

Prüfungsvorbereitung zur Gravimetrie und Löslichkeitsprodukt

Die folgenden Aufgaben lehnen sich an Prüfungsaufgaben vergangener Abschlussprüfungen für Chemielaboranten an. Die Zahlenwerte, die Stoffsysteme und die Fragestellung weichen jedoch von den Originalfragen ab. Bedenken Sie, dass die Fragestellungen jedes Jahr neu sind. Eine Prüfungsvorbereitung die nur die Fragen vergangener Jahre berücksichtigt, kann nur unvollständig sein. Eine gute Prüfungsvorbereitung zur Gravimetrie und zum Löslichkeitsprodukt fußt auf 3 Säulen:

1. Inhalte, die im Unterricht (auch Laborunterricht!) in allen Ausbildungsjahren vermittelt wurden
2. Alle relevanten Aufgaben aus dem (auch in der Schule benutzten) „blauen Buch“
3. Prüfungsfragen aus der vergangenen Jahren. Hier kann man prüfen, ob man dem Niveau der Fragen gewachsen ist.

Hilfsmittel: Taschenrechner (nicht programmierbar), Küster-Thiel: Rechentafeln für die chemische Analytik

1. Calciumfluorid ist in Wasser nur sehr schwer löslich. $pK_L(\text{Calciumfluorid}) = 10,51$ (25 °C). Berechnen Sie die Löslichkeit von Calciumfluorid in reinem Wasser in g/L. (*Aufgabe ähnlich einer Aufgabe aus der 29. Internationalen Chemie-Olympiade 2007, 1. Runde*).
2. Aus einer Fe(III)-chloridlösung unbekanntem Gehalts soll der Eisengehalt quantitativ bestimmt werden.
 - a) Nennen Sie ein geeignetes Fällungsmittel für Eisen(III)-Ionen.
 - b) Geben Sie die Fällungsform und die Wägeform an und erklären Sie, warum diese im vorliegenden Fall nicht identisch sind.
 - c) Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Fällungsreaktion und die Überführung in die Wägeform auf
 - d) Weshalb wird in der Gravimetrie das Fällungsmittel im Überschuss zugegeben. Begründen Sie mithilfe des Löslichkeitsprodukts für die von Ihnen unter a) beschriebenen Fällung. (*Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe in der Abschlussprüfung für Chemielaboranten, Sommer 2000*)
3. Eine saure Lösung mit $\text{pH} = 1,2$ enthält Cu^{2+} in der Konzentration $v(\text{Cu}^{2+}) = 0,001 \text{ mol/L}$ und Mn in der Konzentration $c(\text{Mn}^{2+}) = 0,001 \text{ mol/L}$. In die Lösung wird Schwefelwasserstoff bis zu einer Sättigungskonzentration von $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,1 \text{ mol/L}$ eingeleitet. Die zusammenfassende Säurekonstante von H_2S ($\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$) beträgt bei den gegebenen Bedingungen $K_c = 9,87 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^2\text{L}^{-2}$. Prüfen Sie, ob es zur Ausfällung von Mangan(II)-sulfid und/oder Kupfer(II)-sulfid kommt. (*Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe in der Abschlussprüfung für Chemielaboranten, Sommer 1995*).
4. Grundlagen der Gravimetrie (*Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe in der Abschlussprüfung für Chemielaboranten, Sommer 1996*)
 - a) Erläutern Sie das Prinzip der Gravimetrie.
 - b) Erklären Sie den Unterschied zwischen Fällungsform und Wägeform.
 - c) Welche Rolle spielt das „Löslichkeitsprodukt“ in bezug auf die Genauigkeit der Methode.
5. Die K_L -Werte von drei Salzen lauten: $K_L(\text{CaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2\text{L}^{-2}$, $K_L(\text{CuCO}_3) = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2\text{L}^{-2}$ und $K_L(\text{MnCO}_3) = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^2\text{L}^{-2}$. (*Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe in der Abschlussprüfung für Chemielaboranten, Sommer 2003*)
 - a) Formulieren Sie das Löslichkeitsprodukt für das schwerstlösliche der drei Salze. Erklären Sie, wie man ausgehen vom allgemeinen Massenwirkungsgesetz auf diese Formulierung kommt.

b) Berechnen Sie die Metallionenkonzentration in einer gesättigten Lösung des am besten löslichen der 3 Salze.

