

Prüfungsvorbereitung Komplexometrie und Redox titrationen

1. Manganometrische Titrationen

1.1 $V = 75$ mL einer H_2O_2 -Lösung werden auf 250 mL aufgefüllt. Ein 50 mL-Aliquot dieser Lösung verbraucht bis zum Umschlagpunkt 22,6 mL Kaliumpermanganat-Maßlösung ($c = 0,02$ mol/L, $t = 0,978$). (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Winter 1998/1999)

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung zwischen H_2O_2 und KMnO_4 .
- Berechnen Sie $\beta(\text{H}_2\text{O}_2)$ in der ursprünglichen Lösung.
- Wie viel KMnO_4 müssten in 750 mL der Maßlösung gelöst werden, um $t = 1,000$ zu erhalten? Volumeneffekte beim Lösen des Salzes werden vernachlässigt, d.h. das Volumen soll auch nach Stoffzugabe noch 750 mL betragen.

1.2 Eine Probe enthält Fe^{2+} und Fe^{3+} -Ionen, der Gesamtgehalt $\beta(\text{Fe})$ soll durch eine manganometrische Titration bestimmt werden. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Sommer 2008)

- Vor der eigentlichen Bestimmung wird die Probe mit einem Überschuss an Natriumsulfit versetzt und erhitzt. Anschließend wird mit Schwefelsäure angesäuert und ca. 10 Minuten die Lösung gesiedet. Erklären Sie weshalb diese Schritte notwendig sind. Geben Sie für jeden Arbeitsschritt eine passende Reaktionsgleichung an.
- Wie viel Milligramm Natriumoxalat müssen zur Titerstellung der Kaliumpermanganat-Maßlösung ($c_{\text{sol}} = 0,02$ mol/L) eingewogen werden, damit bis zum Äquivalenzpunkt 20,00 mL Maßlösung verbraucht werden?
- Tatsächlich wurden bis zum Äquivalenzpunkt 20,12 mL verbraucht. Berechnen Sie den Titer t der Maßlösung.
- Bei der manganometrischen Titration von 100 mL der Fe-haltigen Probelösung wurden 8,02 mL Maßlösung verbraucht. Berechnen Sie die Massenkonzentration $\beta(\text{Fe})$. Hinweis: Sind Sie bei Teilaufgabe c) zu keinem Ergebnis gekommen, so gehen Sie von $t = 1,0000$ aus.

1.3 Manganometrische Kalkbestimmung (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Sommer 2018)

- Manganometrische Titrationen werden in der Regel in saurer Umgebung durchgeführt. In zu schwach sauren, neutralen oder alkalischen Medien sind die Ergebnisse häufig nicht zu verwerten. Begründen Sie!
- Das Ansäuern darf allerdings nicht mit Salzsäure erfolgen. Begründen Sie!
- Zur Bestimmung des Kalkgehalts in einem Gestein soll die Probe in Säure aufgelöst und auf 200 mL verdünnt werden. In einem Aliquot von 25 mL soll dann das Calcium als Calciumoxalat gefällt werden. Nach Abtrennung und Waschen wird der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und mit KMnO_4 -Maßlösung ($c = 0,02$ mol/L).
 - Welche Masse an Gestein ist einzuwiegen, wenn der Kalkanteil ca. 95% beträgt und der Sollverbrauch bei der Titration bei 20 mL liegt?
 - Wiegt man 1,301 Gramm Gesteinprobe ein, so liegt der Verbrauch bei 17,0 mL. Berechnen Sie den Kalkgehalt im Gestein in $w(\text{CaCO}_3)$

2. Iodometrische Titrationen

2.1 Bei der quantitativen Bestimmung von Cu^{2+} und H_2S sollen jeweils eine Thiosulfat-Maßlösung zur Titration benutzt werden. Je nach Analyt (Cu^{2+} oder H_2S) wird darüber hinaus noch Kaliumiodid oder eine Iod-Maßlösung eingesetzt.

- Beschreiben Sie jeweils das Prinzip zur quantitativen Bestimmungen von H_2S und zur Bestimmung von Cu^{2+} . Geben Sie für die beiden Bestimmungen alle relevanten Reaktionsgleichungen an.
- 110,2 mg Kaliumiodat wurden mit verdünnter Schwefelsäure und einem Überschuss Kaliumiodidlösung versetzt. Bei der anschließenden Titration werden bis zum Äquivalenzpunkt 31,10 mL Thiosulfatlösung mit der Sollkonzentration $\tilde{c}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ verbraucht. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Entstehung von Iod an und berechnen Sie den Titer der Maßlösung. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2005/06).

2.2 Der Titer einer Natriumthiosulfat-Lösung kann mithilfe einer Iodlösung bestimmt werden. Die Iodlösung soll dabei aus Kaliumiodat und Kaliumiodid hergestellt werden. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2007)

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen zwischen der Natriumthiosulfat-Lösung und Iod und zur Herstellung der Iodlösung.
- Welchen Vorteil bietet die oben beschriebene Art der Herstellung der Iod-Maßlösung? Iod besitzt für sich nur einer sehr geringe Löslichkeit in Wasser. Wie wird die Löslichkeit auf das erforderliche Maß erhöht?
- Zur Bestimmung des Ascorbinsäuregehalts wurde 25 mL einer Probe mit Iod-Maßlösung mit $c(\frac{1}{2} I_2) = 0,1 \text{ mol/L}$ titriert ($t = 0,9879$). Bis zum Umschlagpunkt wurden 19,2 mL verbraucht. Berechnen Sie die Massenkonzentration an Ascorbinsäure. *Oxidation von Ascorbinsäure zur Dehydroascorbinsäure: $C_6H_8O_6 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2 H^+ + 2 e^-$*

2.3 Kaliumiodat kann in der Iodometrie als Urtitersubstanz eingesetzt werden. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Winter 1998/1999)

- Warum ist diese Substanz als Urtitersubstanz geeignet?
- Formulieren Sie die beiden Reaktionsgleichungen für die Titerstellung einer Natriumthiosulfat-Lösung.
- Welche Stoffmenge an Kaliumiodat entspricht 1 mmol Natriumthiosulfat?

2.4 Der Volumenanteil an Schwefelwasserstoffgas in Abgasen wird durch Titration bestimmt: Leitet man 500 mL Abgas bei 25°C und einem Druck von 200·kPa durch 25 mL einer Iodlösung ($c(I_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, $t = 0,9244$), so verbraucht der nach Reaktion noch vorhandene Iodüberschuss bei der anschließenden Rücktitration 11,2 mL Natriumthiosulfat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 1,0351$) bis zum Äquivalenzpunkt. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2009, Allgemeine und Analytische Chemie)

- Geben Sie die beiden relevanten Reaktionsgleichungen an.
- Berechnen Sie den Volumenanteil $\varphi(H_2S)$ von H_2S .

2.5 Iodometrische Bestimmung von Fe^{2+} : Eine Fe^{2+} -haltige Probe wird zwecks Bestimmung des Fe^{2+} -Gehalts gelöst. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL BaWü, Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2012)

- Die Fe^{2+} -haltige Lösung wird mit verdünnter H_2O_2 -Lsg. versetzt.
- Zur Vernichtung von überschüssigem H_2O_2 , wird die Lösung mehrere Minuten zum Kochen gebracht.
- Nach Abkühlen wird die Lösung mit einem Überschuss an Kaliumiodid versetzt und kurz stehen gelassen.
- Nach einer Wartezeit wird die Lösung mit Natriumthiosulfat-Maßlösung titriert.

