdifferenz entspricht daher je 1/20 mmol des fraglichen Sulfids:

3,9022 mg Na_2S

12,009 mg $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

2,8031 mg NaHS

1,7040 mg H_2S

Achtung:

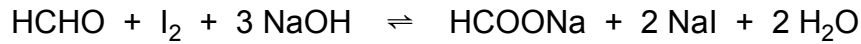
Wählt man andere Vorlagenverhältnisse als oben angegeben, so sind die Werte für Iodverbrauch A bzw. Iodverbrauch B auf gleich große Vorlagen der Urprobe umzurechnen bevor man die Differenz bildet!

Auch die Mengen der zugesetzten Fällungsmischung sind unter Umständen anzupassen!

IODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON FORMALDEHYD

Grundlagen:

Formaldehyd wird in schwach alkalischer Lösung durch Iod quantitativ zu Ameisensäure (bzw. Formiat) oxidiert. Der zugesetzte Iodüberschuss wird anschließend mit Thiosulfat zurücktitriert.



Wie man aus der Gleichung ersieht, reagiert Formaldehyd bei dieser Reaktion 2-wertig.

Ausführung:

Ca. 1 g der etwa 35%igen Formaldehydlösung (von verdünnteren Lösungen entsprechend mehr!) werden in einen 250-mL-Messkolben analysengenau eingewogen. Dann setzt man zuerst 1,5 mL 2-molare Natronlauge und ca. 5 mL Wasser zu, mischt gut durch und füllt abschließend bis zur Marke auf.

Zur Bestimmung legt man 25 mL dieser Lösung vor, setzt 15 mL 2-molare NaOH und genau 50 mL 0,1-molare Iodlösung zu und lässt dann 15 Minuten verschlossen stehen. Am Ende dieser Zeit muss die Lösung durch den Iodüberschuss noch deutlich gelb-braun gefärbt sein! Dann wird mit 20 mL 1-molarer Schwefelsäure angesäuert und der Iodüberschuss mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Berechnung:

Wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist,

entspricht 1 mL der Differenz ($V_{\text{Iod}} - V_{\text{Thio}}$)

1/20 mmol d.h. 1,5013 mg HCHO

IODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON KUPFER (nach de Haën-Low)

Grundlagen:

Kupfer(II)-Ionen reagieren in saurer Lösung mit Iodidionen unter Ausscheidung von Iod, wobei das Kupfer gleichzeitig zu Kupfer(I) reduziert wird. Da Kupfer(I)-iodid in Wasser schwer löslich ist, fällt es als schmutzigweißer Niederschlag aus, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion nach rechts verschoben wird.



Das ausgeschiedene Iod wird wie üblich mit gestellter Thiosulfatlösung titriert. Da hierbei Iod verbraucht und Iodid gebildet wird, verlagert sich das Gleichgewicht weiter nach rechts.

Wegen der Titration mit Thiosulfat muss zwar in deutlich saurer Lösung gearbeitet werden, die Säurekonzentration sollte aber doch eher gering sein. Die Säure löst nämlich Anteile des CuI und die entstehenden Cu(I)-Ionen katalysieren die Oxidation des in der Lösung vorhandenen Iodwasserstoffs durch den Luftsauerstoff. (HCl ist dabei schädlicher als H₂SO₄.) Als Folge davon werden während und am Ende der Titration laufend Iodspuren ausgeschieden, was einen zu hohen Verbrauch ergibt. (Die fertig titrierte Probenlösung wird immer wieder blau verfärbt.)

Unterdrücken lässt sich diese Erscheinung indem man unter einer Schutzgasatmosphäre aus CO₂ arbeitet und so den Sauerstoffeinfluss unterdrückt. Das CO₂-Gas erzeugt man durch Zersetzung von Na-Hydrogencarbonat in überschüssiger Schwefelsäure.

Ausführung:

Die Probenlösung mit ca. 70–120 mg Kupfer wird analysengenau in einen 250-mL-Enghals-Erlenmeyerkolben einpipettiert, auf ca. 100 mL mit Wasser verdünnt und danach mit 10 mL 1-molarer Schwefelsäure versetzt. Dann gibt man langsam ca. 1 g Na-Hydrogencarbonat zu.

