

## 1. Manganometrische Titrationsen

1.1 V = 75 mL einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-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).

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung zwischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und KMnO<sub>4</sub>.
- Berechnen Sie β(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in der ursprünglichen Lösung.
- Wie viel KMnO<sub>4</sub> 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<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup>-Ionen, der Gesamtgehalt β(Fe) soll durch eine manganometrische Titration bestimmt werden.

- 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<sub>sol</sub> = 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 β(Fe). Hinweis: Sind Sie bei Teilaufgabe c) zu keinem Ergebnis gekommen, so gehen Sie von t = 1,0000 aus.

## 2. Iodometrische Titrationsen

2.1 Bei der quantitativen Bestimmung von Cu<sup>2+</sup> und H<sub>2</sub>S sollen jeweils eine Thiosulfat-Maßlösung zur Titration benutzt werden. Je nach Analyt (Cu<sup>2+</sup> oder H<sub>2</sub>S) wird darüber hinaus noch Kaliumiodid oder eine Iod-Maßlösung eingesetzt.

- Beschreiben Sie jeweils das Prinzip zur quantitativen Bestimmungen von H<sub>2</sub>S und zur Bestimmung von Cu<sup>2+</sup>. 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  $\tilde{c}(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/L}$  verbraucht. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Entstehung von Iod an und berechnen Sie den Titer der Maßlösung.

2.2 Der Titer einer Natriumthiosulfat-Lösung kann mithilfe einer Iodlösung bestimmt werden. Die Iodlösung soll dabei aus Kaliumiodat und Kaliumiodid hergestellt werden.

- 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 eine 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(½ I<sub>2</sub>) = 0,1 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<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 2 H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup>

2.3 Kaliumiodat kann in der Iodometrie als Ursubstanz eingesetzt werden.

- Warum ist diese Substanz als Ursubstanz 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<sub>2</sub>) = 0,5 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.

- Geben Sie die beiden relevanten Reaktionsgleichungen an.
- Berechnen Sie den Volumenanteil  $\varphi(\text{H}_2\text{S})$  von  $\text{H}_2\text{S}$ .

**2.5 Iodometrische Bestimmung von  $\text{Fe}^{2+}$ :** Eine  $\text{Fe}^{2+}$ -haltige Probe wird zwecks Bestimmung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalts gelöst.

- Die  $\text{Fe}^{2+}$ -haltige Lösung wird mit verdünnter  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. versetzt.
- Zur Vernichtung von überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 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.

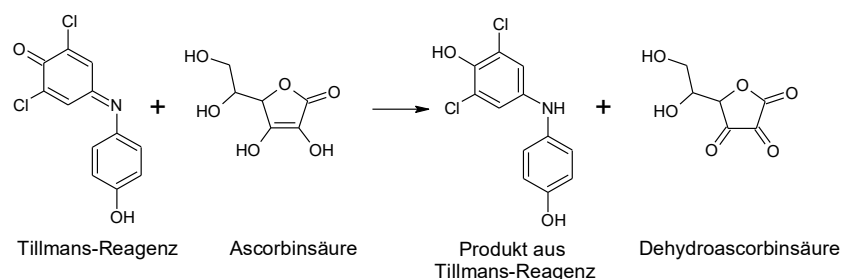
- Formulieren Sie alle 4 Reaktionsgleichungen
- Weshalb kann  $\text{Fe}^{3+}$  nicht durch direkte Titration mit KI-Maßlösung bestimmt werden?
- Wie viel  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen sind für jedes bei der Titration verbrauchte Thiosulfat-Ion in der Probe vorhanden? (Stoffmengenverhältnis  $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ ).
- Eine Einwaage von 2,800 Gramm der Probe werden auf 100 mL gelöst. Daraus werden 25 mL entnommen und mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $w(\text{Fe}^{2+})$  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 ( $\text{I}_2$ ) selbst, sondern andere iodhaltige Reagenzien benutzt, z.B. Iodchlorid (ICI). Der Grund ist, dass  $\text{I}_2$  zu wenig reaktiv ist, und nicht an C=C-Doppelbindungen von Kohlenwasserstoffketten addiert. Dies ist aber für die Rechnung nicht weiter relevant.