- Formulieren Sie alle 4 Reaktionsgleichungen
- Weshalb kann Fe^{3+} nicht durch direkte Titration mit KI-Maßlösung bestimmt werden?
- Wie viel Fe^{2+} -Ionen sind für jedes bei der Titration verbrauchte Thiosulfat-Ion in der Probe vorhanden? (Stoffmengenverhältnis $n(Fe^{2+}):n(S_2O_3^{2-})$).
- Eine Einwaage von 2,800 Gramm der Probe werden auf 100 mL gelöst. Daraus werden 25 mL entnommen und mit H_2O_2 behandelt. Nach Zugabe eines Überschusses KI wird bei der anschließenden Titration 18,3 mL Thiosulfat-Maßlösung ($c_{\text{soil}} = 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 1,090$) verbraucht. Berechnen Sie den Massenanteil $w(Fe^{2+})$ in der Probe.

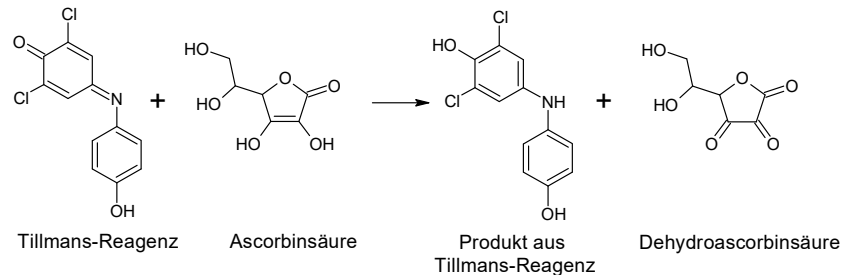
2.6 Iodzahl: Die Iodzahl ist ein Maß für den ungesättigten Charakter von Fetten und Fettsäuren. Sie gibt an, wie viel Gramm Iod eine Portion von 100 g Fett oder Fettsäure unter Aufbruch der C=C-Doppelbindungen addieren könnten. Je höher die Iodzahl, desto mehr C=C-Doppelbindungen sind vorhanden. Zur Bestimmung wird allerdings nicht Iod (I_2) selbst, sondern andere iodhaltige Reagenzien benutzt, z.B. Iodchlorid (ICl). Der Grund ist, dass I_2 zu wenig reaktiv ist, und nicht an C=C-Doppelbindungen von Kohlenwasserstoffketten addiert. Dies ist aber für die Rechnung nicht weiter relevant. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL BaWü, Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2012)

- Geben Sie die Reaktionsgleichung zwischen Iod (I_2) und Linolsäure (systematischer Name: (Z,Z)-9,12-Octadecadiensäure oder (cis,cis)-Octadeca-9,12-diensäure) in Skelettformeln an und benennen Sie das Reaktionsprodukt.
- Zur Bestimmung der Iodzahl, wird die Probe mit einem Überschuss an Iodchlorid (ICl) versetzt. Pro Doppelbindung wird 1 ICl-Molekül verbraucht. Der nicht verbrauchte Überschuss an ICl wird mit Thiosulfat zurück titriert. Geben Sie die Teilgleichungen der Reduktion und der Oxidation sowie die Redox Titration für die Rücktitration an. Hinweis: Iodchlorid (ICl) reagiert gleichartig wie I_2 . Es wird zu I^- und Cl^- reduziert.

- c) Zur Bestimmung des Titors der Thiosulfatmaßlösung lässt man die passende Masse Kaliumiodat (KIO_3) mit einem Überschuss an KI reagieren. Nun wird die Thiosulfatmaßlösung bis zum Umschlagspunkt zugegeben. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktion zwischen KI und KIO_3 an und berechnen Sie anschließend welche Masse KIO_3 eingewogen werden muss, wenn der Sollverbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung (0,1 M) 25 mL betragen soll.
- d) Zur Bestimmung der Iodzahl werden 0,3008 g Fett in einem Lösungsmittel gelöst und mit 20 mL Iodchloridlösung ($c_{\text{sol}} = 0,05 \text{ mol/L}$, $t = 0,9542$) versetzt. Nach einer Wartezeit von 30 Minuten wird die Lösung mit Thiosulfatmaßlösung ($c_{\text{sol}} = 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 1,1009$) titriert. Der Farbumschlag erfolgt bei 17,4 mL Maßlösung. Berechnen Sie den Iodzahl des Fettes, also wie viel g I_2 100 g des Fettes addieren könnten.

3. Sonstige Redox titrationen

3.1. Die quantitative Bestimmung von Ascorbinsäure (Vitamin C) kann durch Zutropfen einer Maßlösung von Tillmans-Reagenz erfolgen. Dabei kommt es zu folgender Reaktion (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2011):



- a) Begründen Sie, warum dieses volumetrische Verfahren eine Redox-Titration ist.
- b) Tillmans-Reagenz und das daraus entstehende Produkt unterscheiden sich in ihren Farben. Eine der beiden Verbindungen ist rötlich, die andere farblos. Ordnen Sie beiden Verbindungen den passenden Farbeindruck zu und begründen Sie dies. Erklären Sie auch, wie sich die Farbe am Äquivalenzpunkt ändert.
- c) Tillmans-Reagenz wird in Form des kristallwasserhaltiges Natriumsalz-Dihydrat eingewogen, das eine molare Masse von 326,108 g/mol besitzt. Welche Masse muss eingewogen werden um 250 mL Maßlösung mit $c(\text{Tillmans-Reagenz}) = 2 \text{ mmol/L}$ zu erhalten?
- d) Die Bestimmung des Titors der Maßlösung (Tillmans-Reagenz, $c_{\text{sol}} = 2 \text{ mmol/L}$) erfolgt mit Ascorbinsäure ($M = 176,124 \text{ g/mol}$) als Ursubstanz. Hierzu wurden 5 mL einer Ascorbinsäurelösung mit $\beta(\text{Ascorbinsäure}) = 1 \text{ g/L}$ vorgelegt und mit der Maßlösung titriert. Der Verbrauch lag bei 14,1 mL Maßlösung bis zum Äquivalenzpunkt. Berechnen Sie den Titer t .
- e) Zur Bestimmung des Vitamin-C-Gehalts wurden 1,015 g eines Präparats in Wasser gelöst und auf 500 mL Gesamtvolumen aufgefüllt. 25 mL dieser Lösung wurden auf 100 mL verdünnt. Titriert man 25 mL dieser zweiten Verdünnungsstufe, so liegt der Verbrauch an Maßlösung bis zum Äquivalenzpunkt bei 22,1 mL. Berechnen Sie den Massenanteil an Vitamin C (Ascorbinsäure) im Präparat. Hinweis: Konnten Sie bei d) keinen realistischen Titer t berechnen, so gehen Sie von $t = 1,0000$ aus.

4. Komplexometrie

4.1 Zu einer SO_4^{2-} -haltigen Probe wird ein Überschuss an BaCl_2 -Maßlösung gegeben. Nach Entfernung des sich darauf bildenden weißen Niederschlags wird der Ba^{2+} -Gehalt des Überstandes mit EDTA-Maßlösung und Eriochromschwarz-T als Indikator titrimetrisch bestimmt. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2007/08).

