

## AC-Übungsaufgaben in Vorbereitung auf die 2. Teilklausur zum Liebig-

Laboratorium (WS 2010/11), Stichpunkte zur Lösung

15.01.2015

**Aufgabe 1.** Berechnen Sie die pH-Werte folgender wässriger Lösungen:

(Zunächst gegebene  $K_S$ -Werte in  $pK_S$ -Werte umrechnen.)

a) Ethansäure ( $pK_S = 4.75$ ):  $pH = \frac{1}{2} (pK_S - \lg c_0) = \mathbf{3.03}$

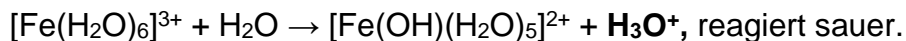
b) Blausäure ( $pK_S = 9.40$ ):  $pH = \frac{1}{2} (pK_S - \lg c_0) = \mathbf{4.83}$

c) Ammoniak (durch Umrechnen:  $pK_B = 4.75$ ):  $pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_B - \lg c_0) = \mathbf{11.37}$

d) Fluorwasserstoffsäure ( $pK_S = 3.14$ ):  $pH = \frac{1}{2} (pK_S - \lg c_0) = \mathbf{2.72}$ .

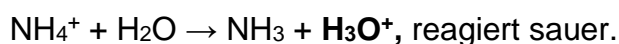
**Aufgabe 2.** Formulieren Sie die Vorgänge beim Auflösen der nachfolgend aufgeführten Verbindungen in Wasser. Geben Sie (wo möglich) eine entsprechende Reaktionsgleichung an.

- Der Hexaaquakomplex des Eisen(III)-chlorids ist eine KATION-Säure:



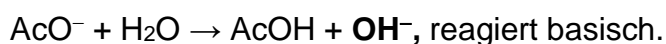
(Es laufen noch weitere Prozesse ab, Reaktion vereinfacht dargestellt!)

- Das Ammonium-Ion ist auch eine KATION-Säure:

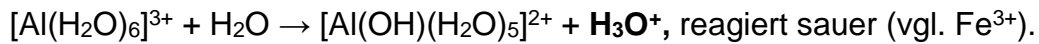


- Natriumnitrat ist ein Salz, das sich aus dem Kation einer starken Base und dem Anion einer starken Säure zusammensetzt. Aus der Titrationskurve wissen wir, dass der Äquivalenzpunkt dabei mit dem Neutralpunkt zusammenfällt, deshalb zeigen auch die Salze in diesem Fall eine **neutrale Reaktion in Wasser**.

- Das Acetat-Ion stellt eine ANION-Base dar:

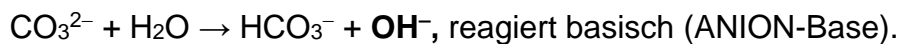


- Der Hexaaquakomplex des Aluminium(III)-chlorids ist eine KATION-Säure:

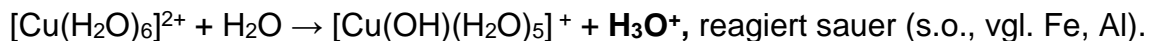


- Soda ist Natriumcarbonat („ist jedem nicht unbedingt klar“). Das Salz setzt sich aus dem Kation einer starken Base und dem Anion einer schwachen Säure zusammen.

Aus der Titrationskurve wissen wir, dass der Äquivalenzpunkt in diesem Fall nicht mit dem Neutralpunkt zusammenfällt, die Salze zeigen infolge der Protolyse eine basische Reaktion in Wasser:



- Kaliumchlorid: vgl. Natriumnitrat (s.o.).
- Der Hexaquakomplex des Kupfer(II)-sulfats ist eine KATION-Säure:



**Aufgabe 3.** Berechnen Sie die pH-Werte der nachfolgenden Salzlösungen.

(Grundlage zum Verständnis ist die vorherige Aufgabe.)

a) Ammoniumchlorid ( $c = 0.3 \text{ mol/L}$ ): Lösung reagiert sauer ( $\text{pH} < 7$ ).

$$\text{NH}_4^+ (\text{p}K_s = 9.25): \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \lg c_0) = \mathbf{4.89}.$$

b) Kaliumcyanid ( $c = 0.5 \text{ mol/L}$ ): ANION-Base liegt vor;  $\text{p}K_s(\text{HCN}) = 9.40$  (s. Aufg. 1).

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \lg c_0) = \mathbf{11.55}.$$

c) Natriumacetat ( $c = 0.08 \text{ mol/L}$ ): ANION-Base (s.o.).

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \lg c_0) = \mathbf{8.82}.$$

d) Natriumfluorid ( $c = 0.25 \text{ mol/L}$ ): ANION-Base (s.o.).

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \lg c_0) = \mathbf{8.27}.$$

**Aufgabe 4.** Berechnen Sie den pH-Wert folgender Pufferlösungen (Anteil der

Volumina jeweils gleich): a) Ammoniak/Ammoniumchlorid (0.1 m/0.01 m); b)

Ammoniak/Ammoniumchlorid (0.1 m/0.1 m):

Puffergleichung (Hasselbalch-Henderson) verwenden.

$$\text{pH} = 9.25 + \lg [0.1/0.01] = \mathbf{10.25}$$

$$\text{pH} = 9.25 + \lg [0.1/0.1] = \mathbf{9.25}.$$

**Aufgabe 5.** Welche Masse an Natriumacetat muss zu 500 cm<sup>3</sup> einer Ethansäurelösung der Stoffmengenkonzentration  $c = 0.5 \text{ mol/L}$  gegeben werden, damit ein pH-Wert von 5.00 erreicht wird?

z.B.: in 0.5 L der Essigsäure befinden sich 0.25 mol der Säure

Umformen der Puffergleichung (Logarithmengesetze!):