- Geben Sie die Reaktionsgleichung zwischen Iod ( $\text{I}_2$ ) 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 (ICI) versetzt. Pro Doppelbindung wird 1 ICI-Molekül verbraucht. Der nicht verbrauchte Überschuss an ICI wird mit Thiosulfat zurück titriert. Geben Sie die Teilgleichungen der Reduktion und der Oxidation sowie die Redox Titration für die Rücktitration an. Hinweis: Iodchlorid (ICI) reagiert gleichartig wie  $\text{I}_2$ . Es wird zu  $\text{I}^-$  und  $\text{Cl}^-$  reduziert.
- Zur Bestimmung des Titers der Thiosulfatmaßlösung lässt man die passende Masse Kaliumiodat ( $\text{KIO}_3$ ) mit einem Überschuss an KI reagieren. Nun wird die Thiosulfatmaßlösung bis zum Umschlagspunkt zugetropft. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktion zwischen KI und  $\text{KIO}_3$  an und berechnen Sie anschließend welche Masse  $\text{KIO}_3$  eingewogen werden muss, wenn der Sollverbrauch an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung (0,1 M) 25 mL betragen soll.
- Zur Bestimmung der Iodzahl werden 0,3008 g Fett in einem Lösungsmittel gelöst und mit 20 mL Iodchloridlösung ( $c_{\text{soil}} = 0,05 \text{ mol/L}$ ,  $t = 0,9542$ ) versetzt. Nach einer Wartezeit von 30 Minuten wird die Lösung mit Thiosulfatmaßlösung ( $c_{\text{soil}} = 0,1 \text{ mol/L}$ ,  $t = 1,1009$ ) titriert. Der Farbumschlag erfolgt bei 17,4 mL Maßlösung. Berechnen Sie den Iodzahl des Fettes, also wie viel g  $\text{I}_2$  100 g des Fetts 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 :



- 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 Titers der Maßlösung (Tillmans-Reagenz,  $c_{\text{sol}} = 2 \text{ mmol/L}$ ) erfolgt mit Ascorbinsäure ( $M = 176,124 \text{ g/mol}$ ) als Urtitersubstanz. 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.

**3.2** Zur Einstellung einer  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Maßlösung werden 20,0 mL der Lösung mit ca. 1,0 g Kaliumiodid versetzt. Anschließend wird die Lösung mit Natriumthiosulfat-Lösung ( $c = 0,1000 \text{ mol/L}$ ) bis zum Farbumschlag von blau nach grün versetzt. Der Verbrauch an Thiosulfat-Maßlösung beträgt 18,8 mL.

a) Geben Sie die relevanten Reaktionsgleichungen an und erklären Sie die auftretenden Farben durch Angabe der zugrundeliegenden Stoffe.

b) Berechnen Sie den Titer der Lösung, wenn die Sollkonzentration  $c_{\text{sol}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,01667 \text{ mol/L}$  ( $\frac{1}{60} \text{ mol/L}$ ) beträgt.

**3.3** 100 mL einer Abwasserprobe wurden mit Schwefelsäure angesäuert und mit 20 mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung ( $c$  ist nicht genau bekannt) versetzt. Nach Reaktionsende verbraucht die noch vorhandene Dichromat-Stoffmenge bei der Titration 8,2 mL Ammoniumeisen(II)-sulfat-Maßlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ,  $t = 0,994$ ). Bei der Blindprobe wurden statt 100 mL Abwasser, 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt. Hier lag der Verbrauch bei der Titration bei 15,6 mL Ammoniumeisen(II)-sulfat-Maßlösung ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ,  $t = 0,994$ ). Berechnen sie den CSB-Wert der Lösung in mg/L.

**3.4** Der CSB-Wert einer Abwasserprobe, die Glykol (Ethandiol) in der Konzentration  $\beta = 150 \text{ mg/L}$  enthält, kann dichromatometrisch ermittelt werden.

- a) Notieren Sie die Redox-Reaktion die während der Titration stattfindet.
- b) Welches Volumen an Kaliumdichromatmaßlösung ( $c = 0,01667 \text{ mol/L}$ ,  $t = 0,9840$ ) wird rechnerisch für 1 L Abwasser verbraucht? Antwort: 245,5 mL
- c) Berechnen Sie den CSB-Wert der Abwasserprobe. Antwort:  $\beta(\text{O}_2) = 193 \text{ mg/L}$

#### 4. Komplexometrie

**4.1** Zu einer  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltigen Probe wird ein Überschuss an  $\text{BaCl}_2$ -Maßlösung gegeben. Nach Entfernung des sich darauf bildenden weißen Niederschlags wird der  $\text{Ba}^{2+}$ -Gehalt des Überstandes mit EDTA-Maßlösung und Eriochromschwarz-T als Indikator titrimetrisch bestimmt.