- a) Erklären Sie, wie der Farbumschlag des Indikators zustande kommt.
- b) Warum muss BaSO_4 vor Titration mit EDTA abfiltriert werden?
- c) Zu 100 mL Probelösung werden 25 mL BaCl_2 -Maßlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 0,9952$) gegeben. Bis zum Farbumschlag des Indikators werden anschließend 8,65 mL EDTA-Maßlösung ($c = 0,100 \text{ mol/L}$) verbraucht. Berechnen Sie $\beta(\text{SO}_4^{2-})$
- d) Zur Besseren Erkennung des Farbumschlags wird vor der Titration mit EDTA zur Lösung eine Spatelspitze Mg-EDTA-Komplex zugegeben. Erklären Sie die Wirkung für die Endpunktserkennung

4.2. Zur Bestimmung des Fluoridgehaltes in einer Natriumfluorid-haltigen Probe werden 200,0 mg Probesubstanz gelöst und 50 mL Calciumchlorid-Maßlösung ($c = 0,05 \text{ mol/L}$, $t = 0,9846$) zugegeben. Dabei fällt CaF_2 aus, wobei der Überschuss an Ca^{2+} aus dem CaCl_2 in Lösung bleibt. Bei der anschließenden Titration mit EDTA-Maßlösung werden 22,15 mL $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ($c = 0,05 \text{ mol/L}$, $t = 0,9895$) bis zum Umschlagpunkt benötigt. Berechnen Sie den Fluorid-Massenanteil ($w(\text{F}^-)$) in der Probe. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL-Abschlussprüfung, Sommer 2002).

4.3. Die temporäre Härte und die Gesamtwasserhärte einer Probe sollen titrimetrisch ermittelt werden. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL-Abschlussprüfung Teil2, Winter 2011/2012).

- a) Zur Bestimmung der temporären Härte wurden 100 mL der Wasserprobe mit Salzsäuremaßlösung ($c_{\text{sol}} = 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 0,991$) gegen Methylorange als Indikator titriert. Der Verbrauch lag bis zum Umschlagpunkt bei 6,4 mL Salzsäure.

Berechnen Sie Konzentration an HCO_3^- in der Probe in mmol/L und geben Sie an, wie groß die dazugehörige (äquivalente) Stoffmengenkonzentration an Erdalkalimetallionen ist. Hinweis: Man geht also davon aus, dass für die Hydrogencarbonat-Konzentration die äquivalente Konzentration an Erdalkalimetallionen als Gegenionen vorhanden ist.

- b) Zur Bestimmung der Gesamthärte wurden 50 mL der Wasserprobe auf 100 mL verdünnt. 20 mL der Verdünnung wurden mit 0,01-M-EDTA-Maßlösung ($t \approx 0,983$) titriert. Der Verbrauch an EDTA lag bei 18,1 mL. Benennen Sie den Indikator, der bei dieser Bestimmung benutzt wird und erklären Sie kurz, weshalb in einer gepufferten Lösung gearbeitet werden muss. Bestimmen Sie anschließend die Gesamtkonzentration an Erdalkalimetallionen in mmol/L.

4.4 Aus 708 mg einer Kupfer/Zink-Legierung (Messing) wurde nach Auflösen der Kupferanteil abgetrennt und die Lösung anschließend auf 1000 mL aufgefüllt. 100 mL verbrauchen bei der anschließenden komplexometrischen Titration bis zum Äquivalenzpunkt 30,0 mL EDTA-Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/L}$, $t = 0,995$). (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL-Abschlussprüfung Teil2, Winter 2018).

- a) Geben Sie die Reaktionsgleichung für das Lösen von Kupfer in konz. Salpetersäure an.
- b) Berechnen Sie den Massenanteil $w(\text{Zn})$ in der Legierung.
- c) Erläutern Sie die Bindung zwischen dem Zn und EDTA und benennen Sie dabei die koordinierend wirkenden Atome (Elementnamen)
- d) EDTA gehört zu den Stoffen, die mittlerweile in jedem Gewässer nachweisbar sind. Flüsse in Deutschland enthalten typischerweise 10 – 100 $\mu\text{g/L}$ EDTA. Welches problematische Umweltverhalten besitzt EDTA beim Durchsickern durch belastete (z.B. Deponien) und unbelastete Böden?

Lösungen - wie immer ohne Gewähr!

- Die meisten Antworten sind ausführlicher als bei einer Prüfung erwartet, um den Lerneffekt zu maximieren.
- Wenn Sie von diesen Musterlösungen profitieren, dann geben Sie etwas zurück, indem Sie mich auf Rechenfehler, Verständnisschwierigkeiten o.ä. aufmerksam machen. Letztendlich profitieren auch andere Schüler davon, wenn die Musterlösungen weitgehend fehlerfrei und verständlich sind.

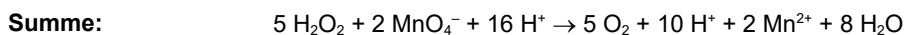
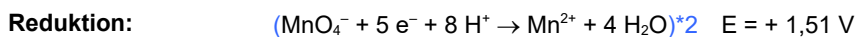
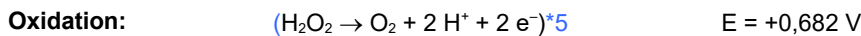
1.1

a)

Im Regelfall wird die Manganometrie im Säuren durchgeführt. Dort wird Mn(+VII) in Form von MnO_4^- zu Mn^{2+} reduziert. In seltenen Fällen führt man die Manganometrie im neutralen oder alkalischen Bereich durch. In diesen Sonderfällen findet eine Reduktion nur bis zu n(+IV) in Form von Braunstein (MnO_2) statt.

In jedem Fall handelt es sich bei der Manganometrie um eine **Oxidimetrie**, d.h. der Analyt wird *oxidativ* umgesetzt, und sein Gehalt durch den Verbrauch an Maßlösung quantitativ bestimmt.

Ein Blick auf die Standardpotenziale (vgl. *Tabelle unten*) zeigt, dass das Reduktionspotenzial über dem Oxidationspotenzial liegt. Daraus lässt sich herleiten, dass diese Redoxreaktion ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_4^- \rightarrow \dots$) freiwillig abläuft.



Faktoren zum
Ausgleich der e⁻-
Bilanz

Zum Aufstellen von
Redoxreaktionen
existiert ein
Übungsblatt!

b)

Berechnung der zugegebenen Stoffmenge $n(\text{MnO}_4^-)$

$$n(\text{MnO}_4^-) = \tilde{c} \cdot t \cdot V(\text{Lsg.}) \Rightarrow n(\text{MnO}_4^-) = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,978 \cdot 0,0226 \text{ L} = 0,000442056 \text{ mol}$$

Berechnung der Stoffmenge $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ (mithilfe des Koeffizientenerhältnisses 2:5)

Dreisatz: $2 \hat{=} 0,000442056 \text{ mol}$
 $5 \hat{=} x \text{ mol}$ $\Rightarrow x = 0,00110514 \text{ mol} = n(\text{H}_2\text{O}_2)$

Berücksichtigung der Aliquotierung

$$n_{\text{gesamt}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{250 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \cdot 0,00110514 \text{ mol} = 0,0055257 \text{ mol}$$

Umrechnung in die Masse $m(\text{H}_2\text{O}_2)$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot n(\text{H}_2\text{O}_2) \Rightarrow m(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,0146 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,0055257 \text{ mol} = 0,1879544752 \text{ g}$$

Berechnung der Massenkonzentration

$$\beta(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{V(\text{Lsg.})} = \frac{0,1879544752 \text{ g}}{0,075 \text{ L}} \approx 2,51 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

c)

Zur Berechnung kann mithilfe von t und der Soll-Konzentration zuerst die Ist-Konzentration ausgerechnet werden. Anschließend kann mit der Mischungsgleichung die benötigte Stoffmenge ausgerechnet werden.

$$c_{ist}(KMnO_4) = c_{soll}(KMnO_4) \cdot t \quad \bullet \quad c_{ist}(KMnO_4) = 0,02 \frac{mol}{L} \cdot 0,978 = 0,01956 \frac{mol}{L}$$

allgemeine Mischungsgleichung: $c_{ist}V_{ist} + c_2V_2 = c_{soll}V_{soll}$

mit $c_2 \cdot V_2 = n_2$ und $V_{soll} = V_{ist}$ folgt: $c_{ist}V_{ist} + n_2 = c_{soll}V_{ist} \quad \bullet \quad n_2 = c_{soll}V_{ist} - c_{ist}V_{ist}$ einsetzen

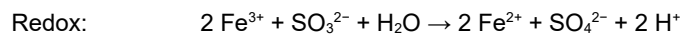
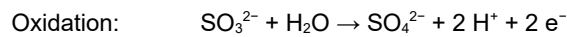
$$n_2 = 0,02 \frac{mol}{L} \cdot 0,75L - 0,01956 \frac{mol}{L} \cdot 0,75L = 0,00033mol$$

Umrechnung in eine Masse

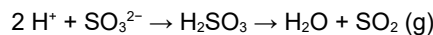
$$m(KMnO_4) = M(KMnO_4) \cdot n(KMnO_4) = 158,034 \frac{g}{mol} \cdot 0,00033mol \approx 0,0522g$$

1.2.