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg [\text{AcONa}] - \lg [\text{AcOH}]$$

$$x [\text{mol}] \quad 0.25 \text{ mol}$$

$$\lg x = \text{pH} - \text{p}K_s + \lg (0.25) = 5.00 - 4.75 - 0.6 = -0.35$$

$$x = 0.447 \text{ mol}.$$

$$M(\text{AcONa}) = 82.04; m = n \cdot M; \mathbf{m = 36.67 \text{ g}}.$$

**Aufgabe 6.** Berechnen Sie die pH-Werte für die Titrationskurve der Titration von 25 mL einer Ammoniaklösung ( $c = 0.1 \text{ mol/L}$ ) mit einer Salzsäure ( $c = 0.1 \text{ mol/L}$ ) am a) Startpunkt, bzw. nach Zugabe von b) 10 mL, c) 12.5 mL, d) 25 mL und e) 50 mL der Titratorlösung. Skizzieren Sie die zugehörige Titrationskurve und zeichnen Sie die berechneten Punkte ein. Wann wird der Titrationsgrad von  $\tau = 2$  erreicht und welchen annähernden pH-Wert weist die Lösung an diesem Punkt auf?

$$\text{p}K_s (\text{NH}_4^+) = 9.25; \text{p}K_s + \text{p}K_B = 14; \text{p}K_B (\text{NH}_3) = 4.75.$$

$$\text{a) Startpunkt: } \text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \lg c) = \mathbf{11.13}.$$

$$\text{Punkt b): Puffergleichung benutzen: Verhältnis } [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 1.5 / 1.0$$

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg ([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]) = \mathbf{9.43}.$$

$$\text{Punkt c): Puffergleichung benutzen: Verhältnis } [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 1 / 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}} + \lg \left( \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right) = \mathbf{9.25}.$$

Punkt d): Äquivalenzpunkt ist erreicht: eine **0.05 m** Ammoniumchlorid-Lösung liegt jetzt vor, da  $V = 50 \text{ mL}$ . (Überlegung: Lösung sollte nun sauer reagieren!)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (9.25 - \lg c_0) = \mathbf{5.28}.$$

Punkt e): Titrationsgrad  $\tau = 2$  bedeutet, dass doppelt soviel Titratorlösung zugegeben wurde, als bis zum Äquivalentpunkt ( $\tau = 1$ ) benötigt wurde, d.h. der pH-Wert wird jetzt näherungsweise (warum?) nur noch durch den pH-Wert der  $0.1 \text{ m HCl}$  bestimmt:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \text{ (annähernd)}.$$

**Aufgabe 7.** Eine zweiprotonige Säure ( $\text{H}_2\text{A}$ ) besitzt folgende  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte:  $\text{p}K_{\text{S}1} = 2.35$  und  $\text{p}K_{\text{S}2} = 9.78$ . a) Bei welchen pH-Werten gelten die Beziehungen  $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{HA}^-]$  bzw.  $[\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}]$ ?

Es könnte sich um eine Aminosäure handeln, entsprechend der Puffergleichung gilt am jeweiligen Pufferpunkt:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}1} = 2.35 \text{ für } [\text{H}_2\text{A}] = [\text{HA}^-]$$

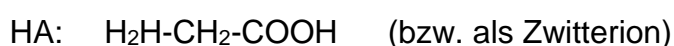
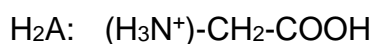
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}2} = 9.78 \text{ für } [\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}].$$

b) Welche der genannten Spezies liegt in einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von 2.00 als Hauptspezies vor? **Die Spezies  $\text{H}_2\text{A}$ .**

c) Hauptspezies bei  $\text{pH} = 6.00$ :  **$\text{HA}^-$**

Hauptspezies bei  $\text{pH} = 10.00$ :  **$\text{A}^{2-}$**

Konkrete Strukturformeln der einzelnen Spezies für die Aminosäure Glycin:



**Aufgabe 8.** Glycin unterscheidet sich strukturell von Ethansäure lediglich durch Substitution eines H-Atoms an der Methylgruppe gegen eine Aminfunktion. Erklären Sie, warum der Wert  $pK_{S1}$  des Glycins (2.35) so deutlich kleiner ist als der  $pK_S$ -Wert der Essigsäure (4.75)?

Wir hatten in der Vorlesung besprochen, dass elektronenziehende Substituenten (elektronegative Gruppen) die Acidität der Carboxylgruppe erhöhen, vgl. z.B. Chloressigsäure:  $pK_S = 2.70$ . Durch die Anwesenheit des noch elektronegativeren Stickstoffatoms ist der Effekt im Vergleich zum Cl noch weiter erhöht.

**Aufgabe 9.** Für die Aminosäure Cystein,  $HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$  sind folgende  $pK_S$ -Werte bekannt:  $pK_{S1} = 1.92$ ,  $pK_{S2} = 10.70$ ,  $pK_{S3} = 8.37$ . Berechnen Sie den pH-Wert für den Punkt, an dem eine wässrige Lösung dieser Verbindung keine Ionenbeweglichkeit im elektrischen Feld zeigt.

Der isoelektrische Punkt ist gemeint; die Thiofunktion des Cysteins hat den Charakter einer sauren Seitenkette:

$$pH_{IP} = \frac{1}{2} (pK_{S1} + pK_{S3}) = \mathbf{5.15}.$$

**Aufgabe 10.** Histidin, eine Aminosäure mit einer basischen Seitenkette, weist folgende  $pK_S$ -Werte auf:  $pK_{S1} = 1.80$ ,  $pK_{S2} = 9.33$ ,  $pK_{S3} = 6.04$ . Berechnen Sie den Wert  $pH_{IP}$  für diese Verbindung.

$$pH_{IP} = \frac{1}{2} (pK_{S2} + pK_{S3}) = \mathbf{7.69}.$$

**Aufgabe 11.** Ammoniumacetat wird als Feststoff in Wasser gelöst. Welchen pH-Wert weist diese wässrige Lösung auf? Gegeben:  $pK_S(CH_3COOH) = 4.75$ ;  $pK_S(NH_4^+) = 9.25$ . Begründen Sie die Antwort anhand einer Rechnung. Ist der pH-Wert von der Ausgangskonzentration ( $c_0$ ) abhängig (vgl. z.B. Beispiele in Aufgabe 3)?

