

Chemie für Studierende der Humanmedizin, Zahnheilkunde und Biologie/Lehramt

Übungen AC

Die folgenden Lösungsansätze sind **kein** Ersatz für die Übungen.

Sie geben bei Rechenwegen nur einen Lösungsansatz wieder.

Dazu gibt es in den Übungen viele Zusatzinformationen.

Bei Rechenansätzen werden mathematische Kenntnisse der Potenzgesetze und der Logarithmengesetze vorausgesetzt.

Übungsaufgaben

1. Nennen Sie die Hauptbestandteile eines Atoms

Atome bestehen aus

positiv-geladenem **Atomkern** und negativ-geladener **Atomhülle**.

Atomkern:

Protonen, Neutronen

99,95 - 99,98 % der gesamten Materie

Dichte: $\rho \approx 10^{14} \text{ g/cm}^3$ oder 10^{17} kg/m^3

Größe: $\phi \approx 10^{-14}$ bis 10^{-15} m

Atomdurchmesser: $\phi \approx 10^{-10} \text{ m}$

D.h., der Kern hat Stecknadelkopfgröße, das Atom aber einen Durchmesser von ca. 10^{-10} m .

Atomhülle:

Elektron, e oder e^-

Gesamtmasse der Elektronen: 0,02 - 0,05 % der Atommasse.

Dichte der Atomhülle: $2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$.

Masse des Elektrons: $0,9 \cdot 10^{-27} \text{ g}$ entspricht $1/1835 \text{ m(p)}$.

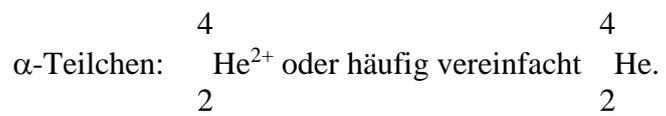
2. Versuchen Sie eine korrekte Schreibweise für das Kation ${}^7\text{Li}$ zu finden. Enthalten sein müssen die Ordnungszahl (Z), die Massenzahl (A) und die Ionenladung.

A	7
E ⁺	Li ⁺
Z	3

Die Ladung muss 1+ sein, denn Lithium ist in der ersten Gruppe.

3. Welche radioaktive Strahlung kennen Sie? Charakterisieren Sie die Strahlung.

a) Abspaltung eines Heliumkerns: **α -Strahlung**

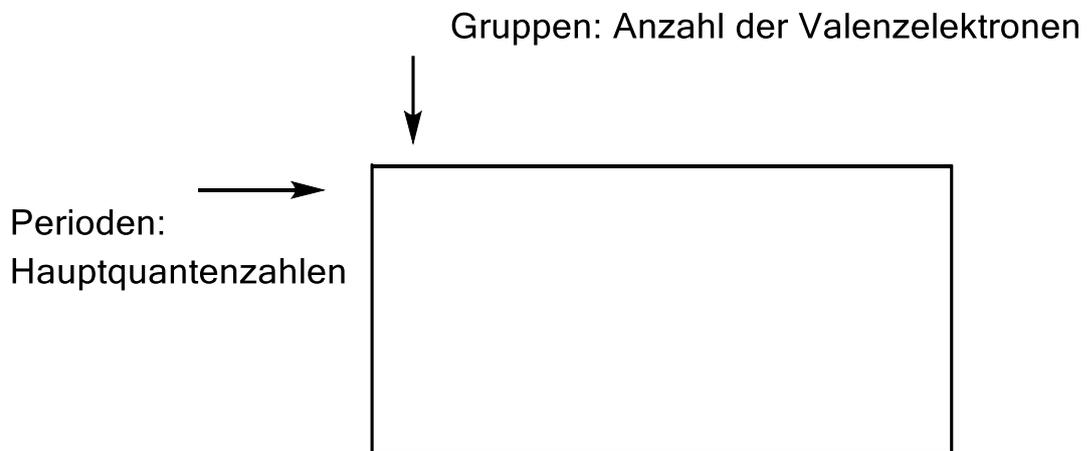


b) Abspaltung eines Elektrons e^- : **β -Strahlung.**

c) Elektromagnetische Strahlung: **γ -Strahlung.**

4. Nach welchem Schema ist das Periodensystem aufgebaut?

Grober Aufbau des Periodensystems



Atomradien



Elektronegativität



5. Was ist ein Mol und warum benötigt man den Begriff überhaupt?

$$1 \text{ mol} \equiv 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen}$$

Das Mol wird auch als N_L oder N_A , Loschmidt'sche Zahl oder Avogadro-Konstante bezeichnet. Sie ist eine vom Menschen selbst gewählte Zahl und hat eine relative große Unsicherheit von 10^{-8} , was auf die „Unsauberkeit“ selbst der reinsten Elementproben zurückzuführen ist.

Die Zahl ist deswegen so groß, weil die Atome so klein sind. Nur bei einer so hohen Teilchenzahl gelangt man in den Bereich von gut wägbaren Substanzmassen.

Die internationale Bezeichnung ist die Stoffmenge n , z.B. $n = 1 \text{ mol}$.

Bei chemischen Reaktionen ist die Stöchiometrie wichtiger als Massen. Zuerst muss man die umzusetzenden Stoffmengen, d.h. die stöchiometrischen Koeffizienten kennen, bevor man auf Massen umrechnen kann.

6. Stellen Sie das Massenwirkungsgesetz für die Reaktion $2 A \rightleftharpoons B$ auf.

Hier wird in den Übungen ausführlich auf Herleitung des MWG nach Guldberg und Waage eingegangen.

$$K = \frac{c(B)}{c^2(A)}$$

Beachten Sie hier bitte, dass Stoffmengenkonzentrationen schon seit langem mit dem kleinen c gekennzeichnet sind (IUPAC-Nomenklatur). In Teildisziplinen der Naturwissenschaften hält sich immer noch die eckige Klammer, [Stoff], die aber heute für Komplexe reserviert ist, z.B. $[\text{Al}(\text{Cl})_4]^-$, und keine Konzentrationsangabe darstellt.

7. Konzentrationsberechnungen können lebenswichtig werden:

Ärzte in den neuen Bundesländern bekommen als Ausdruck bei der Bestimmung des Blutzuckergehaltes z.B. eine Angabe in mmol/L (Stoffmengenkonzentration, IUPAC-Nomenklatur), während in den alten Bundesländern die veraltete Angabe in mg/dL üblich ist, was zu lebensgefährlichen Fehldiagnosen bei behandelnden Ärzten führte. Daher ist die Kenntnis von Konzentrationsangaben und gegebenenfalls deren Umrechnung ineinander von Bedeutung.

a) Was bedeuten die Angaben milli-, mikro- und nano- als Vorsilben zu Einheiten?

Beschreiben Sie die Größen als Dezimalzahl und in der Exponentialschreibweise.

milli: 0,001; 10^{-3}

mikro: 0,000001; 10^{-6}

nano: 0,000000001; 10^{-9}

b) Es wird eine Zuckerlösung mit einem Zuckergehalt von 0,18 g/L angeboten. Welcher Konzentrationsangabe in mol/L entspricht dieses, wenn Glukose die Summenformel $C_6H_{12}O_6$ besitzt?

Ausgangspunkt: Massenkonzentration 0,18 g/L soll in Stoffmengenkonzentration mol/L umgewandelt werden.

Dazu braucht man die relative Molekülmasse (M) von Glukose: 180,16 g/mol.

Da $M = m/n$ ist (aus der Einheit g/mol ersichtlich), lässt sich umformen: $n = m/M$,

d.h. $n = 0,18/180,16 \text{ mol} = 0,001 \text{ mol}$.

Bei einem Liter Lösung sind das **0,001 mol/L** oder **1 mmol/L**.

c) Eine Natronlauge soll eine Konzentration von 0,1 mol/L besitzen. Wie viel Gramm NaOH benötigt man für 500 mL Lösung?