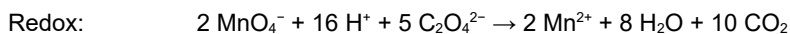
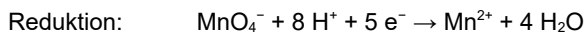
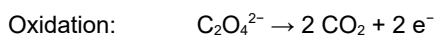
a) Sulfite sind typische Reduktionsmittel im Labor. Natriumsulfit reduziert Fe^{3+} zu Fe^{2+} , so dass nach der Behandlung mit diesem Reagenz nur noch Fe^{2+} vorliegt (nur in dieser Form ist es direkt manganometrisch bestimmbar – da es so durch MnO_4^- -Maßlösung aufoxidiert werden kann):



Das Sieden mit einer Säure dient dazu, noch vorhandenes Sulfit als gasförmiges SO_2 auszutreiben:



b)



Es wird die 2,5-fache Stoffmenge an Oxalat-Ionen (bzw. an Natriumoxalat) benötigt, wie Permanganat (bzw. Kaliumpermanganat) verbraucht werden sollen.

Sollverbrauch an Permanganat: $n(MnO_4^-) = c(MnO_4^-) \cdot V(Lsg) = 0,02 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} \approx 0,0004 \text{ mol}$

Benötigte Stoffmenge an Natriumoxalat: $n(Na_2C_2O_4) = 2,5 \cdot 0,0004 \text{ mol} \approx 0,001 \text{ mol}$ (aus Koeffizientenverhältnis)

Umrechnung in die Masse $m(Na_2C_2O_4)$: $m(Na_2C_2O_4) = n(Na_2C_2O_4) \cdot M(Na_2C_2O_4) = 0,001 \text{ mol} \cdot 133,999 \text{ g/mol} \approx 0,1340 \text{ g}$

c) Es wurde mehr Maßlösung verbraucht als erwartet, d.h. die Maßlösung war dünner als angenommen. t muss also kleiner als 1 sein. $t = 20 \text{ mL} / 20,12 \text{ mL} \approx 0,9940$

d) **Redoxreaktion:** $5 Fe^{2+} + MnO_4^- + 8 H^+ \rightarrow 5 Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4 H_2O$

Zugegebene Stoffmenge an Permanganat bis zum ÄP:

$$n(MnO_4^-) \approx c_{soll}(MnO_4^-) \cdot t \cdot V(Lsg) = 0,02 \text{ mol/L} \cdot 0,9940 \cdot 0,00802 \text{ L} \approx 1,5944 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Über das Koeffizientenverhältnis lässt sich auf die Fe^{2+} -Stoffmenge schließen:

Es muss die fünffache Stoffmenge an Eisen vorgelegen haben: $n(Fe^{2+}) = 5 \cdot 1,5944 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \approx 7,97188 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Umrechnung in $m(\text{Fe}^{2+})$:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \approx 7,97188 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 55,845 \text{ g/mol} \approx 0,04452 \text{ g}$$

Berechnung der Massenkonzentration

$$\beta(\text{Fe}^{2+}) = m(\text{Fe}^{2+}) / V(\text{Lsg}) \approx 0,04452 \text{ g} / 0,1 \text{ L} \approx \mathbf{0,445 \text{ g/L}}$$

Die Gesamtkonzentration an Fe lag bei 0,445 g/L.

2.1

Die hier vorgestellten **iodometrische Verfahren** beruhen auf die Bestimmung von I_2 mit Thiosulfationen. Der Endpunkt der Titration ist durch die vollständige Entfärbung der stärkehaltigen tiefblauen Lösung zu erkennen. Die Färbung kommt durch die **Einschlussverbindung** von Iod (bzw. Pentaiodidionen $2\text{I}_2 \cdot \text{I}^- = \text{I}_5^-$) in die schraubige (helicäre) Amylose zustande:

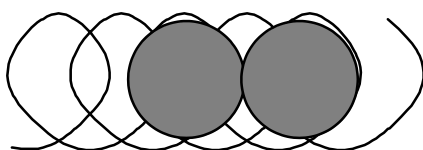
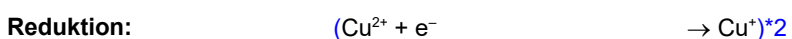


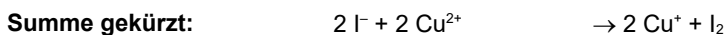
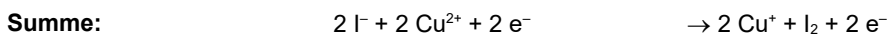
Abb. 1: I_2 -Moleküle können sich in die schraubigen Stärkestrukturen einlagern und führen so zur blau-violett-Färbung (**Iodstärkereaktion**).

Prinzip der Cu^{2+} -Bestimmung

Die Cu^{2+} -haltige Lösung wird mit einem Überschuss an Iodid-Maßlösung versetzt. In einer Redoxreaktion entsteht quantitativ I_2 . Je mehr Cu^{2+} vorhanden ist, desto mehr I_2 bildet sich. Reaktionsgleichung:



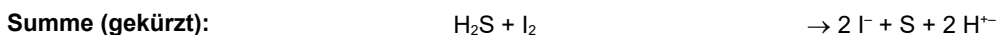
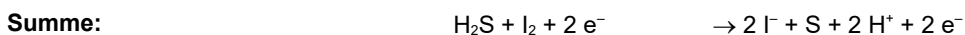
Faktor 2, zum Ausgleich der e^- -Bilanz



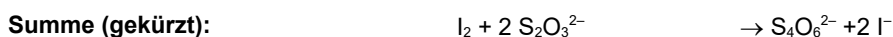
Zum Aufstellen von Redoxreaktionen existiert ein Übungsblatt!