6. Der Bleigehalt eines Buntmetalls wurde gravimetrisch bestimmt. Dazu wurde eine Probe mit Salpetersäure gelöst. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe in der Abschlussprüfung für Chemielaboranten, Winter 2005/2006 und Sommer 2009)

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für das oxidative Lösen des Bleianteils.
- 0,9563 g der Probe wurden nach dem Lösen mit Schwefelsäure versetzt. Die Auswaage des weißen Feststoffs nach dem Trocken ergab $m = 380,6$ mg. Notieren Sie die Reaktionsgleichung für die Fällungsreaktion und berechnen Sie $w(\text{Pb})$ in der Legierung.
- Mit welchem Volumen Wasser darf eine Fällung höchstens gewaschen werden, wenn beim Waschen nicht mehr als 3 mg Blei (Pb^{2+}) wieder in Lösung gehen dürfen und man näherungsweise davon ausgeht, dass beim 1-schrittigen Waschvorgang eine gesättigte Lösung entsteht?
- Der Bleisulfidgehalt in einem Erz bestimmt werden, indem das Erz gelöst und Pb als PbSO_4 ausgefällt und ausgewogen wird. Berechnen Sie den gravimetrischen Faktor (analytischer Faktor), bezogen auf PbS.

7. Zink kann gravimetrisch als ZnO oder als Zink-Oxinat $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ bestimmt werden. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe in der Abschlussprüfung für Chemielaboranten, Sommer 2006)

- Berechnen Sie jeweils den gravimetrischen Faktor F.
- Welcher Wägeform ist geeigneter? Begründen Sie!
- 1,500 g einer Zn-haltigen Probe wurden nach dem Lösen auf ein Volumen von 100 mL gebracht. Ein Aliquot von 25 mL wurde mit Oxin im Überschuss versetzt und die Auswaage des Niederschlags auf 280,5 mg bestimmt. Berechnen Sie den Massenanteil an Zn in der Probe.

8. Der Sulfatgehalt in einer Probe kann gravimetrisch bestimmt werden. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe in der Abschlussprüfung für Chemielaboranten, Sommer 2007)

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Fällungsreaktion von Sulfat-Ionen mit einem Fällungsreagenz ihrer Wahl.
- Warum soll der Niederschlag statt mit Wasser, lieber mit dem SO_4^{2-} -haltiger Lösung gewaschen werden?
- Berechnen Sie die erwartete Auswaage an BaSO_4 , wenn bei der gravimetrischen Untersuchung 1,032 g einer Probe mit $w(\text{SO}_4^{2-}) = 73,3\%$ eingewogen und in insgesamt 250 mL Volumen gelöst werden, wobei für die gravimetrische Bestimmung daraus ein 25mL-Aliquot eingesetzt wird.
- Welche Stoffmenge an BaSO_4 kann sich bei Waschen in 100 mL Wasser und in 100 mL Schwefelsäure ($c = 0,005$ mol/L) jeweils lösen?

9. Einer Probe des Minerals Dolomit ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) aus der Gebirgskette der Dolomiten wird analysiert.

- Eine Trocknung von 523,2 mg bei 200 °C ergab als Auswaage 493,4 mg. Berechnen Sie den Feuchtigkeitsgehalt $w(\text{H}_2\text{O})$ der Probe.
- 296,5 mg der Probe wurden im Muffelofen auf 1200 °C geglüht, wobei es zur quantitativen Stoffumwandlung kommt und ein Stoffgemisch aus 2 Stoffen entsteht. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung
- Welchen Glühverlust (in %) erwartet man beim Brennen (Glühen) von reinem Dolomit ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$)?
- Wie lassen sich Fe^{2+} -Spuren in der aufgeschlossenen Probe qualitativ nachweisen?

10. Gravimetrische Analyse von Aluminium (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe in der Abschlussprüfung für Chemielaboranten, Winter 2008/2009 und Winter 2012/2013)

Der Aluminiumgehalt einer Legierung wird analysiert, indem 2100 mg des Feststoff zuerst in Salzsäure aufgelöst wird und die Lösung dann auf ein Gesamtvolumen von 250 mL gebracht wird. 50 mL dieser Lösung werden anschließend mit Ammoniak versetzt und der entstehende Niederschlag nach Abfiltrieren gegläht. Die Auswaage beträgt nach dem Glühen 158,4 mg.