Ausgangspunkt: wieviel g NaOH entsprechen 0,1 mol? $M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g/mol}$

$m = n \cdot M$, d.h. $m = 0,1 \cdot 40,00 \text{ g} = 4 \text{ g}$ für einen Liter.

Da nur 500 mL Lösung benötigt werden, sind das **2 g NaOH**.

d) Was bedeutet die Konzentrationsangabe ppm?

ppm bedeutet parts per million und ist dimensionslos.

Ein Teil pro Millionen von Teilen.

z.B. $1 \text{ cm}^3 / 10^6 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL} / 10^6 \text{ mL} = 1 \text{ mL} / 10^3 \text{ L} = 1 \text{ mL} / 1 \text{ m}^3$

Typischer Fall aus der Toxikologie und der Arbeitsmedizin: „Wie giftig ist ein Gas, das schon bei 2 ppm toxisch wirkt?“

Das bedeutet schon 2 cm^3 Gas in einem Kubikmeter Gas wirken toxisch.

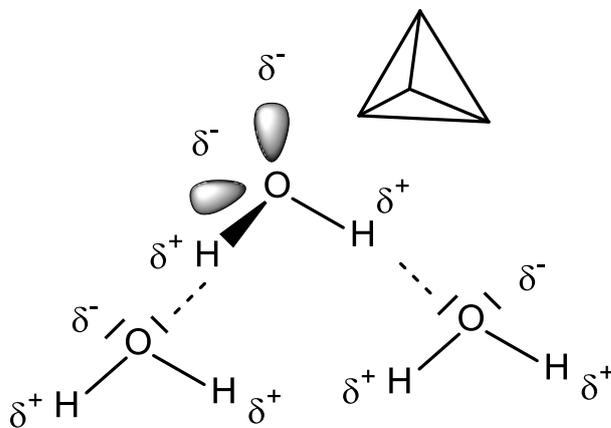
Oder 2 mL einer Substanz in einem Kubikmeter Wasser wirken toxisch.

8. Welche Eigenschaften hat Wasser? (Schmelz- und Siedepunkt, pH-Wert bei 25°C und 1 atm., Molekülstruktur, Dipoleigenschaften, Wasserstoffbrückenbindungen etc.).

Natürlich kennt jeder den Schmelzpunkt (0°C) und Siedepunkt (100°C) von Wasser.

Für diese hohen Werte (Wasser hat ein relatives Molekulargewicht von nur 18 g/mol !) ist natürlich der Dipolcharakter des Wassermoleküls und damit einhergehend die

Ausbildung von H-Brücken verantwortlich.

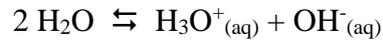


Sie sehen oben das Wassermolekül in seiner räumlichen Darstellung als tetraedrisches Gebilde und dazu die H-Brücken zu Wassermolekülen in Lewis-Schreibweise.

In den Übungen werden dazu die Anomalien des Wassers und das p,T-Diagramm behandelt.

9. Was bedeutet Autoprotolyse?

In den Wasserstoff-Brücken ist die Selbstreaktion des Wassers schon vorbereitet.



Das Gleichgewicht (GG) liegt sehr stark auf der linken Seite. $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Das Wasser ist daher nur eine schwache Säure, bei dem eigentlich nur immer der Wasserwert

$$K \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{W}} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

verwendet wird.

10. Was bedeutet Elektronegativität?

Elektronegativität bedeutet die Fähigkeit eines Atoms, Bindungselektronen zu sich zu ziehen.

11. Welche Eigenschaft muss eine Substanz haben, die als Brönsted-Säure wirken soll?

a) Warum wirkt eine wässrige Lösung von HCl stark sauer, eine wässrige Lösung von CH₄ (Methan) aber überhaupt nicht.

Chlorwasserstoff besitzt eine stark polare H-Cl-Bindung,



womit das freie Proton, das an das Wasser übergeben wird, praktisch vorgebildet ist.

Die C-H-Bindungen im Methanmolekül sind sehr wenig polar.

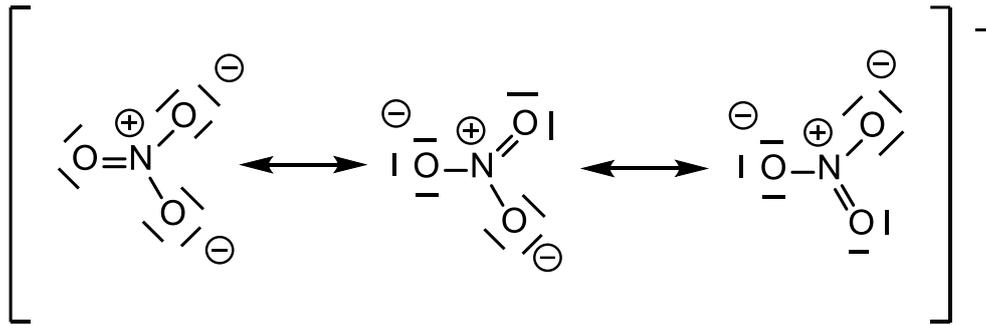
Damit aber nicht genug. Um eine starke Säure zu sein, muss das zurückbleibende Anion, in unserem Fall das Cl⁻-Ion, eine schwache Base sein, was hier natürlich stimmt.

Woran erkenne ich, dass ein Anion eine schwache Base ist?

Die Ladung sollte möglichst gering sein und wenn möglich, über einen großen Bereich verteilt werden.

Wie kann das gewährleistet werden?

Das Anion muss groß sein, z.B. I^- , Br^- ist besser als Cl^- , oder die Ladung muss mesomer über ein Anion verteilt werden, wie z.B. im SO_4^{2-} , ClO_4^- oder NO_3^- .



Je basischer das freie Anion, desto schwächer ist die korrespondierende Säure.

b) Was passiert, wenn eine starke Säure in Wasser gelöst wird?

Es wird vollständige Dissoziation beobachtet. Schwefelsäure ist so stark, dass in unseren Konzentrationsverhältnissen praktisch beide Protonen dissoziieren.

c) Was passiert, wenn eine schwache Säure in Wasser gelöst wird?

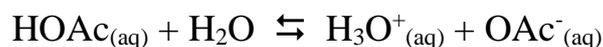
Es wird nur geringe Dissoziation beobachtet. Essigsäure z.B. liegt nur zu ca. 1 % in Wasser dissoziiert vor.

d) Was passiert, wenn die Lösung der schwachen Säure mit weiterem Wasser verdünnt wird?

Die Dissoziation nimmt zu! Obwohl natürlich durch die Volumenzunahme die absolute Konzentration an H_3O^+ -Ionen abnimmt. Hört sich paradox an, ist aber korrekt. Das wird ausführlich in den Übungen erklärt.

e) Was bedeutet der Begriff Dissoziationsgrad?

Das soll hier am Beispiel der Essigsäure erklärt werden.



$$\alpha = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{HOAc}}^{\circ}} = \frac{\sqrt{K_{\text{S}} \cdot c_{\text{HOAc}}^{\circ}}}{c_{\text{HOAc}}^{\circ}}$$

α ist dimensionslos und ein Dezimalwert, wie z.B. ca. 0,01 bei der Essigsäure und abhängig von der Startkonzentration c° der schwachen Säure, hier eben Essigsäure. Er nimmt zu, wenn die Säure verdünnt wird (siehe d)).

f) Wie gelingt Ihnen die sogenannte Endpunktsbestimmung in Säure-Base-Titrationen?

Man muss einen Säure-Base-Indikator verwenden, der am Endpunkt seine Farbe wechselt. Es sind zumeist selber Säure-Base-Systeme, die durch Protonierung oder Deprotonierung ein verändertes π -Elektronensystem besitzen. Dadurch wird der HOMO-LUMO-Abstand verändert, was bedeutet, dass Licht anderer Wellenlänge beim Farbwechsel absorbiert wird, was das verbleibende Lichtspektrum, das in unser Auge fällt, verändert. Wir sehen eine andere Farbe. Beispiel und Erklärungen aus der MO-

Theorie in den Übungen und in der Vorlesung (z.B.: Was bedeutet HOMO-LUMO-Abstand?)