Bestimmung von H_2S

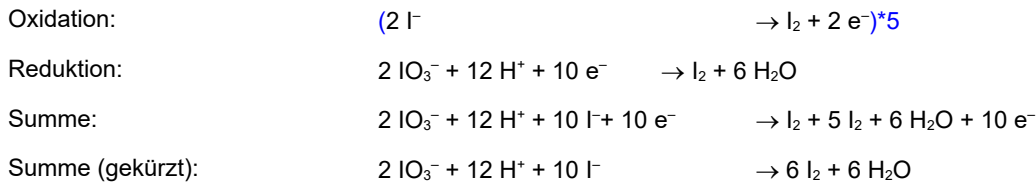
Bei der Iodometrie reduzierender Stoffe setzt man eine Iod-Maßlösung (zur besseren Löslichkeit auch *iodidhaltige Iodlösung*) ein. Gibt man die Maßlösung zu einer Probe mit H_2S , so wird das I_2 zu I^- reduziert. Je mehr I_2 in Lösung nach Reaktion noch vorhanden ist, desto weniger H_2S (bzw. S^{2-}) lag in der Probe vor. Die Restkonzentration von I_2 (wegen der Anwesenheit von Iodidionen als eigentlich als Triiodidionen vorliegend $\text{I}_2 \cdot \text{I}^- = \text{I}_3^-$) wird durch Titration mit Thiosulfatlösung bestimmt. Es handelt sich also um eine **Rücktitration**. Reaktionsgleichung:



Die I_2 -Konzentration wird mit Thiosulfatlösung quantitativ bestimmt. Neben I^- entsteht dabei das Tetrathionit $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. (vgl. auch *Tabellenbuch zur Iodometrie*). Reaktionsgleichung:

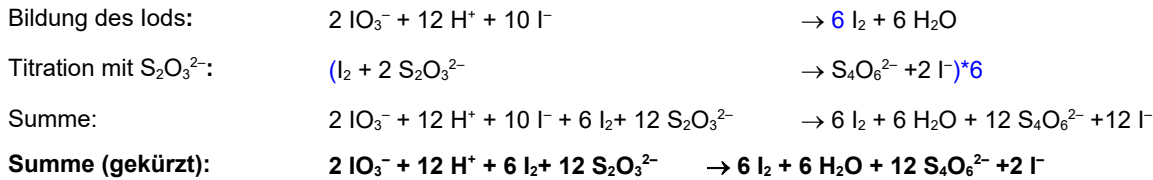


b) Die Ursubstanz KIO_3 bildet mit I^- quantitativ I_2 . Der I_2 -Gehalt der Lösung lässt sich also exakt einstellen. Es wird mit einem Überschuss an Iodidionen gearbeitet, so dass der Gehalt an I_2 nur von der eingesetzten KIO_3 -Masse abhängt.



* 5: Damit e⁻-Bilanz ausgeglichen

Aufstellen der Gesamtgleichung der I₂-Bildung und der anschließenden Titration



Berechnung des Titers

1. Berechnung der vorgelegten Stoffmenge KIO₃

$$110,2 \text{ mg KIO}_3 \cdot \frac{1}{321,03} \text{ mol KIO}_3 = 0,0003433 \text{ mol KIO}_3 \Rightarrow 0,001373 \text{ mol IO}_3^- \text{-Ionen.}$$

2. Berechnung der am Äquivalenzpunkt verbrauchten Stoffmenge Thiosulfat:

Aus dem Koeffizientenverhältnis folgt, dass bei der Titration 6 mal so viel Thiosulfat verbraucht werden, wie IO₃⁻-Ionen vorgelegt wurden. $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 6 \cdot 0,0003433 \text{ mol} = 0,00206 \text{ mol}$.

3. Berechnung der tatsächlichen Konzentration der Maßlösung

Diese Stoffmenge Thiosulfat befand sich in 31,10 mL Thiosulfatlösung. Berechnung der tatsächlichen Thiosulfatkonzentration:

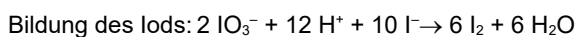
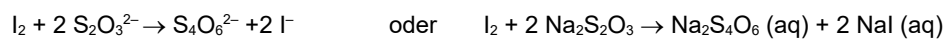
$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{V(\text{Lsg})} \Rightarrow c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{0,00206 \text{ mol}}{0,03110 \text{ L}} = 0,06624 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

4. Berechnung des Titers

$$t = \frac{c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{\tilde{c}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} \Rightarrow t = \frac{0,06624 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 0,6624$$

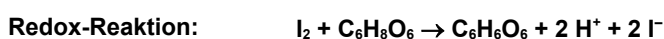
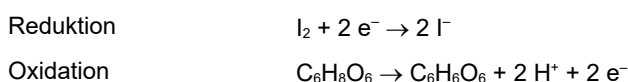
2.2

a) Für die Herleitung der Reaktionsgleichungen siehe Lösung zu Aufgabe Nr. 2.1



b) Iod ist ein Feststoff mit hohem Dampfdruck und kann somit nur schwer präzise eingewogen werden. Kaliumiodat hingegen ist eine Ursubstanz und gut einzuwiegen. Durch die Einwaage der exakt benötigten Masse an KIO₃ (und eines Überschuss an KI), lässt sich so exakt die gewünschte Iodkonzentration einstellen. Der Überschuss an KI bringt noch einen weiteren Vorteil mit sich. Molekulares Iod löst sich nur schlecht in Wasser, ist aber noch I⁻ in der Lösung anwesend, so kann durch die Bildung von Triiodid die gelöste Iodkonzentration auf das erforderliche Maß erhöht werden: $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_3^-$. Das Iod behält seine chemische Funktion bei, nur die Standardpotenziale $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$ und $\text{I}_2/2\text{I}^-$ unterscheiden sich leicht, was aber bei der Iodometrie unerheblich ist.

c)



$$\tilde{c}(\text{I}_2) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow c(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot \tilde{c}(\text{I}_2) \cdot t \approx 0,04940 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$n(I_2) = c(I_2) \cdot V(Lsg.) \approx 0,00094838 \text{ mol}$$

aus Koeffizientenverhältnis folgt: $n(C_6H_8O_6) = n(I_2) = 0,00094838 \text{ mol}$

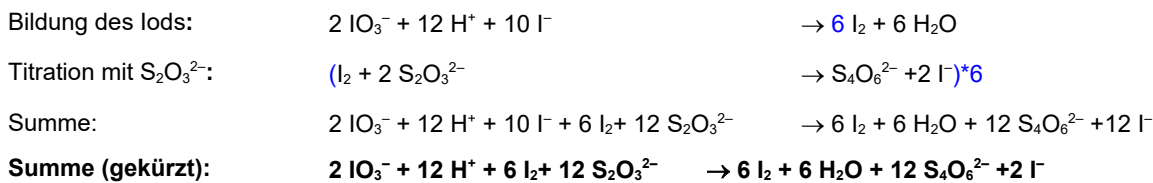
$$\beta(C_6H_8O_6) = \frac{n(C_6H_8O_6) \cdot M(C_6H_8O_6)}{V(Lsg.)} = \frac{0,0009484 \text{ mol} \cdot 176,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,025 \text{ L}} \approx 6,68 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Nr. 2.3.

a) KIO_3 reagiert mit KI quantitativ zu I_2 , so dass diese beiden Stoffe zur Herstellung einer Iod-Maßlösung benötigt werden. Man setzt die stöchiometrisch erforderliche Masse KIO_3 mit einem Überschuss an KI um. Durch die Anwesenheit von überschüssigem I^- löst sich das entstehende I_2 auch besser. KIO_3 erfüllt auch die üblichen Kriterien einer Ursubstanz, z.B. gute Wägbarkeit, chemisch Stabilität, nicht hygroskopisch etc. Das I_2 selbst könnte wegen des hohen Dampfdrucks der Verbindung nicht gut eingewogen werden, so dass es kaum zur Herstellung von Iod-Maßlösungen eingesetzt wird.

b) Die Reaktionsgleichungen finden sich bei Aufgabe 2.1.

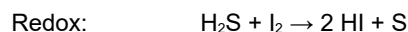
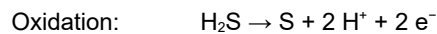
c) Zuerst wird aus IO_3^- und I^- das Iod gebildet. Dieses wird anschließend mit Thiosulfat titriert. Die Zusammenfassung beider Reaktionen in einer Reaktionsgleichung erhält man, indem man die Summe bildet:



Aus dem Koeffizientenverhältnis (2:12 bzw. 1:6) ist ersichtlich, dass 1 mmol Thiosulfat $1/6 \text{ mmol} = 0,16667 \text{ mmol } IO_3^-$ entspricht.