- a) Erklären Sie, wie der Farbumschlag des Indikators zustande kommt.
- b) Warum muss  $\text{BaSO}_4$  vor Titration mit EDTA abfiltriert werden?
- c) Zu 100 mL Probelösung werden 25 mL  $\text{BaCl}_2$ -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  $\text{CaF}_2$  aus, wobei der Überschuss an  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem  $\text{CaCl}_2$  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.

**4.3** Die temporäre Härte und die Gesamtwasserhärte einer Probe sollen titrimetrisch ermittelt werden.

- 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  $\text{HCO}_3^-$  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.

## 5. Fällungstitrationsen

**5.1** 358,5 mg eines Gemisches aus Bariumchlorid-Dihydrat und Strontiumchlorid-Hexahydrat verbrauchen 14,0 mL 0,2-M- $\text{AgNO}_3$ -Maßlösg. ( $t = 1,011$ ). Berechnen Sie den Massenanteil  $w(\text{Ba}^{2+})$  und  $w(\text{Sr}_{2+})$  im Gemisch.

**5.2** 1,9481 g eines  $\text{PbCl}_2/\text{KCl}$ -Gemisches wurden auf 500 mL gelöst. 50 mL der Lösung verbrauchen 24,45 mL 0,100-M- $\text{AgNO}_3$ . Berechnen Sie die Massenanteile beider Salze im Gemisch.

## Lösungen - wie immer ohne Gewähr!

- Immer auf evtl. Änderungen in der Aufgabenstellung prüfen!
- Die meisten Antworten sind ausführlicher als bei Klassenarbeiten/Prüfungen 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.

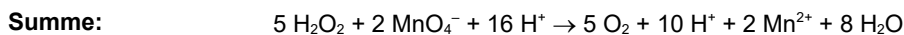
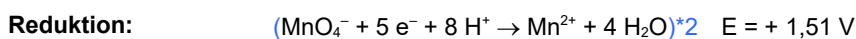
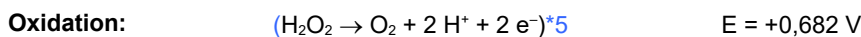
### 1.1

a)

Im Regelfall wird die Manganometrie im Sauren durchgeführt. Dort wird Mn(+VII) in Form von  $\text{MnO}_4^-$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  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 ( $\text{MnO}_2$ ) 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<sup>-</sup>-  
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

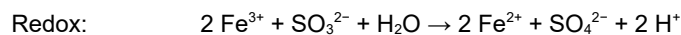
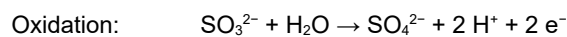
$$n_2 = 0,02 \frac{mol}{L} \cdot 0,75L - 0,01956 \frac{mol}{L} \cdot 0,75L = 0,00033mol$$

**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.

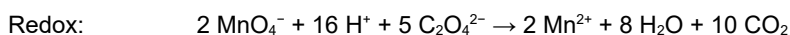
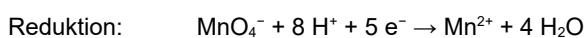
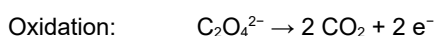
a) Sulfite sind typische Reduktionsmittel im Labor. Natriumsulfit reduziert  $Fe^{3+}$  zu  $Fe^{2+}$ , so dass nach der Behandlung mit diesem Reagenz nur noch  $Fe^{2+}$  vorliegt (nur in dieser Form ist es direkt manganometrisch bestimmbar – da es so durch  $MnO_4^-$ -Maßlösung aufoxidiert werden kann):



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



b)



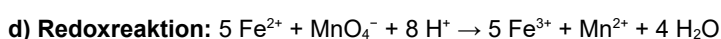
Es wird die 2,5-fache Stoffmenge an Oxalat-Ionen (bzw. an Natriumoxalat) benötigt, wie Permanganat (bzw. Kaliumpermanganat) verbraucht werden sollen.