- a) Notieren Sie die 3 relevanten Reaktionsgleichungen
- b) Weshalb wird nicht das niedergeschlagene Produkt ausgewogen, sondern dieses erst gegläht?
- c) Weshalb darf nicht mit einem großen Überschuss Natronlauge gefällt werden?
- d) Begründen Sie mithilfe des Löslichkeitsprodukts, weshalb der Niederschlag nicht mit H_2O , sondern mit dünner Ammoniaklösung gewaschen wird.
- e) Weshalb wird bei Routine-Analysen häufig die komplexometrische Aluminiumbestimmung gegenüber der gravimetrischen Bestimmung bevorzugt? Nennen Sie zwei Begleitstoffe im Feststoff/Legierung, die die Komplexometrie Bestimmung mit EDTA erschweren/behindern. Begründen Sie!
- f) Berechnen Sie den Massenanteil $w(\text{Al})$ im Feststoff.

11. Ein Gesteinsgemisch enthält Calcium in einem Massenanteil von ca. $w(\text{Ca}^{2+})=18\%$. Eine zu bestimmende Portion des Gesteinpulvers soll zu 100 mL Gesamtvolumen gelöst werden. Für die anschließende gravimetrische Bestimmung sollen 25 mL der Lösung eingesetzt werden. Die Fällung soll als Ca-Oxalat erfolgen, anschließend erfolgt die Auswaage in Form von CaCO_3 . Hinweis: Oxalsäure = Ethandisäure (*Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe in der Abschlussprüfung für Chemielaboranten, Winter 2018*)

- a) Welche Masse an Gesteinspulver ist ungefähr einzuwiegen, wenn die Auswaage ca. 0,5 Gramm betragen soll?
- b) Formulieren Sie das Löslichkeitsprodukt für die Fällungsform und erklären Sie daran, welche Flüssigkeit zum Waschen des Niederschlags günstigerweise benutzt wird.
- c) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Umwandlung in die Wägeform. Hinweis: Der Zutritt von Luft muss beim Glühen gewährleistet sein (damit nicht giftiges Kohlenstoffmonoxid anfällt)!

Lösungen – wie immer ohne Gewähr

- 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.

Nr. 1

Eine gesättigte Lösung aus CaF_2 enthält auf jeden Fall gerade doppelt so hohe F^- -Konzentration wie die Ca^{2+} -Konzentration: $\text{CaF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$

$$K_L(\text{CaF}_2) = 10^{-pK_L} = 10^{-10,51} = 3,0903 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3}.$$



Konzentration im GG (mol/L) - x 2x

$$K_L \approx 3,0903 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3} \approx c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-) = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 \Rightarrow c(\text{CaF}_2) = x \approx 1,977 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Umrechnung in g/L mit der molaren Masse ($M = 78,075\text{g/mol}$):

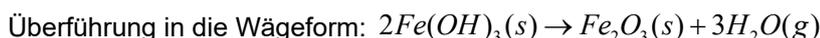
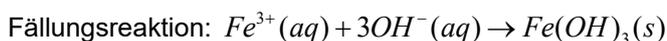
$$\beta(\text{CaF}_2) = c(\text{CaF}_2) \cdot M(\text{CaF}_2) \approx 1,977 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 78,075 \frac{\text{g}}{\text{L}} \approx 0,015 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad (15 \frac{\text{mg}}{\text{L}})$$

Nr. 2

a) Wie viele andere Metall-Ionen auch, so bilden auch Fe^{3+} mit OH^- -Ionen einen voluminösen, flockigen Hydroxid-Niederschlag ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Ein geeignetes Fällungsmittel ist damit allgemein eine Base, mit der die saure Probe versetzt wird, bis im schwach-sauren bis leicht alkalischen Bereich das Hydroxid ausfällt. In der Praxis bedient man sich dazu bevorzugt *Urotropin*, dass in der Wärme in homogener Lösung in NH_3 und Formaldehyd gespalten wird. Ammoniak protolysiert unter Bildung von OH^- , und führt somit zur Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$. (Fällungsbereich: $\text{pH} = 2,2 - 7,0$). Durch die allmähliche Fällung aus einer homogenen Lösung heraus, wird ein lokaler OH^- -Überschuss vermieden, bei dem das entstehende $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Fremdionen mitreißen und zu falschen Wäageergebnissen führen würde.

b) Fällungsform: $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Wäageform: Fe_2O_3 .