Welcher Indikator verwendet wird, hängt natürlich vom pH-Wert des Umschlagspunktes ab.

Damit man die Farbveränderung erkennt, sollte das Verhältnis Ind^-/HInd bei 1:10 oder 10:1 liegen, je nachdem, in welche Richtung der Farbwechsel erfolgt.

13. Wie viele Protonen können von den in 12. genannten Säuren in wässriger Lösung abgegeben werden?

Schwefelsäure: 2

Salpetersäure: 1

Phosphorsäure: 3

Essigsäure: 1

Kohlensäure: 2

Cyanwasserstoff: 1

14. Berechnen Sie den pH-Wert folgender Säuren bei vollständiger Dissoziation:

$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ (0); $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$ (0,7); $c(\text{HNO}_3) = 0,05 \text{ mol/L}$ (1,3)

Ergebnisse in Klammern. Schwefelsäure ist so stark, dass in unseren Konzentrationsverhältnissen praktisch beide Protonen dissoziieren.

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

15. Berechnen Sie den pH-Wert einer Lösung, wenn 0,4 g NaOH in einem Liter Wasser gelöst werden.

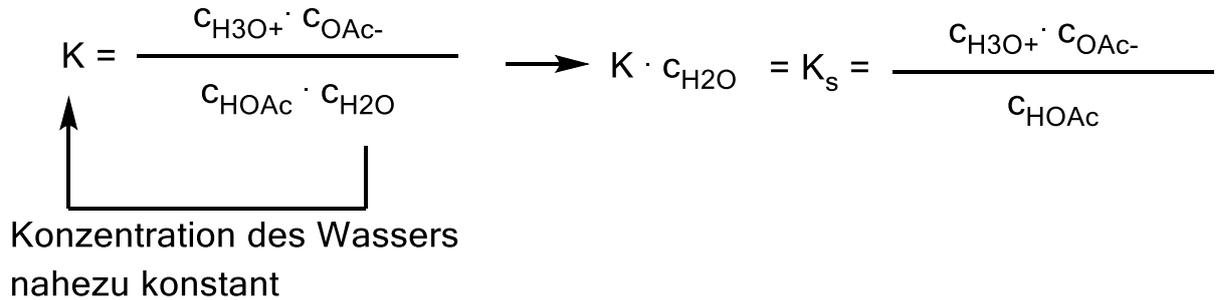
0,4 g NaOH entsprechen über $n = m/M$ 0,01 mol/L, wobei $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$ ist.

Damit ist der pOH-Wert

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = 2$$

und mit $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ berechnet sich der pH-Wert zu **12**.

16. Was bedeutet der Begriff pK_S -Wert? Stellen Sie den K_S -Wert für Essigsäure auf.



Sie sehen, dass in den Begriffen K_S oder K_B immer das Wasser enthalten ist. Das bedeutet, dass die Säure-Base-Theorie nach Brönsted immer im Wässrigen stattfindet und nach IUPAC-Nomenklatur die Begriffe wie starke Säure oder Base, schwache Säure oder Base auch nur hier verwendet werden dürfen.

17. Berechnen Sie den pH-Wert einer 0,03 molaren Essigsäure.

Am Anfang noch einmal die Herleitung der Berechnung von pH-Werten schwacher Säuren am Beispiel der Essigsäure.

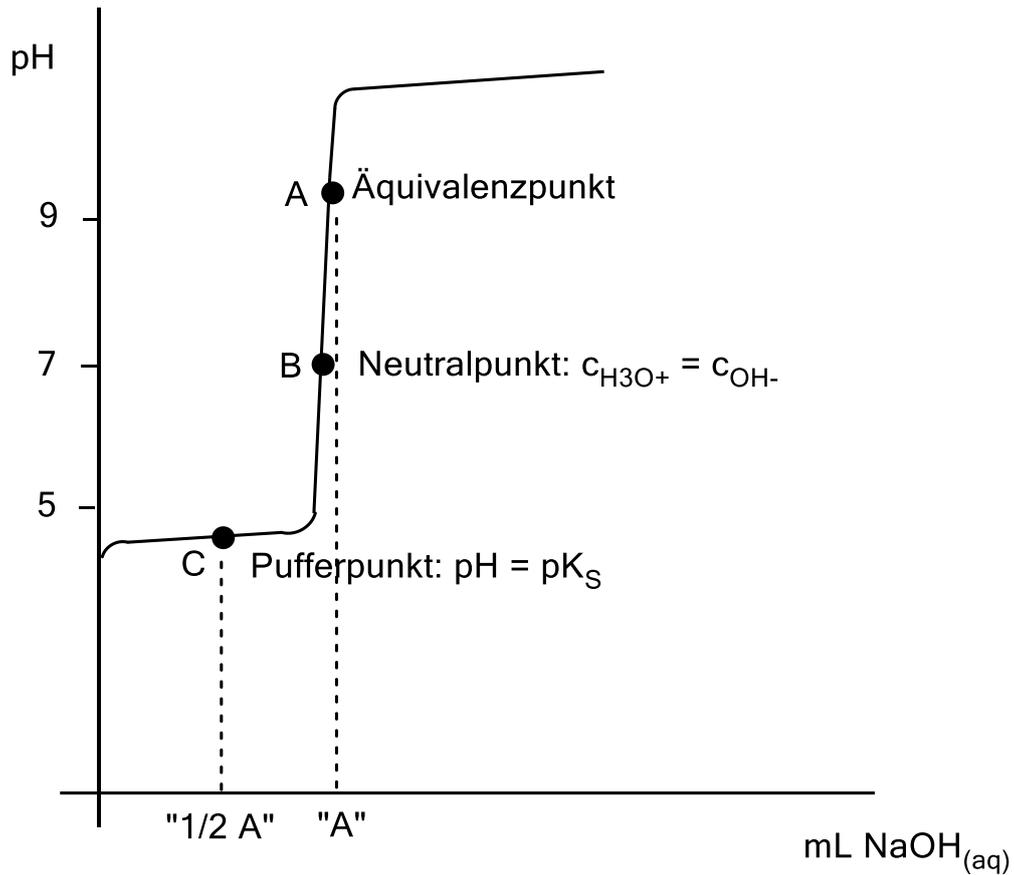
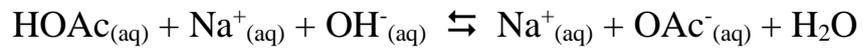
$$K_S = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OAc}^-}}{c_{\text{HOAc}}} \xrightarrow{\text{Näherung}} K_S = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OAc}^-}}{c^{\circ}_{\text{HOAc}}}$$

$$\longrightarrow K_S \cdot c^{\circ}_{\text{HOAc}} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OAc}^-} \quad \text{mit } c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{OAc}^-}$$

$$\longrightarrow c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_S \cdot c^{\circ}_{\text{HOAc}}}$$

Unter Verwendung der obigen Formel erhält man mit $K_S(\text{HOAc}) = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ einen Wert für $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ von $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, was einem pH-Wert von **3,14** entspricht. Den K_S -Wert kann man leicht in Büchern oder im Internet recherchieren.

18. Zeichnen Sie schematisch mit Hilfe von Lehrbüchern eine Titrationskurve von Essigsäure mit Natronlauge. Erklären Sie den Kurvenverlauf (Hilfe: Welche Punkte in der Kurve sind besonders wichtig?).



In den Übungen gibt es noch zusätzliche Erklärungen.

19. Versuchen Sie aus dem Ausdruck für den K_S -Wert einer Säure die Henderson-Hasselbalch-Gleichung für Pufferlösungen abzuleiten.

Um die Henderson-Hasselbalch-Gleichung zu erhalten muss der Ausdruck für K_S (siehe Aufg. 17) „durchlogarithmiert“ werden.