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

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

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

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



Zugegebene Stoffmenge an Permanganat bis zum ÄP:

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

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

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

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

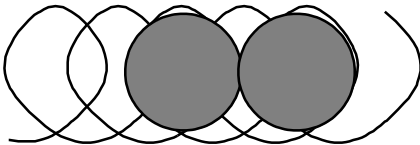
$$\beta(\text{Fe}^{2+}) = m(\text{Fe}^{2+}) / V(\text{Lsg}) \approx 0,04452 \text{ g} / 0,1 \text{ L} \approx \mathbf{0,445 \text{ g/L}}$$

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

2.1

### Achtung: Geänderte Aufgabenstellung!

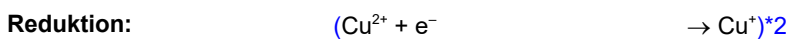
Die hier vorgestellten **iodometrische Verfahren** beruhen auf die Bestimmung von  $\text{I}_2$  mit Thiosulfationen. Der Endpunkt der Titration ist durch die vollständige Entfärbung der stärkehaltigen tiefblauen Lösung zu erkennen. Die Färbung kommt durch die **Einschlussverbindung** von Iod (bzw. Pentaiodidionen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



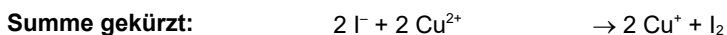
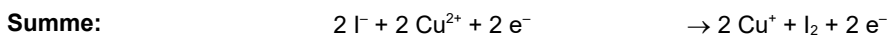
**Abb. 1:**  $\text{I}_2$ -Moleküle können sich in die schraubigen Stärkestrukturen einlagern und führen so zur blau-violett-Färbung (**Iodstärkereaktion**).

### Prinzip der $\text{Cu}^{2+}$ -Bestimmung

Die  $\text{Cu}^{2+}$ -haltige Lösung wird mit einem Überschuss an Iodid-Maßlösung versetzt. In einer Redoxreaktion entsteht quantitativ  $\text{I}_2$ . Je mehr  $\text{Cu}^{2+}$  vorhanden ist, desto mehr  $\text{I}_2$  bildet sich. Reaktionsgleichung:



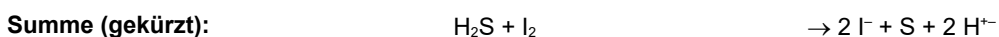
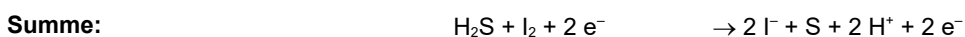
Faktor 2, zum Ausgleich der  $\text{e}^-$ -Bilanz



Zum Aufstellen von Redoxreaktionen existiert ein Übungsblatt!

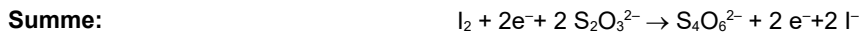
### Bestimmung von $\text{H}_2\text{S}$

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  $\text{H}_2\text{S}$ , so wird das  $\text{I}_2$  zu  $\text{I}^-$  reduziert. Je mehr  $\text{I}_2$  in Lösung nach Reaktion noch vorhanden ist, desto weniger  $\text{H}_2\text{S}$  (bzw.  $\text{S}^{2-}$ ) lag in der Probe vor. Die Restkonzentration von  $\text{I}_2$  (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  $\text{I}_2$ -Konzentration wird mit Thiosulfatlösung quantitativ bestimmt. Neben  $\text{I}^-$  entsteht dabei das Tetrathionit  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ . (vgl. auch *Tabellenbuch zur Iodometrie*). Reaktionsgleichung:

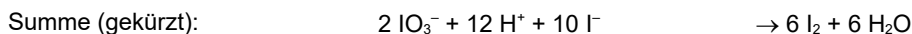
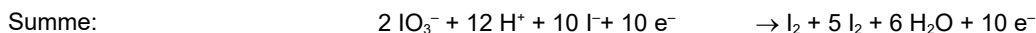




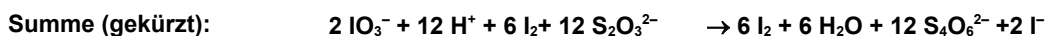
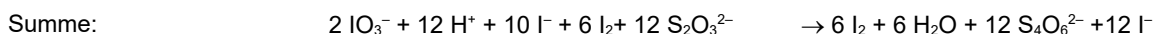
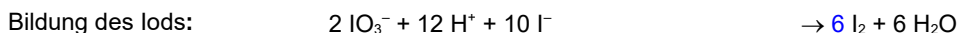
b) Die Ursubstanz  $KIO_3$  bildet mit  $I^-$  quantitativ  $I_2$ . Der  $I_2$ -Gehalt der Lösung lässt sich also exakt einstellen. Es wird mit einem Überschuss an Iodidionen gearbeitet, so dass der Gehalt an  $I_2$  nur von der eingesetzten  $KIO_3$ -Masse abhängt.