Nr. 2.4.

a) Reaktion von H_2S mit I_2 .



Reaktion von I_2 mit Thiosulfat (Für die Herleitung der Reaktionsgleichungen siehe Lösung zu Aufgabe Nr. 2.1)



Beschreibung des Lösungsweges:

- 1) Zuerst wird die verbrauchte Stoffmenge $n(\text{Thiosulfat})$ bis zum Äquivalenzpunkt bestimmt.
- 2) Aus dem Koeffizientenverhältnis der entsprechenden Reaktionsgleichung kann man dann berechnen, wie groß $n_{\text{Rest}}(I_2)$ war.
- 3) Die zu Beginn vorhandene Stoffmenge $n_0(I_2)$ lässt sich direkt aus den Zahlenangaben in der Aufgabe berechnen.
- 4) Der I_2 -Verbrauch bei der Reaktion zwischen H_2S und I_2 ergibt sich als Differenz $n_0(I_2) - n_{\text{Rest}}(I_2)$.
- 5) Aus dem Koeffizientenverhältnis der Reaktionsgleichung lässt sich dann Stoffmenge $n(H_2S)$ berechnen.
- 6) Mit der allgemeinen Gasgleichung ($pV = nRT$) lässt sich daraus $V(H_2S)$ berechnen und damit der Volumenanteil $\phi(H_2S)$ berechnen.

Zu 1:

$$n(S_2O_3^{2-}) = c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(Lsg.) = c_{\text{sol}}(S_2O_3^{2-}) \cdot t \cdot V(Lsg.) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1,0351 \cdot 0,0112 \text{ L} \approx 0,001159 \text{ mol}$$

Zu 2:

Aus dem Koeffizientenverhältnis der Reaktionsgleichung ($I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2 I^-$) erkennt man, dass 2 Teilchen Thiosulfat mit 1 Teilchen I_2 reagieren. $\Rightarrow n(I_2) = 0,5 \cdot n(S_2O_3^{2-}) \approx 0,0005797 \text{ mol}$

Zu 3:

$$n_0(I_2) = c(I_2) \cdot V(Lsg) = c_{\text{soll}}(I_2) \cdot t \cdot V(Lsg) = 0,5 \frac{\text{mol}}{L} \cdot 0,9244 \cdot 0,025L \approx 0,011555 \text{ mol}$$

Zu 4:

$$n(I_2) = n_0(I_2) - n_{\text{Rest}}(I_2) = 0,011555 \text{ mol} - 0,0005797 \text{ mol} \approx 0,0109753 \text{ mol}$$

Zu 5:

Wegen dem 1:1-Koeffizientenverhältnis folgt: $n(H_2S) = n(I_2) = 0,0109753 \text{ mol}$

Zu 6:

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,0109753 \text{ mol} \cdot 8,315 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}}{200 \cdot 10^3 \text{ Pa}} = 0,000136 \text{ m}^3 \approx 136 \text{ mL}$$

$$\varphi(H_2S) = \frac{V(H_2S)}{V(\text{Abgas})} = \frac{136 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} = 0,272 \quad (\approx 27,2\%)$$

2.5.

a)

- Gleichung 1: $2 Fe^{2+} + 2 H^+ + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + 2 H_2O$
- Gleichung 2: $2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$
- Gleichung 3: $2 I^- + 2 Fe^{3+} \rightarrow 2 Fe^{2+} + I_2$
- Gleichung 4: $2 S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2 HI$

b) Die Reaktion zwischen Fe^{3+} und KI benötigt einige Zeit und läuft nicht schlagartig ab. Das sofortige Ablaufen ist aber Voraussetzung, für eine direkt Titration. Nur so kann man am Äquivalenzpunkt den Umschlag unmittelbar nach Zugabe des letzten benötigten Tropfens auch sehen. Bei diese Titration müsste man nach jedem Tropfen eine Wartezeit einlegen, um dem System Zeit zum Reagieren und zum Umschlagen des Indikators zu geben. \Rightarrow Nicht praktikabel.

Schon mit dem ersten Tropfen KI-Zugabe kommt es zur I_2 -Bildung und zur Blaufärbung. Die Blaufärbung intensiviert sich mit jedem Tropfen KI-Zugabe bis zum Umschlagpunkt. Ab dem erste Tropfen Überschuss intensiviert sich die Farbe nicht mehr. Dies kann man aber nicht optisch verfolgen. Es kommt also nicht zu einem optisch erkennbaren Umschlagpunkt.

c) Pro verbrauchtem Thiosulfation ($S_2O_3^{2-}$) waren 0,5 I_2 vorhanden (Koeffizientenverhältnis der Gleichung 4, *siehe oben*). Pro gebildetem I_2 waren 2 Fe^{3+} -Ionen vorhanden (Koeffizientenverhältnis der Gleichung 3, *siehe oben*) \Rightarrow Pro verbrauchtem Thiosulfat-Ion war also auch 1 Fe^{3+} (und damit auch 1 Fe^{2+}) vorhanden. \Rightarrow

$$n(Fe^{2+}) : n(S_2O_3^{2-}) = 1:1 = 1. \Rightarrow n(Fe^{2+}) = n(S_2O_3^{2-})$$

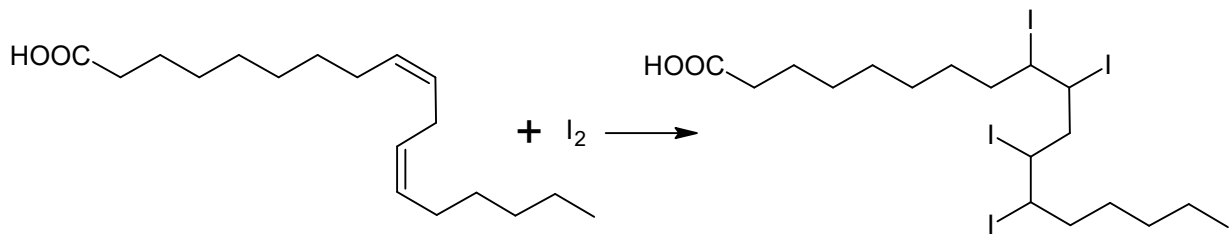
$$d) n(Fe^{2+}) = n(S_2O_3^{2-}) = c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-}\text{-Lsg.}) \cdot t = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,0183 \text{ L} \cdot 1,090 \approx 0,0019947 \text{ mol}$$

$$m_{\text{gesamt}}(Fe) = n(Fe^{2+}) \cdot f_{\text{aliquot}} \cdot M(Fe) = 0,0019947 \text{ mol} \cdot 4 \cdot 55,845 \text{ g/mol} \approx 0,44558 \text{ g}$$

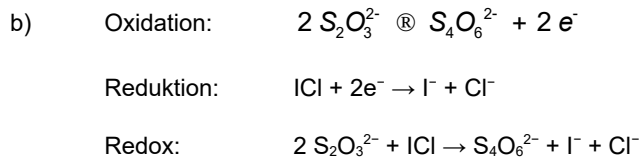
$$w(Fe) = m(Fe) : m_{\text{gesamt}} = 0,44558 \text{ g} : 2,800 \text{ g} \approx 0,159 \quad (15,9\%).$$

2.6

a)



9,10,12,13-Tetraiod-octadecansäure



c) KI und KIO_3 reagieren in einer Komproportionierung zu I_2 : $5 \text{KI} + \text{KIO}_3 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{K}^+$