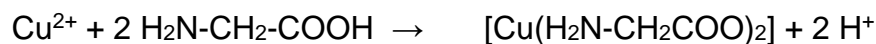
Zur Lösung und zum Verständnis der Aufgabe nutzen Sie bitte das Vorlesungsskript zur AC1-Vorlesung von Prof. Klüfers (pdf auf S. 101, Ampholyt), es gilt hier:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \{ \text{p}K_{\text{S}} (\text{NH}_4^+) + \text{p}K_{\text{S}} (\text{CH}_3\text{COOH}) \} = 7.00.$$

Beachten Sie, dass hier zufällig der pH-Wert am Neutralpunkt liegt, bei anderen Kombinationen von Kation und Anion schwacher Säuren bzw. Basen kann das anders aussehen. Der pH-Wert ist hier von der Ausgangskonzentration ( $c_0$ ) unabhängig.

**Aufgabe 12.** Was erwarten Sie, wenn Glycin mit einer wässrigen Kupfer(II)-sulfatlösung zur Reaktion gebracht wird und wie wird sich der pH-Wert dabei verändern? Skizzieren Sie eine Strukturformel für das mögliche Reaktionsprodukt.

Komplexbildung (vereinfacht):



Durch die Komplexbildung wird also der pH-Wert erniedrigt werden.

Der Komplex enthält noch 2 Wasserliganden in einer verzerrt oktaedrischen Molekülgeometrie (Wasserliganden axial angeordnet, weiter von der quadratischen Ebene der beiden Glycinato-Liganden entfernt).

**Aufgabe 13.** Skizzieren Sie eine Titrationskurve für die Umsetzung einer Ammoniaklösung mit Essigsäure (Titrand: Ammoniak, Titrator: Essigsäure,  $c_0 = 0.1$  mol/L jeweils).

Schauen Sie hierzu in den „Mortimer“ in das Kapitel 18 (Säure-Base-GG), am Schluss des Kapitels ist eine Titrationskurve für die umgekehrte Titration (Titrand Essigsäure mit Titrator Ammoniak) abgebildet. In unserem Fall hier kehrt sich nun die Titrationskurve entsprechend um.

## 2. Kalkkreislauf/Komplexometrie

**Aufgabe 14.** Beschreiben Sie das Grundprinzip einer komplexometrischen Titration.

Gehen Sie dabei auf folgende Sachverhalte ein: a) Welche Titratorlösung haben Sie konkret im Praktikum verwendet?

- Maßlösung: Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure („Titriplex III“),
- bildet stets sehr stabile 1 : 1 – Komplexe mit den meisten Metallkationen des PSE,
- hohe Beständigkeitskonstanten.

b) Formulieren Sie entsprechende Reaktionsgleichungen für die Bestimmung von zwei-, drei- bzw. vierwertige Metall-Kationen (selbst gewählte Beispiele).



c) Wie wird im Prinzip der Endpunkt erkannt und welche Bedeutung haben dabei Komplexbeständigkeitskonstanten?

- Verwendung von Metall-Indikatoren, die selbst recht stabile Komplexe mit den zu bestimmenden Metall-Ionen bilden, dabei Farbveränderung; am Endpunkt erfolgt eine Verdrängungsreaktion, da Komplexe mit edta stabiler; Eigenfarbe des Indikators wird sichtbar (Endpunkt).

d) Worauf ist besonders bei komplexometrischen Titrationen zu achten?

- peinlich sauber arbeiten, da Fremdionen leicht mit erfasst werden,
- pH-Wertbereiche beachten, da viele Komplexe nur in bestimmten Bereichen stabil sind bzw. auch die Indikatoren nur in bestimmten pH-Wert-Bereichen optimal arbeiten, da selbst schwache Säure-Base-Paare.

**Aufgabe 15.** Skizzieren Sie eine Molekülformel eines Komplexes gebildet aus Mn(II)-Ionen und dem Liganden edta. Erwarten Sie bezüglich des Fe(III)-Komplexes eine analoge Struktur bzw. Zusammensetzung (Begründung)?

- Oktaederkomplex: hier edta wirklich als sechszähniger Ligand, da das  $\text{Mn}^{2+}$  vom Ionenradius relativ groß ist (vgl. z.B. Abbildung Jander/Blasius, 2005, S. 430);
- bei  $\text{Fe}^{3+}$  keine Sechszähnigkeit nachgewiesen, da diese Ion offensichtlich schon zu klein; es ist mindestens ein Aqualigand gebunden, edta also nur fünfzähnig; spielt für die titrimetrische Bestimmung allerdings keine Rolle, da Stöchiometrie stets 1:1.

**Aufgabe 16.** Erläutern Sie das Prinzip einer komplexometrischen Rücktitration (z.B. häufig bei der Bestimmung von  $\text{Al}^{3+}$  angewendet).

- Prinzip: es wird ein Überschuss an edta-Maßlösung zugegeben; der Anteil der nicht verbrauchten (überschüssigen) Maßlösung wird „zurücktitriert“, indem eine direkte Titration mit einem anderen Metallkation (definierte Maßlösung, bestimmt über Urtiler) vorgenommen wird. Voraussetzung dabei ist, dass die Komplexe des Kations für die Rücktitration eine kleinere Komplexbeständigkeit aufweisen ( $\lg \beta$  kleiner als für das zu bestimmende Ion, häufig Zn oder Mg), da sonst eine Verdrängung aus dem zu Beginn gebildeten Komplex des zu bestimmenden Kations und edta erfolgen würde.