Hier wird wieder die Essigsäure als Beispiel verwendet.

$$K_S = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OAc}^-}}{c_{\text{HOAc}}} \quad \Bigg| \quad \lg$$

$$\lg K_S = \lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lg c_{\text{OAc}^-} - \lg c_{\text{HOAc}}$$

umstellen

$$\underbrace{-\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+}}_{\text{pH}} = \underbrace{-\lg K_S}_{\text{p}K_S} + \lg \frac{c_{\text{OAc}^-}}{c_{\text{HOAc}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{c_{\text{OAc}^-}}{c_{\text{HOAc}}}$$

20. Stellen Sie korrespondierende Säure-Base-Systeme zusammen: NH_3 , H_2O , Cl^- , OAc^- , H_3PO_4 , HCl , PO_4^{3-} , NH_4^+ , HSO_4^- , OH^- , HOAc , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HNO_3 , NO_3^-

$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, HCl/Cl^- , HOAc/OAc^- , $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{HPO}_4^-/\text{PO}_4^{3-}$,

$\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$

HSO_4^- hat keinen Partner in der Liste.

21. Ihnen steht eine Anzahl von Chemikalien zur Verfügung. Sie sollen daraus eine möglichst ideale Pufferlösung mit $\text{pH} = 6,7$ herstellen (HOAc/NaOAc $\text{pK}_S = 4,75$; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ $\text{pK}_B = 4,75$; $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ $\text{pK}_S = 2$; $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ $\text{pK}_S = 7$).
- Welche Kombination kommt nur in Frage?
 - Wie groß muss das Verhältnis $c(\text{Base})/c(\text{Säure})$ sein?
 - Berechnen Sie die Mengen in Gramm, wenn 0,1 mol Base im Liter vorliegen sollen.

a) Da der zu puffernde pH-Wert immer in der Nähe des Pufferpunktes eines geeigneten korrespondierenden Säure-Base-System liegen sollte, kommt bei pH 6,7 nur **$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$** in Frage.

b) Wie groß muss das Verhältnis $c(\text{Base})/c(\text{Säure})$ sein?

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \lg \frac{c_{\text{HPO}_4^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}$$

$$\curvearrowright 6,7 - 7 = \lg \frac{c_{\text{HPO}_4^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = -0,3$$

$$\curvearrowright \frac{c_{\text{HPO}_4^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = 10^{-0,3} = 0,5$$

Man kann hier die Ionen nehmen, denn die Salze sind sehr gut löslich.

c) Berechnen Sie die Mengen in Gramm, wenn 0,1 mol Base im Liter vorliegen sollen.

Hier muss man jetzt auf die kompletten Salze wechseln, da man ja deren Massen bestimmen und einwiegen muss.

Wenn 0,1 mol Base im Liter vorliegen sollen, sind das 0,1 mol/L K_2HPO_4 .

Damit wird $c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = c(\text{K}_2\text{HPO}_4)/0,5 = 0,2$ mol/L.

Und jetzt die Massen ausrechnen:

$M(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 174,18$ g/mol; $m = n \cdot M = 0,1 \cdot 174,18$ g = **17,42 g** Base

$M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136,09$ g/mol; $m = 0,2 \cdot 136,09$ g = **27,21 g** Säure

22. Ein Liter Pufferlösung wird aus 0,15 mol NH_3 ($\text{pK}_\text{B} = 4,75$) und 0,1 mol NH_4Cl mit der entsprechenden Menge Wasser hergestellt.

a) Welchen pH-Wert messen Sie?

b) Nun geben Sie 0,05 mol HCl zur Lösung. Welcher pH-Wert wird jetzt gemessen?

a) $\text{pK}_\text{S} = 14 - \text{pK}_\text{B} = 9,25$

$$\text{pH} = \text{pK}_\text{S} + \lg \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}} = 9,25 + \lg 1,5 = 9,42$$

b) Wenn man Säure zum Puffer gibt, wird NH_3 verbraucht und neues NH_4^+ gebildet.

$$\text{pH} = \text{pK}_\text{S} + \lg \frac{(0,15 - 0,05)}{(0,1 + 0,05)} = 9,25 - 0,176 = 9,07$$

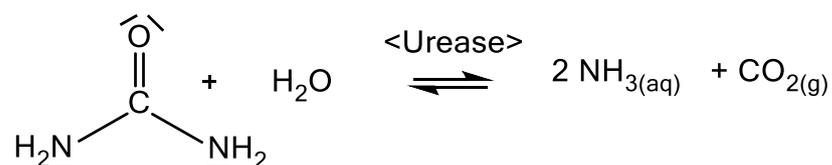
Hier als Einschub noch ein Extrahäppchen:

Der $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Puffer spielt in der belebten Natur und der Medizin eine Rolle. Als Ursache für ein Magengeschwür kommt oft eine Infektion mit dem *Helicobacter Pylori* in Frage.

Dieser nutzt das Diamid der Kohlensäure, den Harnstoff, der häufig in der Nahrung vorkommt aber vom Körper auch selbst produziert wird, um sich einen $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Puffer herzustellen. Damit kann er der Magensäure widerstehen.

Wie funktioniert das?

Denkbar einfach. Harnstoff hydrolysiert mit Wasser zu NH_3 und CO_2 , einer Reaktion, die langsam abläuft. Um die Reaktion zu beschleunigen, verwendet *Helicobacter Pylori* das Enzym Urease.



Der Ammoniak wird von der Magensäure zum Ammonium-Ion protoniert und der Puffer ist einsatzbereit.

Eine der Nachweismöglichkeit ist die Gabe von $^{13}\text{C}(\text{O})(\text{NH}_2)_2$. Wird bald danach ein erhöhter Gehalt an ^{13}C markiertem $^{13}\text{CO}_{2(\text{g})}$ in der abgeatmeten Luft nachgewiesen, liegt der Verdacht der Infektion nahe.

23. Was ist amphoterer Verhalten?

Ein Stoff kann als Säure und als Base wirken.

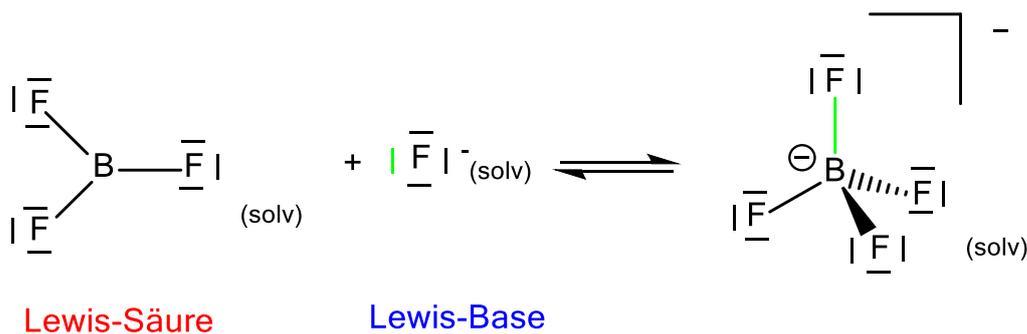
In den Übungen werden Beispiele vorgestellt.

24. Was ist eine Säure-Base-Reaktion nach Lewis.

Der Säure-Base-Begriff nach Lewis ist allumfassend. Alle Säure-Base-Reaktionen, auch solche, in denen Wasser keine Rolle spielt, werden mit eingeschlossen.

Hier das Beispiel aus dem Skript der VL:

Nach Lewis ist eine **Säure** ein **Elektronenpaarakzeptor**, während eine **Base** ein **Elektronenpaardonator** ist. Dabei ist das Lösungsmittel Wasser nicht von Nöten, es kann durch andere Lösungsmittel ersetzt werden.



Es müssen jetzt neue Begrifflichkeiten eingeführt werden, denn **stark** und **schwach** sind für Brönsted-Systeme reserviert.