\* 5: Damit  $e^-$ -Bilanz ausgeglichen



**Aufstellen der Gesamtgleichung der  $I_2$ -Bildung und der anschließenden Titration**



**Berechnung des Titers**

1. Berechnung der vorgelegten Stoffmenge  $KIO_3$

$110,2 \text{ mg } KIO_3 \cdot \frac{1}{321,03} \text{ mol } KIO_3 \cdot \frac{1}{3} = 0,0051495 \text{ mol } IO_3^- \text{-Ionen.}$

2. Berechnung der am Äquivalenzpunkt verbrauchten Stoffmenge Thiosulfat:

Aus dem Koeffizientenverhältnis folgt, dass bei der Titration 6 mal so viel Thiosulfat verbraucht werden, wie  $IO_3^-$ -Ionen vorgelegt wurden.  $n(S_2O_3^{2-}) = 6 \cdot 0,0051495 \text{ mol} = 0,003089705 \text{ mol.}$

3. Berechnung der tatsächlichen Konzentration der Maßlösung

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

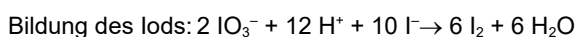
$$c(S_2O_3^{2-}) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{V(Lsg)} \Rightarrow c(S_2O_3^{2-}) = \frac{0,003089705 \text{ mol}}{0,03110 \text{ L}} = 0,09934727 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

4. Berechnung des Titers

$$t = \frac{c(S_2O_3^{2-})}{\tilde{c}(S_2O_3^{2-})} \Rightarrow t = \frac{0,09934727 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 0,9935$$

**2.2**

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

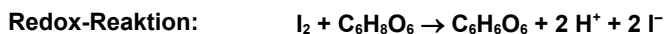
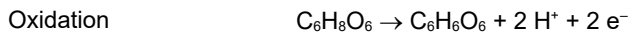


b) Iod ist ein Feststoff mit hohem Dampfdruck und kann somit nur schwer präzise eingewogen werden. Kaliumiodat hingegen ist eine Ursubstanz gut einzuwiegen. Durch die Einwaage der exakt benötigten Masse an  $KIO_3$  (und eines Überschuss an KI), lässt sich so exakt die gewünschte Iodkonzentration einstellen. 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:  $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$ . Das Iod behält seine chemische Funktion bei, nur die Standardpotenziale  $I_3^-/3I^-$  und  $I_2/2I^-$  unterscheiden sich leicht, was aber bei der Iodometrie unerheblich ist.

c)







$$\tilde{c}(\frac{1}{2}I_2) = 0,1 \frac{mol}{L} \Rightarrow c(I_2) = \frac{1}{2} \cdot \tilde{c}(\frac{1}{2}I_2) \cdot t \approx 0,04940 \frac{mol}{L}$$

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

aus Koeffizientenverhältnis folgt:  $n(C_6H_8O_6) = n(I_2) = 0,00094838 mol$

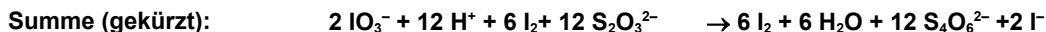
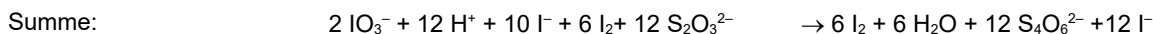
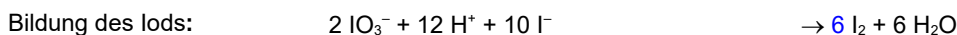
$$\beta(C_6H_8O_6) = \frac{n(C_6H_8O_6) \cdot M(C_6H_8O_6)}{V(Lsg.)} = \frac{0,0009484 mol \cdot 176,13 \frac{g}{mol}}{0,025 L} \approx 6,68 \frac{g}{L}$$

Nr. 2.3.

a)  $KIO_3$  reagiert mit  $KI$  quantitativ zu Iod, 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.