**Aufgabe 17.** Was verstehen wir unter „Wasserhärte“ und wie kommen die unterschiedlichen Grade dieses Phänomens zustande? Wie kann das Ausmaß der Wasserhärte bestimmt werden und durch welche Prozesse kann sie vermindert bzw. beseitigt werden?

- vgl. Text im Vorlesungsskript: Bestimmung z.B. durch Ca/Mg-Bestimmung mit edta,



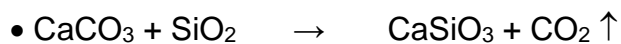
- temporäre Härte durch Erhitzen teilweise erreichbar, vollständige Entsalzung z.B. durch Ionenaustauschprozesse.

**Aufgabe 18.** Was versteht man unter „Gesamtalkalität“ eines Trink- oder Brauchwassers und wie kann diese Größe bestimmt werden?

- vgl. Text im Vorlesungsskript;

Definitionsgemäß: Titration aller Bestandteile eines Wassers, die oberhalb des Umschlagspunktes von Methylorange (pH 3.1 bis 4.4; rot nach gelborange) zugesetzte Säure binden (Titration vgl. Praktikumsskript).

**Aufgabe 19.** Bei der industriellen Zementgewinnung ist die Reaktion von Kalkstein mit Sand bei ausreichend hohen Temperaturen von Bedeutung. Formulieren Sie dazu eine Reaktionsgleichung und gehen Sie in diesem Zusammenhang auf die Eigenschaften der dabei beteiligten Säureanhydride ein.



Die beiden beteiligten Säureanhydride sind  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ , wobei das  $\text{CO}_2$  extrem leicht flüchtig ist,  $\text{SiO}_2$  dagegen nicht.

**Aufgabe 20.** Zur Einstellung einer Natronlauge-Maßlösung dient u.a. Kaliumhydrogenphthalat als Urtitersubstanz. Beschreiben Sie die Verfahrensweise der Herstellung einer Urtiterslösung dieser Substanz und die damit verbundene Einstellung der Laugen-Maßlösung.

- Summenformel KHP:  $\text{C}_8\text{H}_5\text{HKO}_4 = 204.22$
- exakt Menge (bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) einwiegen, im Maßkolben zur Eichmarke auffüllen; Lösung dient jetzt als Urtiters;

- Lauge z.B. ungefähr zu  $c = 0.1 \text{ mol/L}$  ansetzen und Faktorbestimmung durchführen (z.B. Phenolphthalein als Indikator).

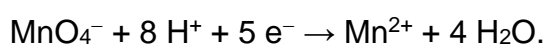
**Aufgabe 21.** Wie kann prinzipiell die Titerstellung einer Titriplex III-Lösung vorgenommen werden? Erläutern Sie die Verfahrensweise unter Verwendung von Reaktionsgleichungen.

- Die Titerstellung erfolgt mit hochreinen Metallen, z.B. mit Zink, das in verdünnter Schwefelsäure z.B. aufgelöst wird (vgl. Jander/Blasius, 2005, S. 433) oder mit bei  $110^\circ\text{C}$  getrockneten Salzen wie z.B.  $\text{CaCO}_3$ , das in verdünnten Mineralsäuren gelöst wird.

### 3. Redoxchemie

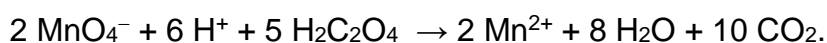
**Aufgabe 22.** Wie erfolgt die Herstellung und Titerstellung einer Kaliumpermanganat-Maßlösung (Reaktionsgleichung)? Was ist beim Umgang und bei der Aufbewahrung dieser Maßlösung zu beachten (Begründung)?

- Die Grundgleichung der Permanganatometrie in stark saurer Lösung lautet:



Ein Indikator ist für die meisten Reaktionen dieser Art nicht erforderlich, da eine deutliche Farbindikation durch den Wechsel des Permanganats (tiefviolett) nach praktisch farblos für das entstehende  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  gegeben ist.

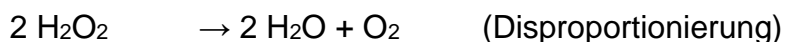
In der Regel werden Maßlösungen mit Äquivalentkonzentration hergestellt: für die obige Grundgleichung bedeutet das das Abwiegen von  $0.02 \text{ mol KMnO}_4$  und Auffüllen auf  $1 \text{ L}$ . Der genaue Titer wird anschließend mit dem Ur-titer Oxalsäure nach folgender Gleichung bestimmt:



Kaliumpermanganat-Maßlösungen sind nicht über längere Zeit titerbeständig. Sie sollten auf jeden Fall in braunen Flaschen möglichst im Dunklen aufbewahrt werden. Verunreinigungen, Licht, Staub o.ä. zersetzen diese Lösungen unter Abscheidung von Braunstein.

**Aufgabe 23.** Was erwarten Sie, wenn eine Perhydrol-Lösung mit wenig festem Kaliumpermanganat versetzt wird? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

- Perhydrol ist eine 30%ige Lösung von Wasserstoffperoxid. Katalysatoren zersetzen  $\text{H}_2\text{O}_2$  mehr oder weniger heftig unter Sauerstoff-Entwicklung:



In dieser Fall erfolgt die Reaktion extrem (!) heftig; ich habe Ihnen das Experiment einmal in der Vorlesung gezeigt.

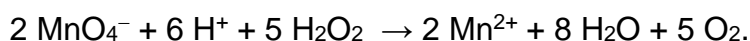
**Aufgabe 24.** Wasserstoffperoxid verhält sich wie eine schwache Säure und bildet zwei Arten von Salzen, welche sind dabei gemeint? Nennen Sie weiterhin einige wichtige Verwendungsmöglichkeiten für Wasserstoffperoxid in der Technik und im Haushalt.