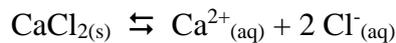
Die neuen Begriffe lauten **hart** und **weich**.

In den Übungen werden das HSAB-Konzept (Pearson-Prinzip) und Beispiele vorgestellt.

25. Was passiert, wenn ein Salz wie CaCl_2 in Wasser gelöst wird?

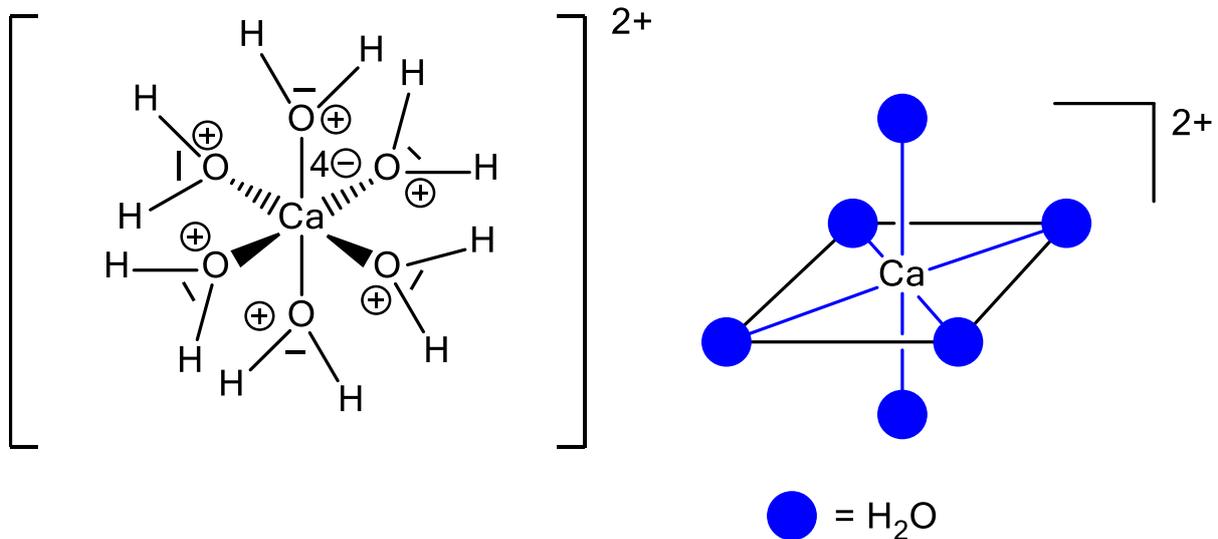
- Versuchen Sie, die entstehenden Teilchen zeichnerisch zu erfassen.
- Welche energetischen Teilprozesse sind zu beachten?
- Erklären Sie mit der Kenntnis von a) und b), warum sich NH_4Cl und NH_4NO_3 unter starker Abkühlung der Lösung in Wasser lösen.

a) Das Salz löst sich gut in Wasser, was man üblicherweise so schreibt:

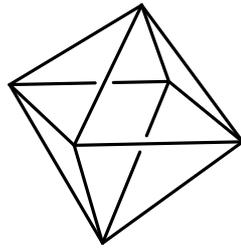


Doch was bedeuten die Begriffe $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ und $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$?

Bei $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ handelt es sich um einen Hexaquaakomplex $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (s.u.). Warum genau sechs Wassermoleküle und nicht mehr oder weniger beteiligt sind, wird in den Übungen erklärt.

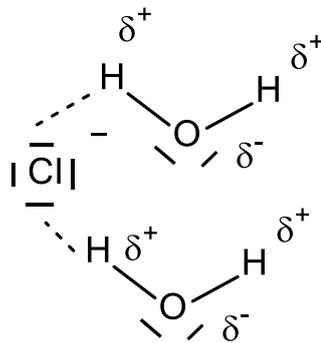


Der Komplex ist oktaedrisch (s.u.) und in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion gebildet worden. Ca^{2+} ist die Lewis-Säure, Wasser die Lewis-Base. Aus dem Elektronenpaar, das das Wasser zur Verfügung gestellt hat, wurde ein Bindungselektronenpaar. Es wurde eine kovalente Bindung aufgebaut.



Oktaeder

Das Cl⁻-Ion wird durch relativ schwache H-Brücken solvatisiert (s.u.).



nur zwei Wassermoleküle wurden gezeichnet

Die Solvation wird im Falle des Wassers auch Hydratation genannt, da das Solvens (Lösungsmittel) eben Wasser ist. Die Komplexbildung liefert deutlich mehr Energie, weil selbst eine starke H-Brücke nur $\approx 1/10$ einer kovalenten Bindung ausmacht.

b) Zum einen ist die Enthalpie ΔH ein wichtiger Faktor.

Wird Energie beim Löseprozess abgegeben, erwärmt sich die Lösung. ΔH ist < 0 , der Prozess exotherm.

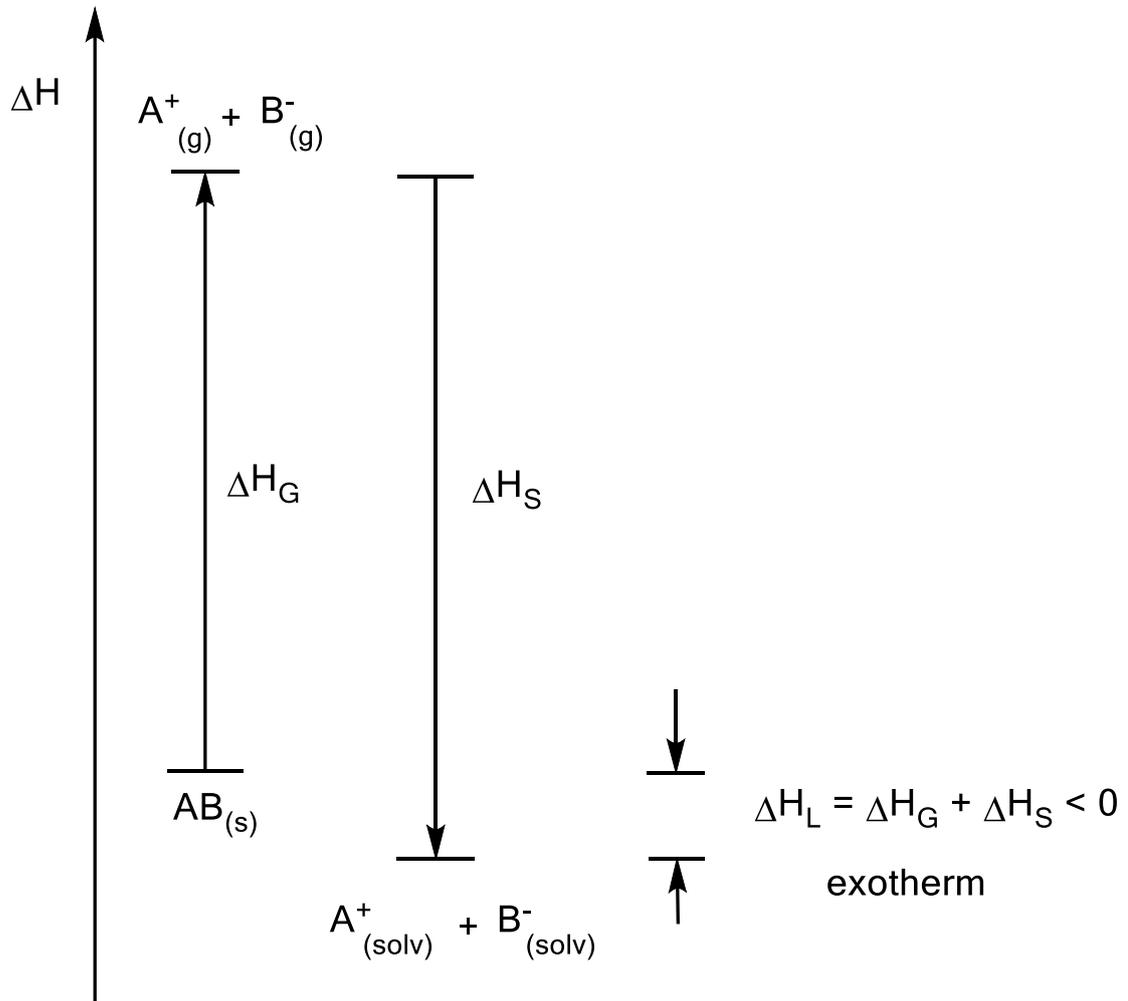
Benötigt der Löseprozess Energie, muss Wärme aufgenommen werden und die Lösung wird kalt. ΔH ist > 0 , der Prozess damit endotherm.