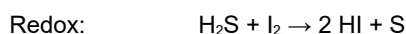
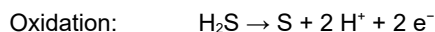
c) Zuerst wird aus  $IO_3^-$  und  $I^-$  das Iod gebildet. Dieses wird anschließend mit Thiosulfat titriert. Die Zusammenfassung beider Reaktionen in einer Reaktionsgleichung erhält man, indem man die Summe bildet:



Aus dem Koeffizientenverhältnis (2:12 bzw. 1:6) ist ersichtlich, dass 1 mmol Thiosulfat  $1/6 mmol = 0,16667 mmol IO_3^-$  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  $V(\text{H}_2\text{S})$  berechnen und damit der Volumenanteil  $\varphi(\text{H}_2\text{S})$  berechnen.

Zu 1:

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{Lsg}) = c_{\text{sol}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot t \cdot V(\text{Lsg}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1,0351 \cdot 0,0112 \text{L} \approx 0,001159 \text{mol}$$

Zu 2:

Aus dem Koeffizientenverhältnis der Reaktionsgleichung ( $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$ ) erkennt man, dass 2 Teilchen Thiosulfat mit 1 Teilchen  $\text{I}_2$  reagieren.  $\Rightarrow n(\text{I}_2) = 0,5 \cdot n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \approx 0,0005797 \text{ mol}$

Zu 3:

$$n_0(\text{I}_2) = c(\text{I}_2) \cdot V(\text{Lsg}) = c_{\text{sol}}(\text{I}_2) \cdot t \cdot V(\text{Lsg}) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,9244 \cdot 0,025 \text{L} \approx 0,011555 \text{mol}$$

Zu 4:

$$n(\text{I}_2) = n_0(\text{I}_2) - n_{\text{Rest}}(\text{I}_2) = 0,011555 \text{ mol} - 0,0005797 \text{ mol} \approx 0,0109753 \text{ mol}$$

Zu 5:

Wegen dem 1:1-Koeffizientenverhältnis folgt:  $n(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{I}_2) = 0,0109753 \text{ mol}$

Zu 6:

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

$$\varphi(\text{H}_2\text{S}) = \frac{V(\text{H}_2\text{S})}{V(\text{Abgas})} = \frac{136 \text{mL}}{500 \text{mL}} = 0,272 \quad (\approx 27,2\%)$$

2.5.

a)

- Gleichung 1:  $2 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Gleichung 2:  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- Gleichung 3:  $2 \text{I}^- + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
- Gleichung 4:  $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{HI}$

b) Die Reaktion zwischen  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{I}_2$ -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 ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) waren 0,5  $\text{I}_2$  vorhanden (Koeffizientenverhältnis der Gleichung 4, *siehe oben*). Pro gebildetem  $\text{I}_2$  waren 2  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen vorhanden (Koeffizientenverhältnis der Gleichung 3, *siehe oben*)  $\Rightarrow$  Pro verbrauchtem Thiosulfat-Ion war also auch 1  $\text{Fe}^{3+}$  (und damit auch 1  $\text{Fe}^{2+}$ ) vorhanden.  $\Rightarrow$

$$n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1:1 = 1. \Rightarrow n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

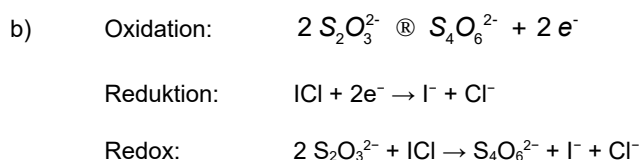
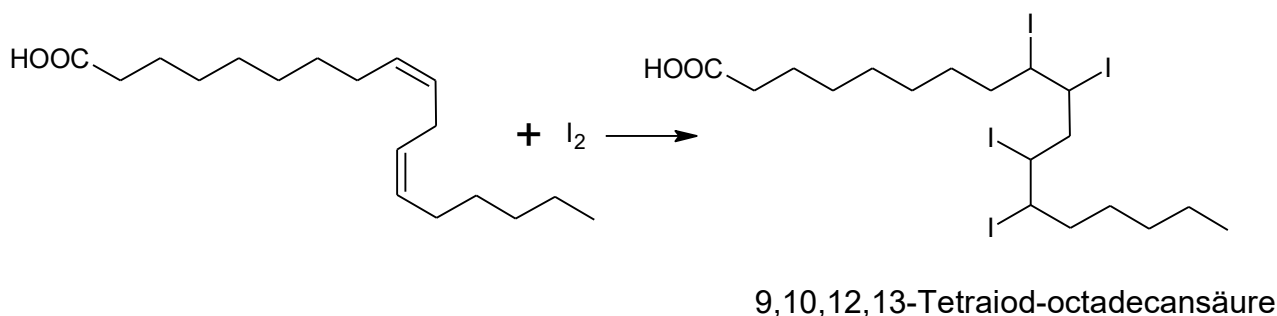
$$d) n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-Lsg.}) \cdot t = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,0183 \text{ L} \cdot 1,090 \approx 0,0019947 \text{ mol}$$