Der voluminöse $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag ist zur Auswaage ungeeignet, da er einen undefinierten Anteil an H_2O enthält: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Deshalb wird er durch Glühen in Fe_2O_3 überführt, das kein H_2O enthält.



d) Durch Erhöhung der OH^- -Konzentration begünstigt man nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs von Le Chatelier die Gleichgewichtsverschiebung auf die rechte Seite der Gleichgewichtsreaktion:

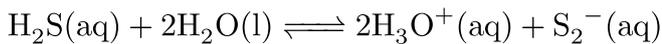
$\text{Fe}^{3+}(aq) + 3\text{OH}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(s)$. Das System reagiert, in dem es die Reaktionsrichtung begünstigt, die dem äußeren Zwang (Erhöhung von OH^- -Konzentration) wieder mindert/abbaut. Quantitativ lässt sich dies auch mit dem Löslichkeitsprodukt beschreiben.

$$K_L = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-).$$

Erhöht man die Konzentration an OH^- weiter so erhöht sich das Produkt $c^3(\text{OH}) \cdot c(\text{Fe}^{3+})$. Es fällt so lange $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus, bis das Produkt wieder dem K_L -Wert entspricht. Beim Ausfällen erniedrigt sich sowohl die OH^- -Konzentration aber auch die Fe^{3+} -Konzentration. Das heißt erhöht man die OH^- -Konzentration, so erreicht man eine geringe Fe^{3+} -Konzentration in der Lösung. Damit erfolgt die Fällung vollständiger. Zu beachten ist allerdings, dass eine Erhöhung der OH^- -Konzentration in einigen Fällen auch die Bildung löslicher Hydroxo-Komplexe (Hydroxido-Komplexe) begünstigen kann.

Nr. 3

Zuerst müssen die beiden Konzentrationen $c(\text{S}^{2-})$ und $c(\text{Me}^{2+})$ berechnet werden. Anschließend überprüft man ob das Löslichkeitsprodukt größer ist als die beiden tabellierten Werte $K_L(\text{MnS})$ und $K_L(\text{CuS})$. Ist dies der Fall, so fällt das entsprechende Sulfid aus. Die Berechnung von $c(\text{S}^{2-})$ erfolgt mithilfe der Säurekonstante K_c und dem Massenwirkungsgesetz für die Reaktion:



Berechnung der H_3O^+ -Konzentration: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-1,3} = 0,05012 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Berechnung der S^{2-} -Konzentration:

$$K_c = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} \Rightarrow c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_c \cdot c(\text{H}_2\text{S})}{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)} \Rightarrow c(\text{S}^{2-}) = \frac{9,87 \cdot 10^{-21} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{(0,05012 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^2} \approx 1,97 \cdot 10^{-20} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Berechnung des Löslichkeitsproduktes und Vergleich mit den Tabellenwerten:

$$K_L = c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{Me}^{2+}) \Rightarrow K_L = 1,97 \cdot 10^{-20} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \approx 2 \cdot 10^{-23} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

Tabellenbuchwerte: $K_L(\text{CuS}) = 1,3 \cdot 10^{-36} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ⚡ Das errechnete Produkt ist deutlich größer als das tabellierte Löslichkeitsprodukt. Aus einer solcher Lösung fällt so lange CuS aus, bis das Produkt der Ionenkonzentrationen den Tabellenwert gerade erreicht.

$K_L(\text{MnS}) = 4,7 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$. ⚡ Der tabellierte Wert für das Löslichkeitsprodukt ist größer als das Produkt aus den vorliegenden Ionenkonzentrationen $c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})$. ⚡ Es fällt kein MnS aus.

Nr. 4

a) Ein gelöster Analyt wird durch Zugabe eines Fällungsreagenz ausgefällt. Voraussetzung für die Fällung ist, dass ein schwerlösliche Verbindung entsteht. Der schwerlösliche Charakter kann quantitativ über das Löslichkeitsprodukt beschrieben werden. Insgesamt existieren sehr für viele Analyten sehr genaue gravimetrische Methoden. Nach der Fällung der Verbindung wird diese in der Regel mit wenig Waschflüssigkeit gewaschen, um mit gefällte („mitgerissene“) Fremdstoffe (z.B. Fremdionen die in der Lösung vorhanden waren) zu entfernen. Eine langsame Fällung aus homogener Lösung verhindert weitgehend das mitreißen von Fremdstoffen. Nach dem Waschen wird die Verbindung getrocknet, meist im Trockenschrank oder im Muffelofen. Viele Niederschläge fallen als undefinierte Hydrate aus. Durch das Trocken in der Hitze wird Kristallwasser entweder vollständig, oder soweit ausgetrieben, dass eine stöchiometrische Verbindung (z.B. definiertes Hydrat wie $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) resultiert.