Die beiden Fälle sind unten wiedergegeben worden.

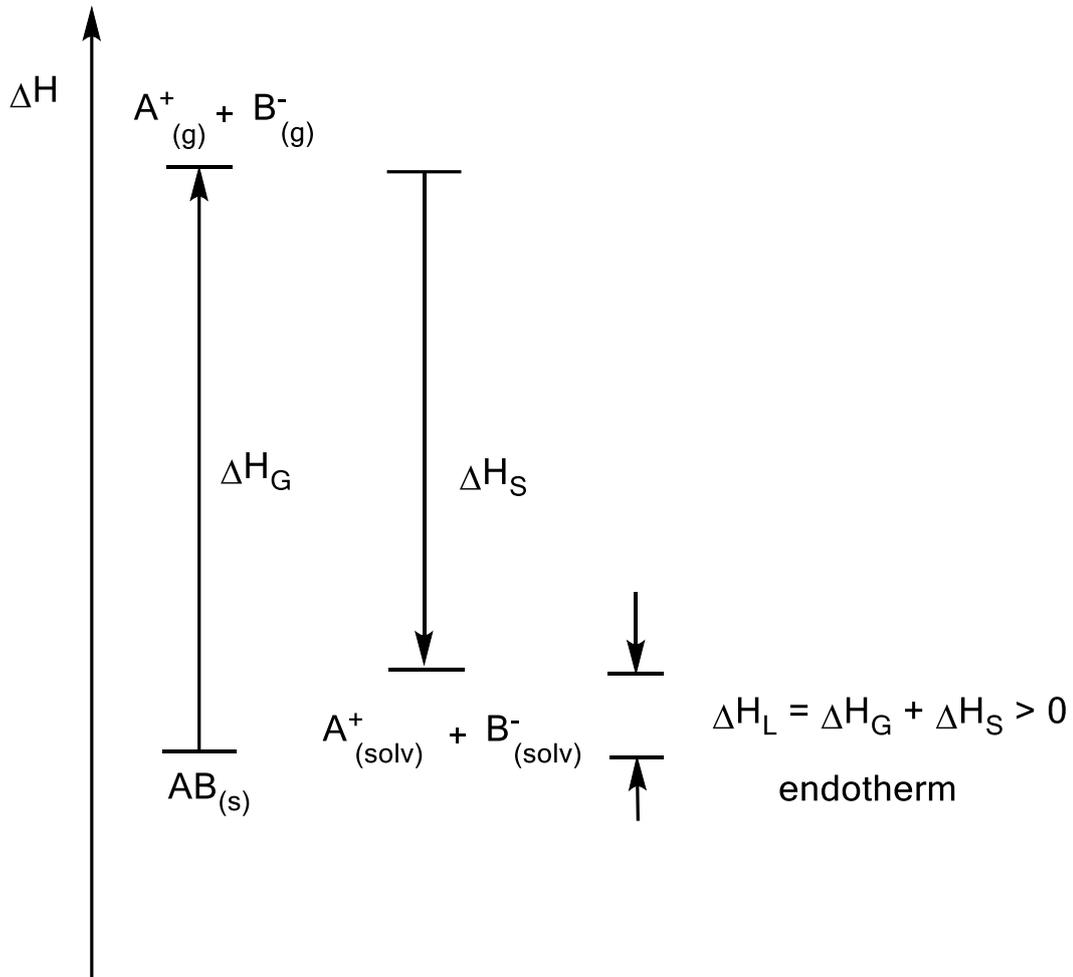
Um die Gitterenthalpie ΔH_G aufzubringen, sollte die Solvationsenthalpie ΔH_S größer sein, damit eine exotherme Reaktion beobachtet wird.

Beachten Sie bitte, dass ΔH_G und ΔH_S verschiedene Vorzeichen haben. Wird von einem System Energie abgegeben, wird sie in der Chemie mit einem negativen Vorzeichen

angegeben. Muss die Energie am System aufgebracht werden („hineingesteckt werden“), bekommt sie ein positives Vorzeichen.



Ist die ΔH_S vom Betrag her zu klein, muss der Restbetrag von ΔH_L aus der eigenen inneren Energie aufgebracht werden, d.h., die Lösung kühlt sich ab.



Wie man erkennen kann, lösen sich Salze manchmal auch, obwohl ΔH_L positiv ist.

Das liegt daran, dass ΔH manchmal zu wenig ist, um die Gesamtsituation zu beurteilen.

Entscheidend ist, ob die freie Reaktionsenthalpie ΔG einen Prozess zulässt oder nicht.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

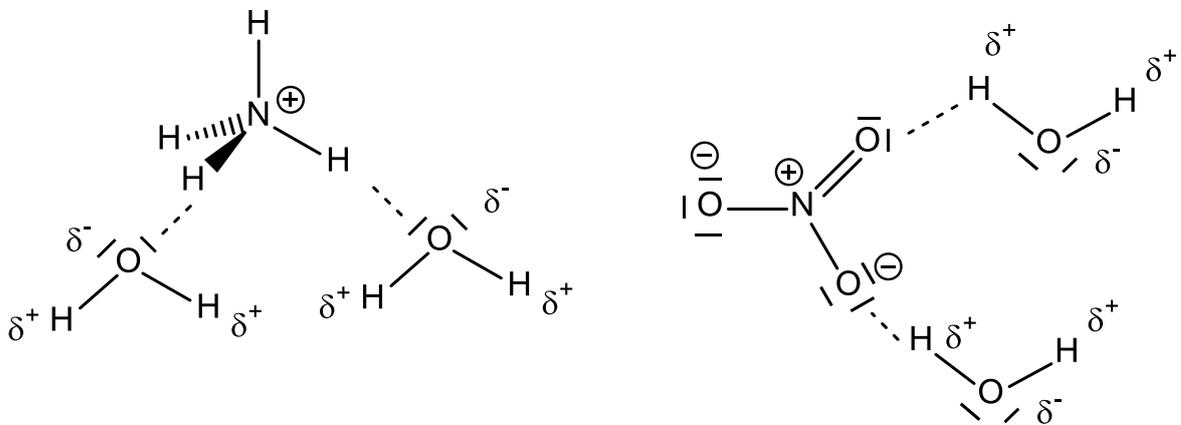
Ist $\Delta G < 0$ ist die Reaktion exergonisch, d.h., sie läuft freiwillig ab. Ist $\Delta G > 0$ ist die Reaktion endergonisch, d.h., die Reaktion läuft in der Gegenrichtung freiwillig ab. Wenn z.B. ein Salz gelöst werden soll und der Löseprozess ist endergonisch, so ist das Ausfällen des Salzes, also die Umkehrung des Prozesses, exergonisch.

Die Entropie ΔS ist ein Maß für die Unordnung und ist bei chemischen Reaktion fast immer positiv, d.h., die Unordnung nimmt zu. Die Entropie muss immer mit ins Kalkül gezogen werden. Am günstigsten ist es für eine gewünschte Reaktion, wenn ΔH negativ (exotherm) und ΔS positiv (Unordnung nimmt zu) ist.

c) Hier wird der Lösevorgang beobachtet, ΔG ist < 0 , obwohl die Lösung abkühlt, was $\Delta H > 0$ bedeutet. Die große erzeugte Unordnung sorgt dafür, denn die wohlgeordneten Ionengitter werden zugunsten frei in der Lösung schwimmender Solvate aufgegeben.