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

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

2.6

a)



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

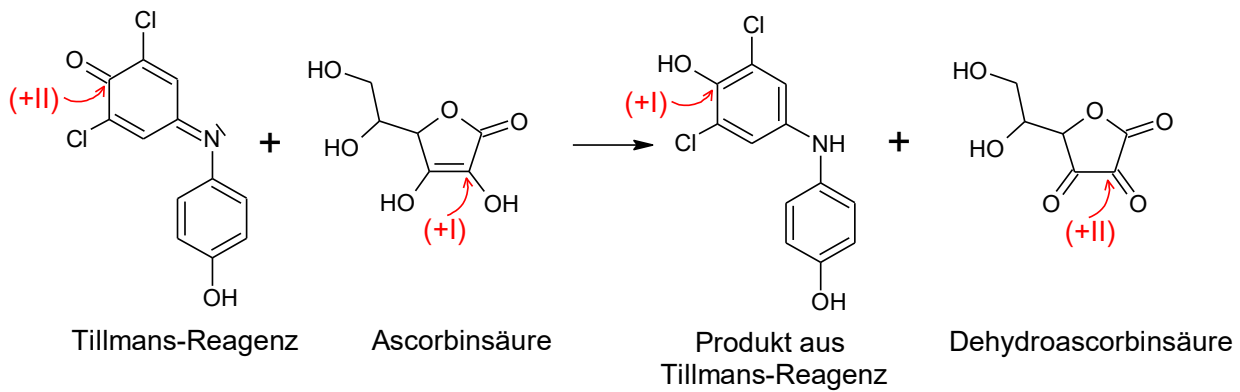
- Sollverbrauch:  $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c \cdot V \approx 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L} \approx 0,0025 \text{ mol}$
- Damit diese Stoffmenge  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  verbraucht wird, muss die halbe Stoffmenge an  $\text{I}_2$  vorliegen (wegen Koeffizientenverhältnis in  $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$ ):  $\Rightarrow n(\text{I}_2) \approx 0,00125 \text{ mol}$
- Damit diese Stoffmenge  $\text{I}_2$  in der Komproportionierungsreaktion entsteht, muss ein Drittel der Stoffmenge als  $\text{KIO}_3$  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  $\text{ICl}$ :  $n_0(\text{ICl}) \approx c(\text{ICl}) \cdot V(\text{Lsg.}) \cdot t \approx 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} \cdot 0,9542 \approx 0,0009542 \text{ mol}$
- Die Restmenge an  $\text{ICl}$ , 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  $\text{ICl}$  vorlag.  $n_{\text{Rest}}(\text{ICl}) \approx 0,001255026 \text{ mol} : 2 \approx 0,000627513 \text{ mol}$
- Verbrauchte Stoffmenge  $\text{ICl}$ :  $n(\text{ICl}) = n_0(\text{ICl}) - n_{\text{Rest}}(\text{ICl}) \approx 0,0009542 \text{ mol} - 0,000627513 \text{ mol} \approx 0,000326687 \text{ mol}$
- Es können also  $0,000326687 \text{ mol}$   $\text{ICl}$  oder  $0,000326687 \text{ mol}$   $\text{I}_2$  addiert werden. Das sind  $m(\text{I}_2) = n(\text{I}_2) \cdot M(\text{I}_2) \approx 0,000326687 \text{ mol} \cdot 253,8090 \text{ g/mol} \approx 0,082916 \text{ g}$   $\text{I}_2$
- **Hochrechnung auf 100 g Fett (wegen Iodzahldefinition – siehe einleitenden Text der Aufgabe):** Wenn  $0,3008 \text{ g}$  Fett  $0,082916 \text{ g}$   $\text{I}_2$  addieren, dann addieren  $100 \text{ g}$  Fett  $27,56 \text{ g}$   $\text{I}_2$ . 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  $\pi$ -Elektronensystem, das sich über beide Ring und das N-Atom erstreckt. Das Produkt das daraus entsteht, besitzt zwei kleine, voneinander isolierte  $\pi$ -Elektronensysteme (beide Ringe). Da das Tillmans-Reagenz das längere  $\pi$ -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:  $n(\text{Asc}) \approx 4 \cdot 20 \cdot 0,000044496 \text{ mol} \approx 0,003560 \text{ mol}$