Besonders geeignet sind Wägeformen mit hohen molarer Massen, weil die Gravimetrie dann sensitiver ist: Eine kleine Stoffmenge an Analyt führt wegen der hohen molaren Masse der Wägeform dann zu hohen Auswaagen. Große Auswaagen sind außerdem in der Regel mit einem kleineren relativen Wägefehler behaftet wie kleine Auswaagen. Beispiele für Wägeformen mit hoher molarer Masse sind beispielsweise:

a) Fällung von Metallen als Metalloxinate (z.B. MeOx_3): 1 mmol Al^{3+} als Analyt führt beispielsweise wegen der hohen molaren Masse von AlOx_3 zu einer Auswaage von 0,4592 g Aluminiumoxinat.

b) Fällung von K^+ als Kaliumtetrphenylborat. 1 mmol K^+ (0,0391 g) führen zu einer Auswaage von 0,3583 g Kaliumtetrphenylborat.

Ein typisches Problem der Gravimetrie ist, dass ein Fällungsreagenz häufig mit vielen Analyten schwerlösliche Niederschläge bildet. So können häufig die Anwesenheit von Fremdionen in der Probelösung die quantitative gravimetrische Bestimmung eines einzelnen enthaltenen Ionenart stören.

b) Durch das Trocken kann eine ausgefällte Verbindung (Fällungsform) auch in eine andere überführt werden. Voraussetzung für eine gravimetrische Verwendung ist dann jedoch, dass diese Umsetzung quantitativ erfolgt. So kann z.B. gefälltes $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen beim Trocken quantitativ in Fe_2O_3 überführt werden, das dann ausgewogen wird. Die Fällungsform und die Wägeform müssen also nicht zwangsläufig identisch sein.

c) Gewünscht ist ein möglich geringes Löslichkeitsprodukt der Fällungsform. Dieses gibt die Sättigungskonzentration der Ionen in der Lösung an. Liegen die tatsächlichen Konzentration höher, so fällt so lange das Salz aus, bis der K_L -Wert erreicht ist. Da eine möglichst vollständige Fällung erwünscht ist, sollte der K_L -Wert möglichst klein sein.

Nr. 5

a) Das schwerlöslich der Salze ist das mit dem kleinsten Löslichkeitsprodukt, also MnCO_3 . Die Lösungsreaktion kann man folgendermaßen formulieren: $\text{MnCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$

Das allgemeine Massenwirkungsgesetz für diese Reaktion lautet:

$$K = \frac{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{MnCO}_3)}$$

Da aber MnCO_3 als Bodensatz vorliegt, beeinflusst seine genaue Konzentration nicht die Gleichgewichtseinstellung. Für das Löslichkeitsprodukt kann man also schreiben:

$$K_L = c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$$

b) Der am besten lösliche der 3 Stoffe ist der mit dem höchsten Löslichkeitsprodukt, also CaCO_3 . Die Konzentration an Ca^{2+} in der gesättigten CaCO_3 -Lösung entspricht der Konzentration an CO_3^{2-} in Lösung, da beide Ionen im Verhältnis 1:1 in der Formeleinheit CaCO_3 vorhanden sind. Für jedes in Lösung gehende Ca^{2+} geht auch ein CO_3^{2-} in Lösung. Insgesamt gilt also: $c(\text{CaCO}_3) = c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = x$

Mit dem Löslichkeitsprodukt lässt sich x berechnen:

$$5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} = x^2 \Rightarrow x = \sqrt{5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = 7,071 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = c(\text{CaCO}_3)$$

Nr. 6

a) Salpetersäure bildet beim Lösen nitrose Gase (primär NO , welches später zu NO_2 abreagiert).

Oxidation: $(\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-) \cdot 3$

Reduktion: $(4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 2$

Redox: $3\text{Pb} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

Redox (mit Gegenionen): $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_3(aq) \rightarrow 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(aq) + 2\text{NO}(g) + 4\text{H}_2\text{O}$



Berechnung mit stöchiometrischen Grundgesetzen

$$n(PbSO_4) = \frac{m(PbSO_4)}{M(PbSO_4)} = \frac{0,3806g}{303,3 \frac{g}{mol}} = 0,00125486mol$$

$$m(Pb) = n(Pb) \cdot M(Pb) = 0,00125486mol \cdot 207,2 \frac{g}{mol} = 0,26001g$$

Berechnung mithilfe des gravimetrischen Faktors (analytischer Faktor, vgl. Tabellenbuch)

$$m(Pb) = F_{grav} \cdot m(PbSO_4) = 0,6832 \cdot 0,3806g = 0,2600g$$

Berechnung des Massenanteils in der Legierung

$$w(Pb) = \frac{m(Pb)}{m(Legierung)} = \frac{0,26001g}{0,9563g} = 0,2719 \hat{=} 27,19\%$$

c) Umformulierung der Frage: In welchem Volumen der gesättigten $PbSO_4$ -Lsg. sind gerade 3 mg Blei enthalten?