Warum aber kann das System beim Lösevorgang nicht genügend ΔH s aufbringen?

Es werden nur H-Brücken aufgebaut und keine Aquakomplexe. Da eine H-Brücke nur ca. 1/10 einer kovalenten Bindung ausmacht, ist ΔH_S zu klein (Hydratation s.u.; es sind nur vier Wassermoleküle beispielhaft gezeichnet).



26. Durch welche Größe wird die Schwerlöslichkeit eines Salzes A_2B_3 definiert?

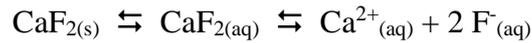
Das Löslichkeitsprodukt L ist die entscheidende Größe (Herleitung in VL u. ÜB):

$$L = c^2(A^{3+}) \cdot c^3(B^{2-})$$

27. a) Welche Fluorid-Ionenkonzentration bildet sich aus, wenn zu einem Liter Wasser 10 g CaF_2 gegeben werden [$L(CaF_2) = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/L^3$] (stellen Sie dazu die Reaktionsgleichung auf)?

b) Nun werden 5 g KF zugesetzt. Wie hoch ist $c(Ca^{2+})$?

a) CaF_2 ist ein schwerlösliches Salz. Daher dienen die 10 g nur dazu, einen ausreichenden Bodenkörper zur Verfügung zu stellen. Man hätte den Effekt auch mit 2 g oder 5 g erzielen können.



$$L = c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{F}^{-}}^2 \quad c_{\text{Ca}^{2+}} = 1/2 c_{\text{F}^{-}}$$

$$L = 1/2 c_{\text{F}^{-}} \cdot c_{\text{F}^{-}}^2 \quad \curvearrowright \quad c_{\text{F}^{-}}^3 = 2 \cdot L$$

$$\curvearrowright \quad c_{\text{F}^{-}} = \sqrt[3]{2 \cdot L} = 4,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

b) Hier ist das Verständnis für GG gefragt. Dadurch, dass das gut lösliche KF zugesetzt wurde, ist das GG beeinflusst worden. Die Konzentration an F⁻-Ionen ist stark erhöht worden. Das zwingt das GG nach Le Chatelier so lange CaF_{2(s)} auszufällen, bis das Löslichkeitsprodukt wieder hergestellt ist.

$$M(\text{KF}) = 58,1 \text{ g/mol}$$

$$n = m/M = \frac{5}{58,1} \text{ mol} \quad \curvearrowright \quad c_{\text{F}^{-}} = 8,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{L}{c_{\text{F}^{-}}^2} = 5,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Das Ergebnis ist deutlich kleiner als es die Ca²⁺-Konzentration aus der Eigendissoziation gewesen ist. Das wird für technische und medizinische Zwecke ausgenutzt. Beispiele werden in den Übungen kurz vorgestellt.

Die ungestörte Eigendissoziation von CaF₂ muss hier nicht mehr betrachtet werden, denn die Zugabe von KF hat eine F⁻-Konzentration in die Lösung eingebracht, die um Größenordnungen höher ist, als die Konzentration an F⁻-Ionen aus der Eigendissoziation.

28. Was haben Calcium-Ionen mit Nierensteinen oder Zahnschmelz zu tun?

CaOx, Calciumoxalat, ist der anorganische Hauptbestandteil der Nierensteine (es kristallisiert als CaOx·H₂O)

Ca₅(PO₄)₃(OH), das Hydroxylapatit ist der mineralische Stoff für den Zahnschmelz und für die Knochen. Ausführliche Erklärung in den Übungen.

29. Was ist ein Ionenaustauscher und wie funktioniert er?

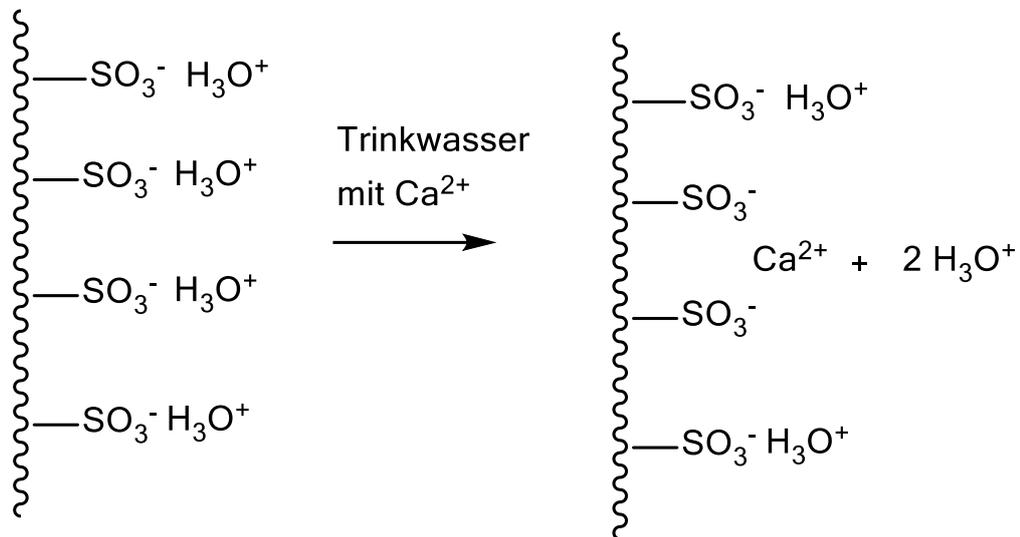
In den Übungen werden zusätzlich noch die Ionenaustauscherprozesse auf der Oberfläche des Zahnschmelzes bei Anwesenheit von F^- -Ionen besprochen.

Ionenaustauscherprozesse sind Vorgänge, die man in täglichen Dingen wie Waschmitteln und in großtechnischen Anlagen zur Gewinnung von entmineralisiertem Wasser und Meerwasserentsalzungsanlagen beobachten kann.

Hier wird die Gewinnung von entmineralisiertem Wasser durch Ionenaustauscher vorgestellt.

Theoretisch könnte man, um entmineralisiertes Wasser zu gewinnen, Wasser einfach destillieren. Das ist aber sehr energie- und kostenintensiv und wird nur gemacht, wenn es nicht anders geht. Die Destillation hat den Vorteil, dass man bei richtiger Führung des Verfahrens auch die Keimfreiheit des Wassers gewährleisten kann, was für den medizinisch-technischen Bereich sehr wichtig ist, z.B. bei Infusionslösungen.

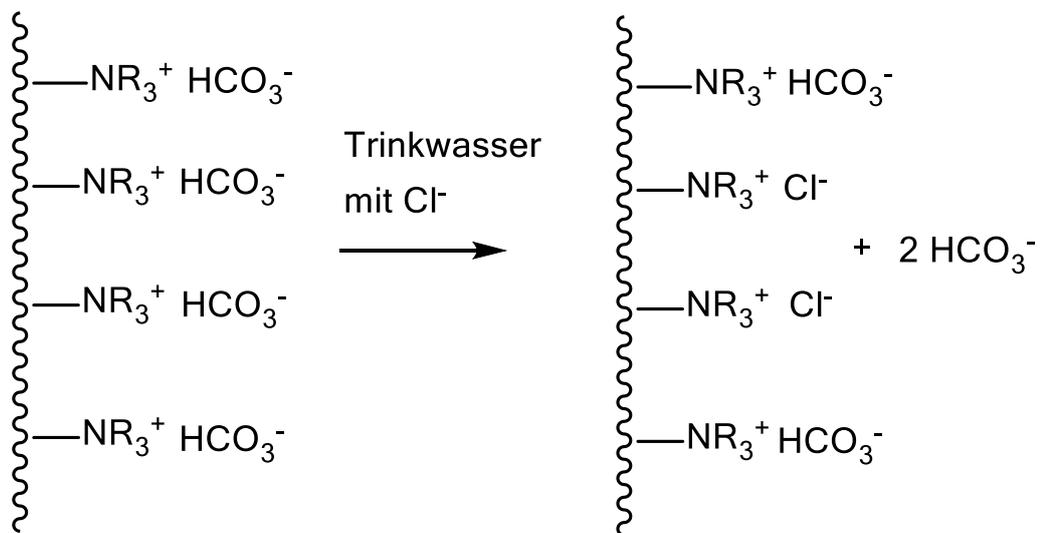
Reicht dagegen die Salzfreiheit aus, was bei den meisten chemischen Anwendungen genügt, ist der Ionenaustauscherprozess viel eleganter.