- Zwei Arten von Salzen: Hydroperoxide und Peroxide, z.B.  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Bei der Reaktion von Na mit Sauerstoff entsteht z.B. das Peroxid. Ein weiteres wichtiges Peroxid ist das Bariumsalz ( $\text{BaO}_2$ ), das früher zur Darstellung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen genutzt wurde (Idee wie? Wie würden Sie  $\text{BaO}_2$  gewinnen können?) Anorganische Hydroperoxide haben praktisch keine Bedeutung, sie treten immer nur als extrem reaktive Zwischenspezies auf; stabiler sind dagegen die organischen Verbindungen  $\text{R-O-OH}$ .
- Zwei von Peroxiden: Papier- und Textilbleichprozesse, Waschmittel, Desinfektionsmittel in breitem Umfang.

**Aufgabe 25.** Welche Gehaltsbestimmungen haben Sie im Praktikum durchgeführt, die in die Kategorie „Redoxtitration“ einzuordnen sind? Geben Sie die vollständigen Reaktionsgleichungen dazu an und beschreiben Sie in jedem Fall das Prinzip der Endpunktserkennung.

- Bestimmung von Perborat: über Permanganometrie (vgl. Aufg. 22):

Peroxide allgemein:



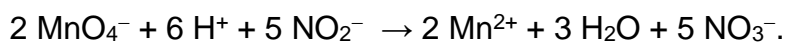
Berechnung: 1 mL 0.02 mol/L  $\text{KMnO}_4$  = 0.05 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 1.7007 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Durchführung in stark schwefelsaurer Lösung, Farbwechsel von farblos nach schwach rosa nach dem Äquivalenzpunkt (Permanganat dann im Überschuss).

- Bestimmung von Peroxid (in Reinigungsmitteln usw.):

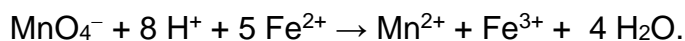
Gleichung und Indikation s. Perborat.

- Bestimmung von Nitrit:



Indikation ist jetzt wieder die Entfärbung, da ein definiertes Volumen der Permanganat-Lösung vorgelegt und das Volumen der zu analysierenden Lösung über die Zugabe aus der Bürette bestimmt wird. (Warum ist diese Verfahrensweise in dieser Art erforderlich? vgl. dazu auch Aufg. 38).

- Bestimmung von  $\text{Fe}^{2+}$  (Methode nach Reinhardt-Zimmermann):

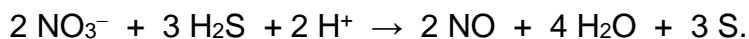


Farbumschlag von farblos nach schwach rosa (Überschuss an Maßlösung).

- Bestimmung von Peroxodisulfat

Direktbestimmung nicht möglich, Rücktitration über Permanganometrie, vgl. Aufg. 40.

**Aufgabe 26.** Ermitteln Sie für die folgenden Sachverhalte vollständige Reaktionsgleichungen, die Sie aus Teilgleichungen herleiten: a) Nitrat reagiert mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung zu Stickstoffmonoxid und elementarem Schwefel. (Beachten Sie, dass Schwefel elementar als  $S_8$  vorliegt. Es reicht aber aus, wenn Sie die Gleichungen mit „S“ formulieren.)



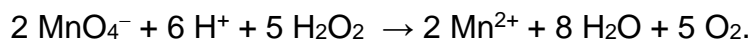
b) Kaliumpermanganat reagiert mit Kaliumchlorid in schwefelsaurer Lösung, wobei ein sehr giftiges Gas entsteht:



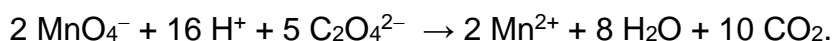
c) Kaliumdichromat reagiert mit Salzsäure unter Entwicklung eines giftigen Gases:



d) Wasserstoffperoxid reagiert mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung unter Gasentwicklung:



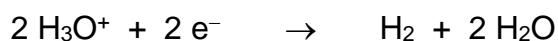
e) Natriumoxalat reagiert mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung unter Gasentwicklung:



*Alle Gesamtgleichungen aus Einzelgleichungen herleiten, nicht auswendig lernen!*

**Aufgabe 27.** Welcher Redoxvorgang läuft an der Normal-Wasserstoffelektrode ab und wie kann für diesen Fall gezeigt werden, dass eine pH-Wertabhängigkeit des Potentials vorliegt?

• Redoxvorgang an der Normal-Wasserstoffelektrode (NWE):



(oxidierte Form)                      (reduzierte Form)

NWE:  $E^0 = 0 \text{ V}$  (Definition);  $p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$

Einsetzen in die Nernst'sche Gleichung (für  $\text{H}_2$  Partialdruck verwenden) ergibt:

$$E = E^0 + 0,059/2 \cdot \lg([H_3O^+]^2 / p(H_2)) \quad (\text{Beachten: } \lg a^x = x \cdot \lg a)$$

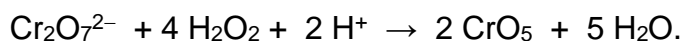
$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg [H_3O^+] \quad (\text{Beachten: } pH = -\lg [H_3O^+])$$

Lösung:

$$E = -0,059 \text{ pH (Potential ist pH-Wert abhängig).}$$

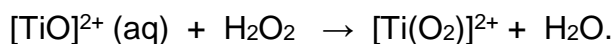
**Aufgabe 28.** Wie können Peroxide nachgewiesen werden? Nennen Sie zwei bekannte Nachweisreaktionen (Farben?) und geben Sie dazu die entsprechenden Reaktionsgleichungen an.

a) als Chromperoxid (tiefblaue Farbe des Komplexes),  $[Cr(O)(O_2)_2] = CrO_5$ :

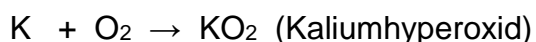


Beachten: Chromperoxid ist in wässriger Lösung leicht zersetzlich. Was passiert dabei? (Beachten Sie: Peroxide zerfallen leicht unter Abgabe von Sauerstoff, das bedeutet Teilvorgang Oxidation. Was wird dabei reduziert? - Denken Sie an die Grundregel, dass in der wässrigen Lösung beim Chrom nur die Oxidationsstufen III und VI von Bedeutung sind. Zerfallsreaktion in saurer Lösung formulieren....).

b) mit Titanylsulfat,  $[TiO]SO_4$  (gelb/gelborange Farbe des Komplexes):



**Aufgabe 29.** Bei der kontrollierten Reaktion von Kalium mit Sauerstoff entsteht ein Salz, formulieren Sie dazu die Reaktionsgleichung. Was passiert, wenn das Salz in Wasser gelöst wird und wie können die Reaktionsprodukte nachgewiesen werden? Geben Sie dazu alle Reaktionsgleichungen an.



