

$$10^{-5} = \frac{20^{-14}}{x} \quad k_B = \frac{k_w}{k_s}$$

24. Mai 1996

**Abschlußtest zum Praktikum Analytische Chemie II,  
Diplom Chemie 2. Semester im SS 1996**

1. 100 ml einer 0,1 mol/L  $\text{NH}_3$ -Lösung werden mit einer 1 mol/l HCl-Lösung titriert.  
a) Berechnen Sie (bei Vernachlässigung der bei der Titration stattfindenden Volumenänderung) den pH-Wert zu Beginn, nach der Hälfte sowie am Ende (Äquivalenzpunkt) der Titration. Geben Sie zusätzlich den pH-Grenzwert an, der bei deutlicher Übertitration erreicht wird.

$$p_{KB}(\text{NH}_3) = 5 \quad p_{K_s} = 9$$

- b) Skizzieren Sie die Titrationskurve und zeichnen Sie die berechneten Werte ein  
c) Sie haben als Farbindikator für diese Titration Methylorange (pH-Umschlagsbereich ca. 3-4,5), Methylrot (4-6) und Phenolphthalein (8-10) zur Verfügung. Welche Indikatoren wären zur Erkennung des Äquivalenzpunktes geeignet und warum?  
d) Warum beträgt der Umschlagsbereich der Farbindikatoren jeweils ca. 2 pH-Einheiten?

16 Punkte

2. Im Rahmen einer AOX-Bestimmung nach der DIN-Norm erhält man 20 ml eine HX-Lösung (HX ist HCl und HBr), die mit der galvanostatischen Coulometrie titriert werden (unter Verwendung von Natriumsulfat in der Elektrolytlösung).

- a) An welcher Elektrode (Katode oder Anode) findet die für die coulometrische Titration wichtige Reaktion statt und wie lautet die entsprechende Reaktionsgleichung? Welche Substanzen entstehen bei Verwendung von Natriumsulfat an der Gegenelektrode?  
b) Welche Konzentration hatte die HX-Lösung, wenn bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes 1930 s lang ein Strom von 0,5 A floß ( $1 F = 96500 \text{ Coulomb}$ )?  
c) Welches ist der Unterschied zwischen galvanostatischer und potentiostatischer Coulometrie?  
d) Was bedeutet AOX und was ist der wesentliche Grund für AOX-Bestimmungen (analog zu CSB- oder DOC-Best.) im Umweltbereich?

14 Punkte

3. Eine 0,01 mol/L Iodidlösung wird mit einer 1 mol/L Silbernitratlösung titriert, wobei die Titration potentiometrisch bei Verwendung einer Silbermeß- und Normalwasserstoffelektrode verfolgt wird (Volumenveränderungen vernachlässigen!).

$$E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = +0,80 \text{ V}; \text{ Nernst-Faktor} = 0,059 \text{ V pro Konzentrationsdekade}; L_p(\text{AgI}) = 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

- a) Berechnen Sie die Spannungsdifferenz zwischen Meß- und Normalwasserstoffelektrode zu Beginn der Titration (erster Tropfen Silbernitrat zugegeben) und am Äquivalenzpunkt sowie den erreichbaren Grenzwert bei deutlicher Übertitration.  
b) Welche allgemeinen Bedingungen müßte ein Redoxfarbindikator erfüllen, um den Äquivalenzpunkt dieser Titration zu erkennen?

12 Punkte

4. Nehmen Sie an, eine Schwermetallkomplexverbindung hätte bei einer bestimmten Wellenlänge einen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von  $10^3$  L/mol·cm.

- Welche Konzentration des Komplexes liegt in einer Lösung vor, in der man bei 1 cm Küvettenlänge eine Extinktion von 0,5 mißt?
- Wie groß ist die Nachweisgrenze des Verfahrens, wenn die einfache Standardabweichung des Untergrundsignals dieser photometrischen Methode einer Extinktion von 0,01 entspricht?
- Nehmen Sie an, daß es sich bei der vermessenen Wellenlänge um eine "Innerligandbande" handelt. Welche elektronischen Übergänge wären in diesem Zusammenhang möglich und wahrscheinlich (Bezeichnungen)?
- Nehmen Sie an, die Messung des Analyten würde durch die Absorptionsbande einer anderen Substanz gestört. Welche gerätebezogenen und chemischen Möglichkeiten könnten erwogen werden, um die "Störbande" zu reduzieren bzw. zu eliminieren? Geben Sie eine Reaktionsgleichung an, wie Sie z.B. eine Störung durch  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen chemisch beseitigen könnten.

14 Punkte

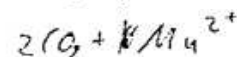
5.a) Skizzieren Sie schematisch den Strahlengang in einer Zweistrahl-AAS und berücksichtigen Sie dabei (nur) die wichtigsten Bauteile (Kurzbeschreibung der jeweiligen Funktion).

- Was ist Vorteil eines Zweistrahl- gegenüber Einstrahlgeräts?
- Vergleichen Sie AAS mit AES bezüglich Nachweisstärke, spektraler Interferenzwahrscheinlichkeiten sowie der Möglichkeit zur Multielementanalyse (jeweils kurz begründen).
- Ist zur Bestimmung der Erdalkalien und Lanthanoiden besser eine Luft/Acetylen- oder eine Lachgas/Acetylenflamme geeignet und warum?
- Ist die gemessene Extinktion einer Strontiumchlorid- im Vergleich zu einer Strontiumphosphatlösung gleicher Strontiumkonzentration gleich oder unterschiedlich (kurze Begründung!)?
- Ist die Verwendung der ET-AAS besser geeignet für die Bleispurenbestimmung in einer Lebensmittel- oder in einer Gesteinsprobe (warum)?

20 Punkte

6. Formulieren Sie die (stöchiometrischen) Gleichungen für folgende Reaktionen:  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{KMnO}_4$

- Oxalat wird mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung titriert
- Cu(II)-sulfat reagiert mit einer Kaliumiodidlösung
- Borsäure in Gegenwart von Mannit
- Calciumchloridlösung bei Titration mit dem Dinatriumsalz der EDTA



12 Punkte

7. Beantworten Sie kurz folgende Fragen bzw. definieren Sie die folgenden Begriffe:

- Welches Reaktionsprodukt indiziert Endpunkt bei Chloridbestimmung nach Mohr? (inklusive Reaktionsgleichung für diese Produktbildung)
- Stellen Sie die Nernst-Gleichung für die Potentialberechnung der Ce(IV)/Ce(III)-Redoxreaktion an einer Pt-Elektrode auf
- Wie ist die Zusammensetzung einer Kalomelektrode?
- Nennen Sie drei verschiedene Typen von Kalibrationsverfahren, die z.B. bei atomspektrometrischen Bestimmungsmethoden angewandt werden können (mit Kurzangabe des wesentlichen Charakteristikums des Verfahrens)
- Was für Kurven werden in der Voltammetrie aufgenommen?
- Was versteht man unter Polarographie?

12 Punkte

100 Punkte