Löslichkeitsprodukt: $K_L = c(Pb^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-})$

Da in der gesättigten $PbSO_4$ -Lsg. $c(Pb^{2+}) = c(SO_4^{2-}) = x$ gilt, kann man berechnen:

$$K_L = x^2 \Rightarrow x = \sqrt{K_L} \Rightarrow x = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-8} \frac{mol^2}{L^2}} = 1,2247 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L} = c(Pb^{2+})$$

$$3 \text{ mg } Pb^{2+} \hat{=} 1,448 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

In welchem Volumen sind $1,448 \cdot 10^{-5}$ mol enthalten?

$$V(Lsg.) = \frac{n(Pb^{2+})}{c(Pb^{2+})} = \frac{1,4478 \cdot 10^{-5} mol}{1,2247 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}} = 0,116L \hat{=} ca. 115mL$$

d) Multipliziert man den gravimetrischen Faktor mit der Auswaage, so entspricht das als Ergebnis $m(PbS)$.

$$F = \frac{a \cdot M(X)}{M(A)} = \frac{1 \cdot 239,3 \frac{g}{mol}}{303,3 \frac{g}{mol}} = 0,78899$$

a: Anzahl der Atome X in der Verbindung A, hier 1

X: Analyt, hier PbS

A: Auswaage, hier $PbSO_4$

Dieser gravimetrisch Faktor hätte auch direkt im Tabellenbuch (Küster-Thiel) nachgeschlagen werden können.

Nr. 7

$$F = \frac{a \cdot M(X)}{M(A)} \quad \text{vgl. Lösung Aufgabe Nr. 6d)}$$

$$F(ZnO) = \frac{1 \cdot 65,39 \frac{g}{mol}}{81,39 \frac{g}{mol}} = 0,8034$$

$$F(ZnOx_2) = \frac{1 \cdot 65,39 \frac{g}{mol}}{353,69 \frac{g}{mol}} = 0,1849$$

b) Je kleiner der stöchiometrische Faktor, desto geeigneter ist die Wägesubstanz. Bei einer gegebenen Auswaage (z.B. 1,000 g) ist mit kleiner werdendem stöchiometrischen Faktor die Analytmasse geringer, d.h. der Nachweis empfindlicher. Ein gute Wägeform besitzt eine hohe molare Masse, d.h. schon kleine Analytmengen führen zu einer hohen Auswaage (vgl. auch Lösungen zur Aufgabe 3). Somit ist die Wägeform Zinkoxinat, was die Sensitivität des Nachweisen angeht, besser geeignet.

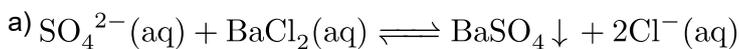
$$c) m(\text{Zn}) = F \cdot m(\text{Auswaage}) = 0,1849 \cdot 0,2805 \text{ g} = 0,05186 \text{ g}$$

Berücksichtigung der Aliquotierung:

$$m(\text{Zn}) = \frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \cdot 0,051864 \text{ g} = 0,20746 \text{ g}$$

$$w(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m(\text{Legierung})} = \frac{0,20746 \text{ g}}{1,500 \text{ g}} \approx 0,1383 \cong 13,83\%$$

Nr. 8



b) Durch die Verwendung von SO_4^{2-} im Waschwasser wird erreicht, dass weniger BaSO_4 in die Lösung geht, da das Ionenprodukt $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$ schon bei kleineren Ba^{2+} -Konzentrationen die Löslichkeitsgrenze (Löslichkeitsprodukt) überschreitet.

c)

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = m(\text{Auswaage}) \cdot F \Rightarrow m(\text{Auswaage}) = \frac{m(\text{SO}_4^{2-})}{F}$$

$$\Rightarrow m(\text{Auswaage}) = \frac{w(\text{SO}_4^{2-}) \cdot m(\text{Probe}) \cdot \text{Aliquotierung}}{F} = \frac{0,733 \cdot 1,032 \text{ g} \cdot 0,1}{0,4116} = 0,18378 \text{ g}$$

F (0,4116) aus Tabellenbuch (Küster-Thiel)

d) $K_L = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$

Wasser

$$c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = x$$

$$K_L = x^2 \Rightarrow x = \sqrt{1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = 1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = c(\text{BaSO}_4)$$

Stoffmenge in 100 mL

$$n(\text{BaSO}_4) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Schwefelsäure

Vereinfachend kann man auch davon ausgehen, dass $c(\text{SO}_4^{2-})$ konstant $c=0,005 \text{ mol/L}$ beträgt, und das bei Waschen in Lösung gehende SO_4^{2-} vernachlässigen. Dann erspart man sich das Lösen einer quadratischen Gleichung.