Lösen in Wasser erfolgt spontan (!) unter Zersetzung in Sauerstoff und Wasserstoffperoxid, vgl. Praktikumsskript auf S. 39.

Sauerstoff-Nachweis als Gas mit Glimmspanprobe, Peroxid-Nachweis vgl. Aufg. 28.

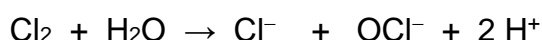
**Aufgabe 30.** Nennen Sie einige Stoffe, die die Zersetzung von Wasserstoffperoxid katalysieren. Formulieren Sie dazu die relevanten Teilgleichungen und leiten Sie daraus die Gesamtgleichung für den Redoxprozess ab.

- Katalysatoren: Licht, Staub, Blut (Eisenverbindungen), Braunstein, Fermente/ Katalase, Enzyme/Speichel, Platin, Chromate, Permanganat usw.)
- Die Zersetzungsgleichung ist stets dieselbe wie in Aufgabe 23 besprochen.

**Aufgabe 31.** Warum gehört Wasserstoffperoxid zu den Oxidationsmitteln der „grünen Chemie“? Nennen Sie ein anderes häufig für Bleichvorgänge genutztes Oxidationsmittel, das nicht in diese Kategorie gehört und dessen Einsatz in der Bevölkerung häufig kontrovers diskutiert wird. Welche Redoxprozesse sind in diesem Zusammenhang in wässriger Lösung von Bedeutung?

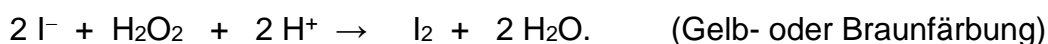
- Es geht um die Problematik „Chlor für Bleichzwecke usw.“ Bei der Nutzung von Peroxiden entstehen keine Umweltgifte.

Chlor disproportioniert in Wasser zu Chlorid/Hypochlorit:



Besser noch in Laugen zur Kali- bzw. Natron-Bleichlauge.

**Aufgabe 32.** Wie reagiert eine essigsäure Lösung von Kaliumiodid mit Wasserstoffperoxid (Reaktionsgleichung)? Diese Reaktion wird u.a. zum Prüfen auf Peroxide (z.B. in organischen Lösungsmitteln) genutzt. Wie „eindeutig“ schätzen Sie diese Verfahrensweise ein?

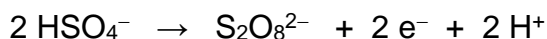


Nicht unbedingt eindeutig, schon der Griff zur „falschen“ Säure, würde Iod liefern.

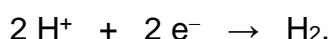
Welche Säuren sind gemeint?

**Aufgabe 33.** Wie wird Kaliumperoxodisulfat gewonnen? Beschreiben Sie den Prozess anhand von Reaktionsgleichungen. Welche Produkte entstehen bei der Elektrolyse einer verdünnten Schwefelsäurelösung?

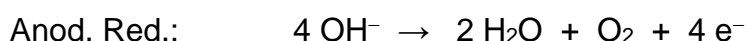
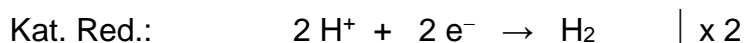
- Anodische Oxidation von konzentrierter Schwefelsäure (bzw. Hydrogensulfat):



- An der Katode erfolgt die Reduktion der Protonen:



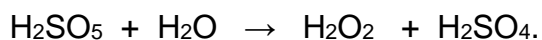
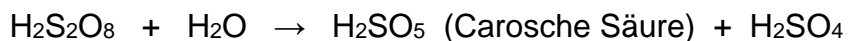
Bei der Elektrolyse einer verdünnten Schwefelsäure an Platinelektroden entstehen Sauerstoff und Wasserstoff:



Gesamtreaktion ist also die Zersetzung von Wasser zu  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ .

**Aufgabe 34.** Nach welchen Verfahren kann Wasserstoffperoxid gewonnen werden? Beschreiben Sie zwei technische Verfahren (eine Methode von historischer Bedeutung und das aktuell genutzte Verfahren). Welche noch ältere Methode ist von historischer Bedeutung?

- Anthrachinon-Verfahren (vgl. Mortimer)
- über Peroxodischwefelsäure (vgl. auch Praktikumsskript S. 43 unten)



Können Sie hier Redoxprozesse erkennen?



**Aufgabe 35.** Kaliumpermanganat kommt in der Natur nicht vor (warum)? Wie wird die doch sehr häufig benötigte Verbindung hergestellt (Reaktionsgleichungen)? Nennen Sie Möglichkeiten, wie Sie im Labor (im Reagenzglas) auf einfache Weise Permanganat erzeugen können (Reaktionsgleichungen).

- $\text{KMnO}_4$  ist instabil (s.o.), Zerfall in Braunstein unter Sauerstoffabgabe.

Technisch: Oxidation von  $\text{Mn}^{2+}$  mit Blei(IV)-oxid (oder mit  $\text{HNO}_3$ ).

Üben Sie sich im Aufstellen der Gleichungen!