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

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

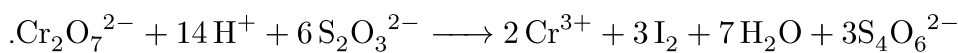
### 3.2

a) Durch das entstehende Iod färbt sich die Lösung nach Zugabe von Kaliumiodid dunkelbraun. Bei der Titration mit Thiosulfat-Maßlösung wird kurz vor dem Umschlagpunkt Stärke als Indikator zugegeben. Mit dem noch vorhandenen  $\text{I}_2$  entsteht der Iod-Stärke-Komplex mit der blauen Farbe führt. Der Umschlagpunkt ist erreicht, wenn auch die letzten Iodmoleküle abreagiert haben. Nun ist die grüne Farbe der Chrom(III)-Ionen zu sehen.

b) Reaktion zwischen Dichromat und Iodid:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{I}^- + 14 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$

Titration des entstandenen Iods:  $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$  // \*3 (um  $\text{I}_2$  anzupassen)

Zusammenfassung der beiden Rktgl.



Zugegebene Thiosulfat-Stoffmenge am Umschlagpunkt:  $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0188 \text{ L} = 0,00188 \text{ mol}$

Vorgelegene Dichromat-Stoffmenge:  $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,00188 \text{ mol} : 6 \approx 0,00031333 \text{ mol}$  (wegen Koeff.verhältnis)

Ist-Konzentration der Kaliumdichromatlösung:  $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{n}{V} = \frac{0,00031333 \text{ mol}}{0,02 \text{ L}} \approx 0,015667 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$\text{Titer: } t = \frac{c_{\text{ist}}}{c_{\text{Soll}}} = \frac{0,0156667 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,0166667 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 0,9400$$

### 3.3

Volumendifferenz:  $V(\text{Fe}^{2+}\text{-Lsg}) = 15,6 \text{ mL} - 8,2 \text{ mL} = 7,4 \text{ mL}$ .

$n(\text{Fe}^{2+})$  in der Volumendifferenz:  $n(\text{Fe}^{2+}) = c \cdot V \cdot t = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,0074 \text{ L} \cdot 0,994 \approx 0,00073556 \text{ mol Fe}^{2+}$



wegen Koeff.verh.  $0,00073556 \text{ mol}$   $0,0001225933 \text{ mol}$  Dichromatverbrauch aufgrund der Schadstoffe.

Umrechnung in  $n(\text{O}_2)$ :  $n(\text{O}_2) = 1,5 \cdot 0,0001225933 \text{ mol} = 0,00018389 \text{ mol O}_2$ . Mit  $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol}$

Das sind ca. 5,88 mg  $\text{O}_2$  (für 100 mL Abwasser). Hochrechnung auf 1 L Abwasser: 58,8 mg.

CSB = 58,8 mg/L  $\text{O}_2$

### 3.4

a)  $3 \text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + 5 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 40 \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 29 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{Cr}^{3+}$

b)

### 4.1.

4a) Das V erfahren 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  $\text{BaSO}_4$  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)

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

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

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

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

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

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

## 4.2

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

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

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

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

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

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

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

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

Berechnung des Massenanteils an Fluorid:

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

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

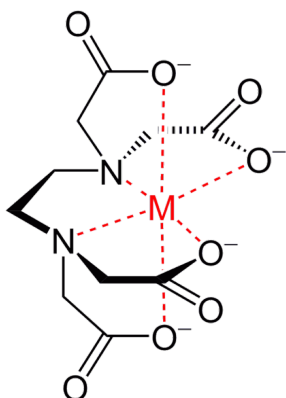
## 4.3

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

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

$$\Rightarrow c(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCO}_3^-) / V(\text{Lsg}) \approx 0,00043604 \text{ mol} \approx 6,34 \text{ mmol/L}$$

Diese  $\text{HCO}_3^-$ -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  $\text{HCO}_3^-$ -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  $\text{H}^+$ , da die Carboxylgruppen bei der Ausbildung der Komplexbindung deprotoniert werden, so dass sich der pH-Wert ändert. Diese freigesetzten  $\text{H}^+$ -Ionen werden durch den Puffer abgefangen.

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

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

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

5.1

fehlt noch

5.2

fehlt noch