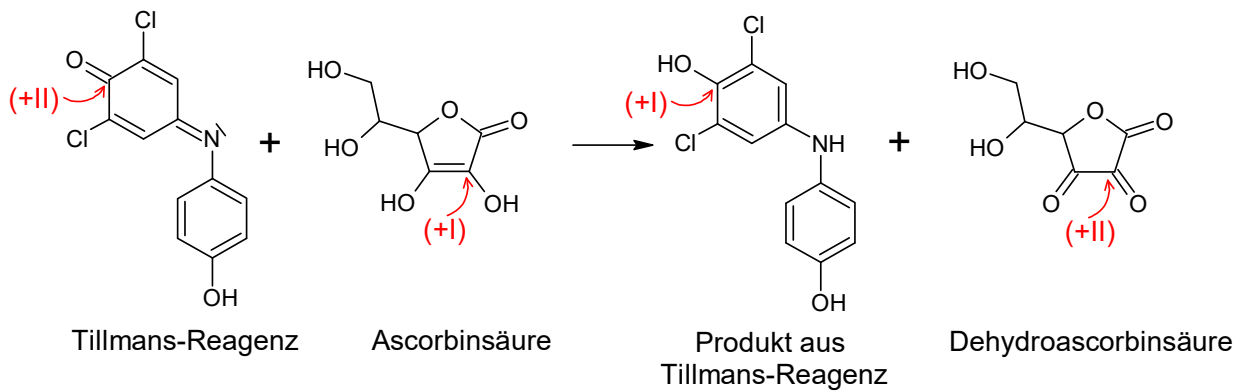
- Sollverbrauch: $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c \cdot V \approx 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L} \approx 0,0025 \text{ mol}$
- Damit diese Stoffmenge $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ verbraucht wird, muss die halbe Stoffmenge an I_2 vorliegen (wegen Koeffizientenverhältnis in $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$): $\Rightarrow n(\text{I}_2) \approx 0,00125 \text{ mol}$
- Damit diese Stoffmenge I_2 in der Komproportionierungsreaktion entsteht, muss ein Drittel der Stoffmenge als KIO_3 vorgelegt werden (wegen Koeffizientenverhältnis in $5 \text{KI} + \text{KIO}_3 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{K}^+$)
- $n(\text{KIO}_3) \approx 0,000416667 \text{ mol}$.
- Das sind dann $m(\text{KIO}_3) \approx n(\text{KIO}_3) \cdot M(\text{KIO}_3) \approx 0,000416667 \cdot 214,001 \text{ g/mol} \approx 0,0892 \text{ g}$ (89,2 mg).

e)

- Anfangsmenge an ICl : $n_0(\text{ICl}) \approx c(\text{ICl}) \cdot V(\text{Lsg.}) \cdot t \approx 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} \cdot 0,9542 \approx 0,0009542 \text{ mol}$
- Die Restmenge an ICl , wurde durch die Titration bestimmt: $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{Lsg.}) \cdot t \approx 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,0114 \text{ L} \cdot 1,1009 \approx 0,001255026 \text{ mol}$
- Wegen des Koeffizientenverhältnis in der Reaktionsgleichung $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{ICl} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{I}^- + \text{Cl}^-$ kann man schließen, das die halbe Stoffmenge an ICl vorlag. $n_{\text{Rest}}(\text{ICl}) \approx 0,001255026 \text{ mol} : 2 \approx 0,000627513 \text{ mol}$
- Verbrauchte Stoffmenge ICl : $n(\text{ICl}) = n_0(\text{ICl}) - n_{\text{Rest}}(\text{ICl}) \approx 0,0009542 \text{ mol} - 0,000627513 \text{ mol} \approx 0,000326687 \text{ mol}$
- Es können also $0,000326687 \text{ mol}$ ICl oder $0,000326687 \text{ mol}$ I_2 addiert werden. Das sind $m(\text{I}_2) = n(\text{I}_2) \cdot M(\text{I}_2) \approx 0,000326687 \text{ mol} \cdot 253,8090 \text{ g/mol} \approx 0,082916 \text{ g}$ I_2
- **Hochrechnung auf 100 g Fett (wegen Iodzahldefinition – siehe einleitenden Text der Aufgabe):** Wenn $0,3008 \text{ g}$ Fett $0,082916 \text{ g}$ I_2 addieren, dann addieren 100 g Fett $27,56 \text{ g}$ I_2 . Die Iodzahl beträgt also $27,56 \text{ g}$.

3.1.

a) Die Oxidationszahlen von einigen der Atomen ändern sich, so dass es sich um eine Redox-Reaktion handelt muss. Beispiel:



b) Tillmans-Reagenz hat ein durchgehendes π -Elektronensystem, das sich über beide Ring und das N-Atom erstreckt. Das Produkt das daraus entsteht, besitzt zwei kleine, voneinander isolierte π -Elektronensysteme (beide Ringe). Da das Tillmans-Reagenz das längere π -Elektronensystem hat, besitzt es auch ein langwelligeres Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich. Diese Verbindung ist also rötlich. Das Produkt, das daraus entsteht ist farblos, das Absorptionsmaximum liegt im UV-Bereich. Tropft man das Reagenz zur Ascorbinsäurelösung, so wird es sofort entfärbt, weil es abreagiert und ein farbloses Produkt entsteht. Der erste Tropfen Überschuss wird nicht mehr entfärbt, weil kein Reaktionspartner (Ascorbinsäure) mehr vorhanden ist. Am Äquivalenzpunkt schlägt der Farbeindruck also von farblos nach rötlich um.

$$c) n(\text{Til}) = c(\text{Til}) \cdot V(\text{Lsg}) = 0,002 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,25\text{L} = 0,0005\text{mol}$$

$n(\text{NaTil} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Til})$ – in einem Teilchen $\text{NaTil} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein Til enthalten, also ist die benötigte Stoffmenge dieselbe.

$$m(\text{NaTil} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{NaTil} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{NaTil} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,0005\text{mol} \cdot 326,108 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 0,1631\text{g}$$

d)

$$c(\text{Asc}) = \frac{\beta(\text{Asc})}{M(\text{Asc})} = \frac{1 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{176,124 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 0,0056778 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$n(\text{Asc}) = c(\text{Asc}) \cdot V(\text{Lsg}) = 0,0056778 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,005\text{L} \approx 0,000028389\text{mol}$$

Aus dem 1:1-Koeffizientenverhältnis der Reaktionsgleichung folgt: $n(\text{Til}) \approx 0,000028389\text{mol}$

$$c(\text{Til}) = \frac{0,000028389\text{mol}}{0,0141\text{L}} \approx 0,002013 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$t = \frac{c_{\text{ist}}(\text{Til})}{c_{\text{sol}}(\text{Til})} = \frac{0,0020134 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,002 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 1,0067$$

$$e) n(\text{Til}) = c_{\text{sol}}(\text{Til}) \cdot V(\text{Lsg}) \cdot t = 0,002 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0221\text{L} \cdot 1,0067 \approx 0,000044496\text{mol}$$

$n(\text{Asc}) = n(\text{Til})$ (wegen 1:1-Koeffizientenverhältnis) $\Rightarrow n(\text{Asc}) \approx 0,000044496 \text{ mol}$

Aliquotierung: $n(\text{Asc}) \approx 4 \cdot 20 \cdot 0,000044496 \text{ mol} \approx 0,003560 \text{ mol}$

$m(\text{Asc}) \approx 0,003560 \text{ mol} \cdot 176,124 \text{ g/mol} \approx 0,6269 \text{ g}$

$w(\text{Asc}) \approx 0,6269 \text{ g} / 1,015 \text{ g} \approx 0,618 \quad (\approx 61,8\%)$

4.1.