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,005 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{K_L}{c(\text{SO}_4^{2-})} \Rightarrow c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}}{0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\bullet c(\text{BaSO}_4) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Streng genommen erhöht sich mathematisch die SO_4^{2-} -Konzentration (sowie die Ba^{2+} -Konzentration) durch den Lösungsvorgang um den Betrag x:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,005 \text{ mol/L} + x; \quad (\text{Ba}^{2+}) = x.$$

Für das Löslichkeitsprodukt folgt dann:

$$1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} = x \cdot (x + 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \Rightarrow x^2 + 0,005x - 1 \cdot 10^{-10} = 0$$

$$x_1 \approx 1,995 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \quad (x_2 \approx -0,005 \text{ mol/L})$$

$$\text{c}(\text{BaSO}_4) \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Stoffmenge in 100 mL; $n(\text{BaSO}_4) = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$

Benutzt man statt Wasser eine verdünnte Schwefelsäure, so ist das beim Waschen maximal verloren gehende BaSO_4 im idealisierten Fall um den Faktor 500 kleiner. „Die tatsächlich in Lösung gehende Menge wird aber meist viel größer sein, da eine zusätzliche Kolloidbildung, unvollständige Gleichgewichtseinstellung und wachsende Löslichkeit durch Komplexbildung mit überschüssigem Reagenz und Verluste durch den Waschprozess keine Berücksichtigung finden.“ (Jander G. und E. Blasius (1968): Einführung in das anorg. chem. Praktikum, 8. Aufl.)

Nr. 9

$$\text{a) } w(\text{Dolomit}) = \frac{m(\text{Dolomit})}{w(\text{Probe})} = \frac{493,4 \text{ mg}}{523,2 \text{ mg}} \approx 0,9430 \quad w(\text{H}_2\text{O}) = 1 - w(\text{Dolomit}) = 1 - 0,9430 = 0,0570 \text{ (5,7\%)}$$

b) Genau wie Kalk (CaCO_3) beim Kalkbrennen in CaO überführt wird, wird MgCO_3 in MgO überführt.



c) Es wird berechnet welche Masse an MgO und CaO anfällt, wenn 100 g MgCaCO_3 geglüht werden. Die Masse entspricht vom Zahlenwert der prozentualen Restmasse beim Glühen. Die Differenz zu 100% entspricht dem Glühverlust.

	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	→	MgO	+	CaO	+ CO_2
Masse:	100 g					
Umrechnung in Stoffmenge:	0,54229 mol (M = 184,403 g/mol)		0,54229 mol		0,54229 mol	
Umrechnung in die Masse			21,856 g (M = 40,30 g/mol)		30,411 g (M = 56,08 g/mol)	

$$m(\text{Auswaage}) = 21,856 \text{ g} + 30,411 \text{ g} = 52,268 \text{ g}$$

$$w(\text{Auswaage}) = \frac{m(\text{Auswaage})}{m(\text{Probe})} = \frac{52,268 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0,5227 \quad \text{Glühverlust: } w = 1 - 0,5227 = 0,4773 \text{ (47,73\%)}$$

d) Ein empfindlicher Eisennachweis ist der blutrote Thiocyanato-Komplex der entsteht, wenn man zu einer Fe^{2+} -haltigen Lösung Thiocyanat-Ionen (SCN^-) zugibt.

Nr. 10

a) Lösevorgang: $\text{Al} + 3 \text{HCl}_{\text{aq}} \rightarrow 1,5 \text{H}_2 + \text{AlCl}_3_{\text{aq}}$ **Merke: Unedle Metalle lösen sich in nichtoxidierenden Säuren unter Wasserstoffentwicklung auf. Besonders unedle Metalle sogar in Wasser oder Laugen (z.B. Na).**

Niederschlagsbildung: $\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ **Merke: Die meisten Metallhydroxide sind schwerlöslich! Nur die Hydroxide der Alkalimetalle (NaOH, KOH etc.) und einige weitere Ausnahmen sind leichtlöslich.**

Glühen: $2 \text{ Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}_{(g)}$ **Merke:** Beim Glühen werden Metalloxide, Metallsulfide, Metallcarbonate stets in Metalloxide überführt.