Gesamt:  $2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

- im Labor z.B. durch Oxidation von  $\text{Mn}^{2+}$  in basischer Lösung:

$2 \text{Mn}(\text{OH})_2 + 5 \text{Br}_2 + 12 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{Br}^- + 8 \text{H}_2\text{O}$ .

(auch mit Hypobromit formulierbar, da Brom in Lauge Hypobromit ergibt).

**Aufgabe 36.** Der Restgehalt an Wasserstoffperoxid eines Abwassers einer Bleicherei wurde untersucht. Dazu wurden 50 mL Abwasser mit Kaliumpermanganat (Maßlösung,  $c = 0.02 \text{ mol/L}$ ) titriert. Berechnen Sie die Konzentration an  $\text{H}_2\text{O}_2$  (in  $\text{mol/L}$ ), wenn dabei durchschnittlich 3.4 mL der Maßlösung verbraucht wurden.

- Peroxid-bestimmung (s.o.):

$2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2$ .

$c_1 V_1 = c_2 V_2$  z.B. mit  $c_2 V_2$  für  $\text{KMnO}_4$ -Lösung;  $V_1$  für 50 mL Abwasser.

$c_1 = 0.00136 \text{ mol/L}$  (für 1 Permanganat)

Überlegung: 1  $\text{MnO}_4^-$  verbraucht 2.5  $\text{H}_2\text{O}_2$

Lösung:  $0.00136 \times 2.5 = 0.0034 \text{ mol/L}$ .

**Aufgabe 37.** Was genau ist „Perborat“? Beschreiben Sie unter Benutzung von Reaktionsgleichungen, wie Sie im Praktikum den Perborat-Gehalt einer wässrigen Lösung bestimmt haben. (Wenn Sie nur schwer zu recht kommen, dann vereinfachen Sie die Reaktionsgleichung in der Form, dass Sie sie zunächst nur mit Peroxid formulieren.)

vgl. Praktikumsskript S. 46

vereinfacht:  $2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2$ .

**Aufgabe 38.** Auf der Grundlage welcher Reaktionsgleichung haben Sie die permanganometrische Bestimmung von Nitrit vorgenommen? Zeigen Sie auf, wie Sie den Gehalt an Nitrit in der Analysenlösung berechnen: dazu wäre die zur Verfügung stehende Titratorlösung exakt mit einer Stoffmengenkonzentration von  $c = 0.02 \text{ mol/L}$  bestimmt worden (wie?). Wie ist es möglich, dass Sie bei einer zu schnell durchgeführten Titration die Bildung nitroser Gase feststellen können und welche Auswirkung wird das auf die Gehaltsbestimmung haben?

$2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{NO}_2^- \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{NO}_3^-$ .

Bsp. z.B. über  $c_1 V_1 = c_2 V_2$  usw.

Das generelle Problem ist hier, dass Nitrit in saurer Lösung  $\text{HNO}_2$  ergibt, die sich aber wieder schnell zersetzt:

$3 \text{HNO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Folgereaktionen schließen sich an („nitrose Gase“):

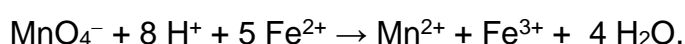
$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$

$2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$ .

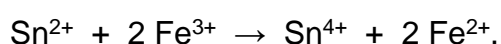
**Aufgabe 39.** Sie haben eine permanganometrische Eisenbestimmung durchgeführt (Methode nach Reinhardt-Zimmermann). In welcher Oxidationsstufe liegt das Eisen in der Analysenlösung vor und lässt sich die Bestimmung schon an diesem Punkt vornehmen? Wie ist deshalb die Analysenlösung für die eigentliche Bestimmung vorzubereiten? Beschreiben Sie die Arbeitsgänge ausführlich unter Benutzung von Reaktionsgleichungen, einschließlich der eigentlichen Bestimmung.

- Bestimmung von  $\text{Fe}^{2+}$  (Methode nach Reinhardt-Zimmermann):

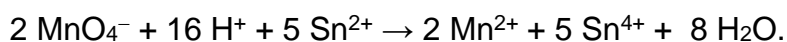


Farbumschlag von farblos nach schwach rosa (Überschuss an Maßlösung).

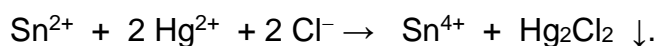
- Als Analysenlösung lag Ihnen eine salzsaure Eisen(III)-chlorid-Lösung vor. Für die permanganometrische Bestimmung (s. Gleichung) muss das  $\text{Fe}^{3+}$  also quantitativ zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert werden, das erfolgt mittels  $\text{SnCl}_2$ -Lösung:



Da die gesamte Fe-Menge (quantitativ) erfasst werden sollte, wird ein geringer Überschuss an  $\text{Sn}^{2+}$ -Lösung eingesetzt. Das führt erneut zu einem Problem: das überschüssige  $\text{Sn}^{2+}$  muss nun wieder entfernt werden, da es auch Permanganat-Maßlösung verbrauchen würde (vgl. elektrochemische Spannungsreihe):



Insofern wird noch der Überschuss des  $\text{Sn}^{2+}$  mit Quecksilber(II)-chlorid oxidiert, dabei entsteht schwerlösliches Quecksilber(I)-chlorid:



Quecksilber wird somit der Lösung entzogen, in löslicher Form würde es erneut Probleme bereiten (vgl. elektrochemische Spannungsreihe).

*Vgl. zu dieser Bestimmung auch die nachfolgende Aufgabe.*

**Aufgabe 40.** Für die Fe-Bestimmung (vgl. Aufgabe 39) wurde Ihnen eine chloridhaltige Probelösung ausgegeben. Zudem werden der Probe bei der Vorbehandlung weiterhin Chlorid-Ionen zugesetzt. Wie ist es überhaupt zu realisieren, dass in Gegenwart von Permanganat, in stark saurer Lösung, die Bestimmung möglich wird? Vergleichen Sie dazu die Werte der Normalpotentiale:  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1.51 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1.36 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$ . Nutzen Sie für Ihre Erklärung auch die Nernst-Gleichung.