4a) Das Verfahren beruht darauf, dass zweiwertige Kationen mit Eriochromschwarz-T (einem Azofarbstoff) einen purpurnen Komplex eingehen. Diese Verbindung wird durch EDTA zerlegt, weil EDTA einen stärkeren Komplex ausbilden kann und damit Eriochromschwarz-T verdrängt. Dabei schlägt die zunächst purpurne Lösung in blaugrün, der Farbe des freien Eriochromschwarz-T in alkalischer Lösung (ohne Komplexbildung mit Metallen), um. Der genaue Farbumschlag ist stark pH-abhängig, da Eriochromschwarz-T auch ein Säure-Base-Indikator ist und je nach pH-Wert eine unterschiedliche Farbe besitzt.

4b) Die Zugabe von EDTA würde etwas BaSO_4 wieder in Lösung bringen.

4c) $n(\text{EDTA}) = 0,000865 \text{ mol}$. $\Rightarrow n_{\text{Rest}}(\text{Ba}^{2+}) = 0,000865 \text{ mol}$ (da EDTA mit Metallionen 1:1-Komplexe ergibt)

$n_0(\text{Ba}^{2+}) = c \cdot V \cdot t = 0,002488 \text{ mol}$

$\Delta n(\text{Ba}^{2+}) = n_0(\text{Ba}^{2+}) - n_{\text{Rest}}(\text{Ba}^{2+}) = 0,001623 \text{ mol}$. Das entspricht der gefällten Stoffmenge Ba^{2+} .

Für jedes gefällte Ba^{2+} -Ion, lag auch ein SO_4^{2-} -Ion vor: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$

$\Rightarrow n(\text{SO}_4^{2-}) = 0,001623 \text{ mol}$. Sie lagen zu Beginn in 100 mL Probelösung vor. $\Rightarrow c(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{SO}_4^{2-}) / V(\text{Lsg}) = 0,01623 \text{ mol/L}$.

Umrechnung in $\beta(\text{SO}_4^{2-})$: $\beta(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot M(\text{SO}_4^{2-}) = 0,01623 \text{ mol/L} \cdot 96,064 \text{ g/mol} \approx 1,559 \text{ g/L}$

4d) Mg^{2+} -Ionen ergeben mit EDTA einen schwächeren Komplex als Ba^{2+} -Ionen. D.h. bei Zugabe von Mg-EDTA wird das Mg^{2+} gegen Ba^{2+} ausgetauscht. Bis zum ÄP liegen also freie Mg^{2+} -Ionen vor. Diese ergeben mit Erio-T einen schärferen Umschlagpunkt.

4.2

Berechnung der Anfangs-Stoffmenge an Ca^{2+}

$$n_0 = c \cdot V \cdot t = 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ L} \cdot 0,9846 \approx 0,0024615 \text{ mol}$$

Berechnung des Ca^{2+} -Überschusses (wurde komplexometrisch bestimmt):

$$\Rightarrow n(\text{EDTA}) = c \cdot V \cdot t = 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,9895 \cdot 0,02215 \text{ L} \approx 0,00109587 \text{ mol}$$

Alle mehrfach geladenen Metallionen geben mit EDTA 1:1-Komplexe $\Rightarrow n_{\text{Rest}}(\text{Ca}^{2+}) = 0,00109587 \text{ mol}$

Berechnung der gefällten Stoffmenge $n(\text{Ca}^{2+})$ und der damit gefällten Fluorid-Stoffmenge $n(\text{F}^-)$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n_0(\text{Ca}^{2+}) - n_{\text{Rest}}(\text{Ca}^{2+}) \approx 0,0024615 \text{ mol} - 0,00109587 \text{ mol} \approx 0,00136563 \text{ mol}$$

$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 (\text{s}) \Rightarrow$ Die gefällte Fluorid-Stoffmenge ist doppelt so groß: $n(\text{F}^-) \approx 0,00273126 \text{ mol}$

Berechnung des Massenanteils an Fluorid:

$$m(\text{F}^-) = n(\text{F}^-) \cdot M(\text{F}^-) \approx 0,00273126 \text{ mol} \cdot 18,9984 \text{ g/mol} \approx 0,0518896 \text{ g}$$

$$w(\text{F}^-) = m(\text{F}^-) / m(\text{Probe}) = 0,0518896 \text{ g} / 0,200 \text{ g} \approx 0,259 \text{ (25,9\%)}$$

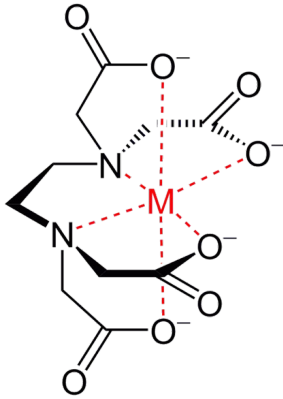
4.3

a) Reaktionsgleichung der Titration: $\text{HCO}_3^- + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Cl}^-$

$n(\text{HCl}) = c \cdot V \cdot t \approx 0,00063424 \text{ mol} \Rightarrow$ Koeffizientenverhältnis 1:1 $\Rightarrow n(\text{HCO}_3^-) \approx 0,00043604 \text{ mol}$

$\Rightarrow c(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCO}_3^-) / V(\text{Lsg}) \approx 0,0063424 \text{ mol} \approx 6,34 \text{ mmol/L}$

Diese HCO_3^- -Konzentration (6,34 mmol/L) ist äquivalent mit einer Konzentration von 3,17 mmol/L Erdalkalimetallionen, da die Formel lautet $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ bzw. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Auf zwei HCO_3^- -Ionen kommt also ein Erdalkalimetallion.



b) Die Titration erfolgt mit Eriochromschwarz-T als Indikator. Bei der Chelatbildung zwischen EDTA und dem Metallion (*siehe Abb. rechts*) kommt es zur Freisetzung von H^+ , da die Carboxylgruppen bei der Ausbildung der Komplexbindung deprotoniert werden, so dass sich der pH-Wert ändert. Diese freigesetzten H^+ -Ionen werden durch den Puffer abgefangen.

$$n(\text{EDTA}) \approx c \cdot V \cdot t \approx 0,000177923 \text{ mol.} \Rightarrow 1:1\text{-Koeffizientenverhältnis. } n(\text{Erdalkalimetallion}) \approx 0,000177923 \text{ mol.}$$

$$\text{Berücksichtigung der Aliquotierung: } n(\text{EM}) \approx 5 \cdot 0,000177923 \text{ mol} \approx 0,000889615 \text{ mol.}$$

$$c(\text{EM}) = n(\text{EM}) / V(\text{Lsg}) = 0,000889615 \text{ mol} / 0,05 \text{ L} \approx 0,01779 \text{ mol/L} \approx 17,8 \text{ mmol/L}$$

4.4 Kupfer-Zink-Legierung

a) $\text{Cu} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ – Hinweis. Auch andere Stickoxide können sich bilden (NO etc.) Sie stehen über Gleichgewichte mit Luftsauerstoff in Verbindung. (z.B. $\text{NO} + 0,5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$)

b) $n(\text{EDTA}) = n(\text{Zn}^{2+}) = c \cdot V \cdot t = 2,985 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$ Berücksichtigung der Aliquotierung: $n(\text{Zn}^{2+}) = 2,985 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$ Das sind 0,19516 g. $w(\text{Zn}) = 0,276$ (27,6%)

c) Es handelt sich um einen Chelat-Komplex bei dem Sauerstoff und Stickstoff koordinierend wirkt. Die koordinierenden Atome liefern das Elektronenpaar für die Bindung (dative Bindung). Aufgrund der Mehrfachkoordination durch dasselbe Molekül ist die Komplexbindung zwischen Metall und EDTA sehr stark (Chelateffekt).

d) EDTA kann z.B. Schwermetallionen aus den Böden lösen, die dann ins Grundwasser etc. gelangen.