b) Aluminiumhydroxid schließt beim Fällen Wasser mit ein. Auch durch Trocknen kann dieses nicht vollständig entfernt werden. Das Aluminiumhydroxid enthält also noch undefinierte Mengen Kristallwasser, die die Auswaage beeinflussen. Trocknet man bei erhöhter Temperatur, so wandelt sich ein Teil des Al(OH)_3 schon zu Al_2O_3 , während ein Teil noch Kristallwasser enthält. Nur bei sehr hohen Temperaturen (Glühen) ist gewährleistet, dass kein Wasser mehr vorliegt und sich Al(OH)_3 vollständig zu Al_2O_3 umgewandelt hat, so dass eine definierte Wägeform vorliegt.

c) Wie viele andere Metalle auch, kann Al^{3+} durch eine zu hohe OH^- -Konzentration wieder Komplex in Lösung gehen: z.B. $\text{Al(OH)}_3_{(s)} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al(OH)}_4]^-_{\text{aq}}$ (hier: Tetrahydroxidoaluminat(III)-Komplex)

d) Würde man mit Wasser waschen, so könnten kleinere Mengen des Al(OH)_3 wieder in Lösung gehen, so dass es zum Substanzverlust kommt. Zu hohe Hydroxid-Konzentration ist jedoch auch beim Waschen zu vermeiden, da auch hier Al(OH)_3 als Komplex in Lösung geht (siehe vorangegangene Teilaufgabe).

An der Formulierung des Löslichkeitsprodukts $K_L \approx c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)$ lässt sich erkennen, dass durch eine mäßige Erhöhung der OH^- -Konzentration (nicht zu hoch, da sonst Komplexbildung), die sich in Lösung befindende Al^{3+} -Konzentration senken lässt. Erhöht man $c(\text{OH}^-)$, so muss $c(\text{Al}^{3+})$ mathematisch kleiner werden, da der K_L -Wert bei gegebener Temperatur konstant ist. Es wird also durch das Waschen mit NH_3 -Lsg. verhindert, dass Al^{3+} in Lösung geht.

e) Gravimetrische Untersuchungen sind besonders zeit- und arbeitsaufwändig. Erst muss gefällt, dann filtriert und dann gegläht werden. Das kostet viel Zeit. Komplextometrische Titrations sind einfacher und schneller durchzuführen – auch automatisiert. Bei der komplexometrischen Bestimmung mit EDTA werden alle mehrwertigen Metallionen (Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+}) mit komplexiert und würden das Ergebnis verfälschen. Solche Metalle würden also stören. Begleitstoffe in der Legierung: Fe, Pb etc.

f) 158,4 mg Al_2O_3 entsprechen 0,001553535 mol Al_2O_3 . Diese Stoffmenge enthält also $2 \cdot 0,001553535 \approx 0,00310707$ mol Al^{3+} . Da nur ein Aliquot von 50 mL eingesetzt wurde, aber 250 mL Probelösung hergestellt wurden, ist in der gesamten Probelösung $5 \cdot 0,00310707$ mol $\approx 0,01553535$ mol Al^{3+} enthalten. Im Feststoff sind entsprechend 0,01553535 mol elementares Al enthalten. Das sind ca. 0,4192 g. Der Massenanteil an Aluminium im Feststoff beträgt also ca. $w = 19,96\%$.

11. Gesteinspulver

a) 0,5 g CaCO_3 sind ca. 0,0049955 mol CaCO_3 . In der gesamten Probelösung (100 mL) müssen also wegen der Aliquotierung enthalten sein. $n(\text{Ca}^{2+}) = 4 \cdot 0,0049955$ mol = 0,019982 mol Ca^{2+} . Das sind ca. 0,8009 g Ca^{2+} . Diese Masse muss auch im eingesetzten Gesteinspulver enthalten sein. Da $w(\text{Ca}^{2+}) = 18\%$:

$$m(\text{Gestein}) = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{w(\text{Ca}^{2+})} = \frac{0,8009 \text{ g}}{0,18} \approx 4,45 \text{ g}$$

b) $K_L(\text{CaC}_2\text{O}_4) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

Erhöht man die Oxalat-Konzentration, muss die lösliche Ca^{2+} -Konzentration sinken, da der K_L -Wert konstant ist. Man wäscht deshalb nicht mit Wasser, sondern mit Oxalat-haltiger Lösung (z.B. der Mutterlauge oder mit Ammoniumoxalat-Lösung).

c) $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$ oder $2 \text{ CaC}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CaCO}_3 + 2 \text{ CO}_2$