- Entsprechend der gegebenen Potentiallage sollte in salzsaurer Lösung das Permanganat auch die Chlorid-Ionen zu Chlor oxidieren (würde zusätzlich Maßlösung verbrauchen!). Um diese „Nebenreaktion“ auszuschalten, gibt es die Möglichkeit das Potential  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1.51 \text{ V}$  abzusenken, möglichst unter das Potential des Redoxpaares  $\text{Cl}_2/2 \text{Cl}^-$ . Formulieren Sie dazu die Nernst-Gleichung:

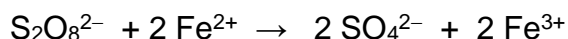
$E = E^0 + \lg ([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$ . (Sie sehen hier auch die starke pH-Wert-Abhängigkeit des Potentials!)

Setzen Sie nun bei der Probenbestimmung größere Mengen an  $\text{Mn}^{2+}$  zu (genau das ist in der Reinhardt-Zimmermann-Lösung drin:  $\text{MnSO}_4$ , s. z.B. Jander-Blasius), so werden Sie eine Potentialabsenkung bewirken.

(Was ist denn noch drin in der R.-Z.-Lösung? - Ein hoher Anteil an Phosphorsäure. Wozu das denn nun wieder? –  $\text{Fe}^{3+}$  würde eine Färbung der Lösung verursachen, wahrscheinlich gelb, der Umschlag nach farblos ( $\text{Mn}^{2+}$ ) wäre nicht zu sehen. Das zugesetzte Phosphat bildet das  $\text{Fe}^{3+}$  in komplexer Form (hier farblos), es ist sozusagen „maskiert“. Bei dieser Komplexbildung senkt sich obendrein auch noch das Fe-Potential ab, mal überlegen, warum das der Fall ist....)

**Aufgabe 41.** Warum kann eine Bestimmung von Peroxodisulfat nicht durch eine direkte Titration mit einer Permanganat-Maßlösung erfolgen? Schauen Sie zur Beantwortung einmal in die Tabelle auf S. 53 im Praktikumsskript. Nach welcher Methode haben Sie demnach die Bestimmung vorgenommen? Erläutern Sie die Schritte ausführlich (Reaktionsgleichungen verwenden). Wie erfolgt die Berechnung des Gehaltes?

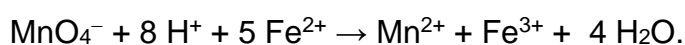
- Peroxodisulfat ist entsprechend der Potentiallage ein noch stärkeres Oxidationsmittel als Permanganat, deshalb geht es nicht, vgl.  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1.51 \text{ V}$  und  $E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2 \text{ SO}_4^{2-}) = +2.05 \text{ V}$ . (Bedenken Sie, dass eben gerade in der Technik Permanganat durch Oxidation von  $\text{Mn}^{2+}$  mit Peroxodisulfat gewonnen wird!) Es ist aber möglich,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  zu Sulfat zu reduzieren, als „mildes“ Reduktionsmittel dient dabei  $\text{Fe}^{2+}$  (hier in einer stabilen Form als „Mohrsches Salz“,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ).



Auch hier kann die gelbe Farbe der  $\text{Fe(III)}$ -Ionen stören, es ist möglich (s.o.)

Phosphorsäure zuzusetzen (farblose Komplexe, Maskierung).

Titration 1 (vgl. Praktikumsskript S. 51):

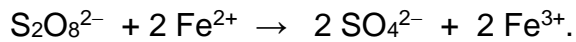


(leicht grünlich)      (schwach orange)

Sie bestimmen sozusagen den genauen Gehalt („Faktor“) der frisch hergestellten  $\text{Fe(II)}$ -Lösung, 25 mL (Verbrauch 1).

Titration 2:

Die zu bestimmende peroxodisulfathaltige Lösung wird mit 25 mL der präparierten  $\text{Fe(II)}$ -Lösung versetzt, dabei wird das enthaltende Peroxodisulfat verbraucht gemäß der Reaktion:



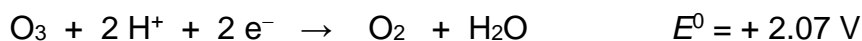
Anschließend wird dann der hierbei nicht verbrauchte Teil der Fe(II)-Lösung (muss also so berechnet sein, dass ein Überschuss vorlag) „zurücktitriert“ gemäß der Gleichung unter Titration 1 (Verbrauch 2).

Berechnung: Verbrauch 1 entspricht dem Gesamtanteil Fe. Durch Differenzbildung (Verbrauch 1 - Verbrauch 2) lässt sich der Anteil an Fe ermitteln, der für die Reduktion des Peroxodisulfats verbraucht wurde.

Warum sollte bei allen Arbeitsschritten *ausgekochtes* Wasser verwendet werden? – Die Lösungen sollten keinen Sauerstoff enthalten, da das  $\text{Fe}^{2+}$  doch recht rasch in Gegenwart von Luftsauerstoff zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert wird.

**Aufgabe 42.** In der Technik wird Peroxodisulfat durch Elektrolyse gewonnen (vgl. auch Aufgabe 33). Sind außer der elektrochemischen Variante noch andere Reaktionen denkbar? Nutzen Sie dazu die Werte für die Normalpotentiale im „Mortimer“ (Anhang A). Schreiben Sie zwei Reaktionsgleichungen auf.

- Im Prinzip nur noch durch Oxidation von Sulfat mit stärkeren Oxidationsmitteln denkbar, Ozon bzw. Fluor:



- ABER: Das Problem bei Fluor ist, dass nicht in wässriger Lösung gearbeitet werden kann. Warum nicht?

*Überprüfen Sie sich, ob Sie die zahlreichen Fragen im Praktikumsskript beantworten können....*