Nach Zusatz von ca. 1 g Kaliumiodid lässt man ca. 5 Minuten zur vollständigen Iodausscheidung stehen, wobei man den Kolben mit einem Uhrglas bedeckt. Danach titriert man mit der Thiosulfatlösung unter dauerndem Umschwenken, bis die Lösung hellgelb erscheint.

Nach Zusatz von Stärkelösung wird (langsam wegen der Gleichgewichtseinstellung) weitertitriert bis die blaue Lösung farblos (plus schmutzigweißer Niederschlag) erscheint.

Berechnung:

Wie aus der obigen Reaktionsgleichung zu ersehen ist, sinkt die Oxidationsstufe des Kupfers bei der Iodausscheidung von +2 auf +1. Es reagiert also 1-wertig!

1 mL der 0,1-molaren Thiosulfatlösung entspricht daher

$$1/10 \text{ mmol d.h. } 6,3546 \text{ mg Kupfer}$$

IODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON ANTIMON

Grundlagen:

In der Praxis gibt es zwei Formen für wasserlösliche Sb-Verbindungen mit 3-wertigem Antimon:

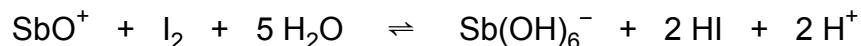
a) Antimonsalze, bes. Antimon(III)-chlorid

Diese sind extrem hydrolyseempfindlich und bilden beim "Auflösen" in Wasser eine Mischung von unlöslichen, weißen, basischen Antimonsalzen bzw. Antimon(III)-säure. Eine klare Lösung erhält man nur, wenn das Auflösen bzw. das Verdünnen einer konzentrierteren Lösung mit einer mind. 0,2-molaren HCl erfolgt.

b) komplexe Antimonylsalze, bes. Kaliumantimonyltartrat (Brechweinstein)

Diese enthalten das Antimonylkation (SbO^+), welches komplex an organische Hydroxysäurereste (meist an Weinsäure) gebunden ist. Diese Salze sind in Wasser löslich und zeigen im schwach sauren – schwach alkalischen pH-Bereich keine Hydrolyseerscheinungen. (Beim Ansäuern mit HCl kann ein Niederschlag durch Hydrolyse auftreten.)

Bei der iodometrischen Bestimmung wird das Sb(III) durch elementares Iod zu Sb(V) oxidiert. Es bildet sich in einer Gleichgewichtsreaktion Antimon(V)-säure (es gibt keine Antimon(V)-salze!). Dieses liegt nur im schwach alkalischen Bereich genügend weit auf der rechten Seite. Man arbeitet daher in mit NaHCO_3 gepufferter Lösung.



Durch Zusatz von Tartrationen (Weinsäure oder KNa-Tartrat) wird das Ausfallen von basischen Antimonverbindungen bzw. Antimonsäure verhindert.

Ausführung:

Die Probenlösung mit ca. 70–120 mg Antimon wird analysengenau in einen Titrierkolben einpipettiert und mit ca. 0,5 g Weinsäure versetzt. (Bei stark sauren Probelösungen verwendet man besser 0,7 g Seignettesalz.) Dann verdünnt man auf das übliche Titriervolumen und gibt spatelspitzenweise so lange Na-Hydrogencarbonat zu, bis keine CO_2 -Entwicklung mehr erfolgt. Nach Zusatz von weiteren ca. 500 mg Na-Hydrogencarbonat und von etwas Stärkelösung titriert man mit gestellter Iodlösung bis zur ersten bleibenden Blaufärbung. (Achtung, die Titrierlösung muss auch am Ende der Titration wegen der Gleichgewichtslage noch einen schwach alkalischen pH-Wert zeigen; es bilden sich Protonen!)

Berechnung:

Wie aus der obigen Reaktionsgleichung zu ersehen ist, steigt die Oxidationsstufe des Antimons bei der Titration von +3 auf +5. Es reagiert also 2-wertig!

1 mL der 0,1-molaren Iodlösung entspricht daher

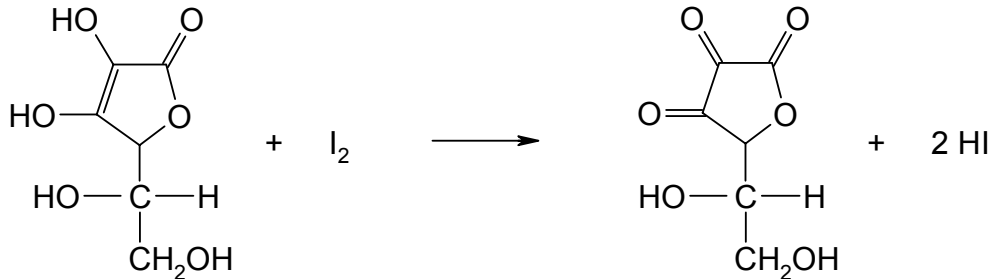
$$\begin{aligned} &1/20 \text{ mmol d.h. } 6,088 \text{ mg Antimon} \\ &16,697 \text{ mg Brechweinstein} \end{aligned}$$

Anmerkung: Liegt das Antimon in fünfwertiger Form vor, so muss es vorher reduziert werden. Man versetzt die Lösung dazu vor dem Verdünnen mit 10 mL verd. HCl, 500 mg KBr und 600 mg Na-Hydrogensulfit. Dann kocht man unter dem Abzug, bis das SO_2 -Gas vollständig vertrieben ist. Nach dem Abkühlen erfolgt die Bestimmung wie oben angegeben.

IODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON L(+)-ASCORBINSÄURE (Vitamin C)

Grundlagen:

Iod oxidiert Ascorbinsäure quantitativ zu Dehydroascorbinsäure. Die im Molekül vorhandene Endiol-Gruppe wird dabei zu einer α -Dicarbonyl-Gruppe dehydriert.



Wie aus dem Formelschema zu ersehen, reagiert die Ascorbinsäure bei der Oxidation 2-wertig.

Ausführung:

Die Probe, welche ca. 100–200 mg Ascorbinsäure enthält, wird in einen 250-mL-Erlenmeyerkolben einpipettiert, auf etwa 80 mL verdünnt und mit ca. 5 mL verd. Salzsäure angesäuert. Nach Zugabe von etwas Stärkelösung wird langsam mit gestellter 0,1-molarer Iodlösung titriert, bis die Lösung eine deutliche Blaufärbung behält.

Berechnung:

Wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist, reagiert Ascorbinsäure bei der iodometrischen Bestimmung 2-wertig.

1 mL der 0,1-molaren Iodlösung entspricht daher

$$1/20 \text{ mmol d.h. } 8,806 \text{ mg Ascorbinsäure}$$

Wissenswertes:

- Gelöste Ascorbinsäure wird sehr rasch von Luftsauerstoff oxidiert. Um das zu unterdrücken arbeitet man besser unter einer CO_2 -Atmosphäre. Dazu versetzt man die Titrierlösung mit weiteren 5 mL verd. Salzsäure und anschließend spatelspitzenweise mit ca. 800 mg NaHCO_3 . Günstig ist es, die Kolbenöffnung mit einer Al- oder Kunststoffolie abzudecken. Bei der Titration steckt man die Bürettenspitze durch ein kleines Loch in dieser Folie.
- Die als Indikator zugesetzte Stärke hat den Nachteil, dass sie die Reaktion zwischen Iod und der Ascorbinsäure verzögert. Die Titration wird dadurch "ziehend" und der Endpunkt etwas unsicher erkennbar. Verwendet man statt der Stärke etwas Variaminblau B-Verreibung als Redoxindikator, so wird der Umschlag scharf.
- Bei zahlreichen natürlichen Proben wie z.B. Fruchtsäften sind oft auch andere reduzierende Stoffe vorhanden, welche bei der iodometrischen Titration miterfasst werden. Die bei Süßmosten und Fruchtsäften gerne zugesetzte schwefelige Säure lässt sich evtl. durch Zugabe von etwas Formaldehyd als Hydroximethansulfonsäure binden und so unwirksam machen (siehe Dithionitbestimmung!). Formaldehyd reagiert im sauren Medium mit Iod nicht.
- Die Bestimmung kann auch gut als Rücktitration (also vorgelegte Iodlösung und Thiosulfattitration nach Probenlösungszugabe) ausgeführt werden!