Polystyrolharz

Im Trinkwasser enthaltene Kationen werden von mit den locker über H-Brücken fixierten H_3O^+ -Ionen ausgetauscht und binden stärker an das Polystyrolharz mit seinen Sulfonsäure-Gruppen.

Nach längerem Gebrauch kann die Säule recycelt werden, in dem die gebundenen Kationen aus dem Trinkwasser mit z.B. Salzsäure vom Harz befreit werden. Gleichzeitig sind wieder neue Hydronium-Ionen am Harz. Das Harz lässt viele solcher Recycling-Zyklen zu. Nach dem **Kationentauscher** folgt der **Anionentauscher**.



Polystyrolharz

H_3O^+ und HCO_3^- reagieren zusammen zu Kohlensäure, die zu Wasser und CO_2 zerfällt. Man könnte auch mit OH^- anstatt mit HCO_3^- arbeiten, doch sind freie OH^- -Ionen sehr aggressiv und würden das Harz angreifen.

Auch der Anionentauscher kann recycelt werden.

30. Nach welchen Gesetzmäßigkeiten verteilt sich ein Stoff zwischen zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen?

Ich habe hier den Begriff „nichtmischbar“ verwendet; besser wäre „schwer mischbar“.

Aber viele Lehrbücher verwenden den nicht ganz korrekten Begriff „nicht mischbar“. In den Übungen und der erkläre ich den Unterschied.

Die Verteilung eines Stoffes, z.B. eines Farbstoffes zwischen zwei schwer mischbaren Phasen, wird vom Nernst'schen Verteilungsgesetz behandelt.

$$\alpha = \frac{c^A(\text{Farbstoff})}{c^B(\text{Farbstoff})} \quad \text{A, B: Phasen}$$

Weitere Erklärungen siehe VL und in den Übungen.

31. Was bedeuten die Begriffe Koordinationszahl und Zähigkeit im Zusammenhang mit Komplexen?

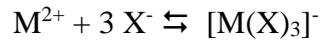
Ein Komplex, gebildet in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion, besteht aus dem Zentralteilchen, zumeist ein Kation M^{n+} und den Liganden L.

Dem Zentralteilchen kann man eine **Koordinationszahl** zuschreiben, d.h., die Anzahl der koordinierenden Elektronenpaare der Liganden.

Der Ligand besitzt die Eigenschaft der **Zähigkeit**, d.h., wie viele freie Elektronenpaare der Ligand für die Bindungen zur Verfügung stellt. Gewertet werden nur die Elektronenpaare, die auch verwendet werden.

Beispiele gibt es in den Übungen.

32. Stellen Sie die Komplexbildungskonstante und die Dissoziationskonstante des hypothetischen Komplexes $[M(X)_3]^-$ auf, der in der allgemeinen Reaktion

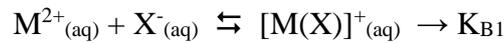


gebildet wird.

$$K_B = \frac{c_{[M(X)_3]^-}}{c_{M^{2+}} \cdot c_{X^-}^3} \quad \text{Bildung}$$

$$K_D = 1/K_B \quad \text{Dissoziation}$$

Die Bildung und die Dissoziation laufen in Wirklichkeit in Einzelschritten ab. Da man aber nur am Endzustand interessiert ist, genügt obige Betrachtung. Die Einzelschritte sind für den Fall der Bildung noch einmal aufgeschlüsselt.



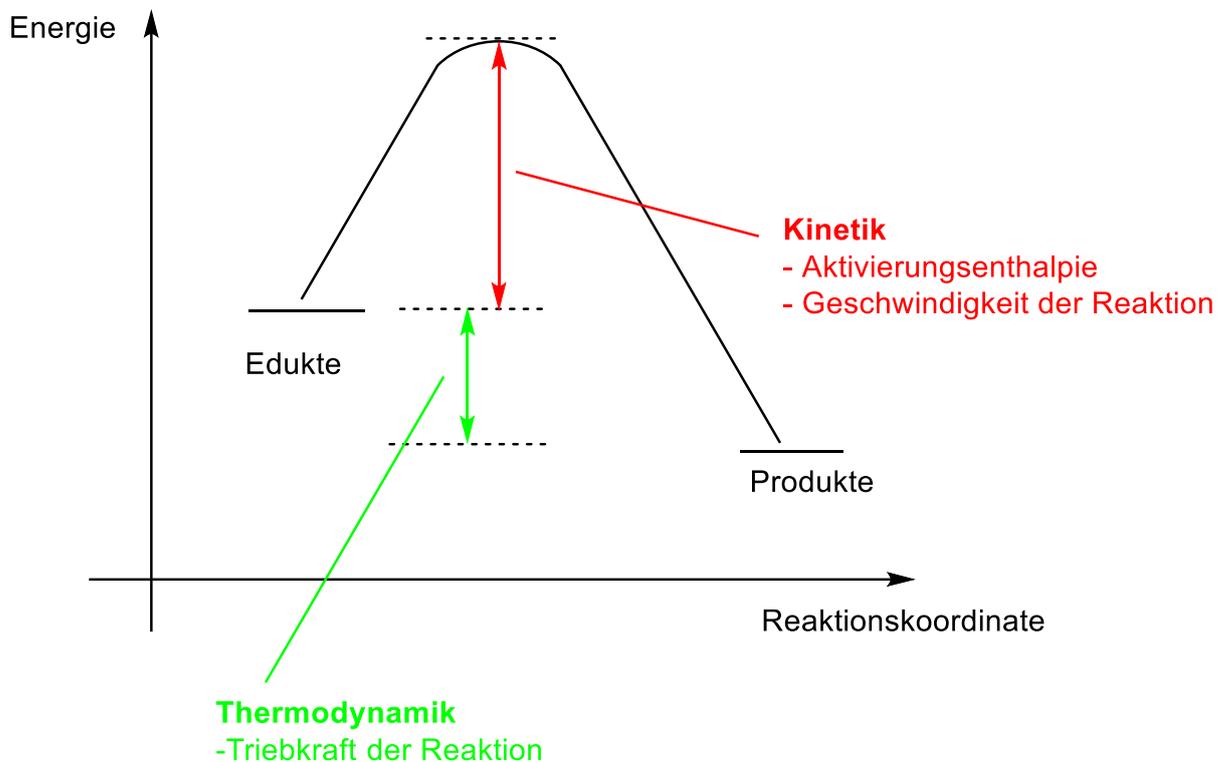
$$K_B = K_{B1} \cdot K_{B2} \cdot K_{B3}$$

33. Warum sind Komplexe mit Chelat-Liganden im Allgemeinen stabiler und inerner als Komplexe mit einzähnigen Liganden?

- Was ist ein Chelat-Ligand?
- Stellen Sie dazu die Reaktionsgleichung von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mit drei Ethylendiamin-Molekülen (en) auf. Zeichnen Sie Edukte und Produkte.
- Stellen Sie die Reaktionsgleichung von $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mit EDTA^{4-} auf.
- Warum sind Fruchtbonbons besonders schädlich für den Zahnschmelz?

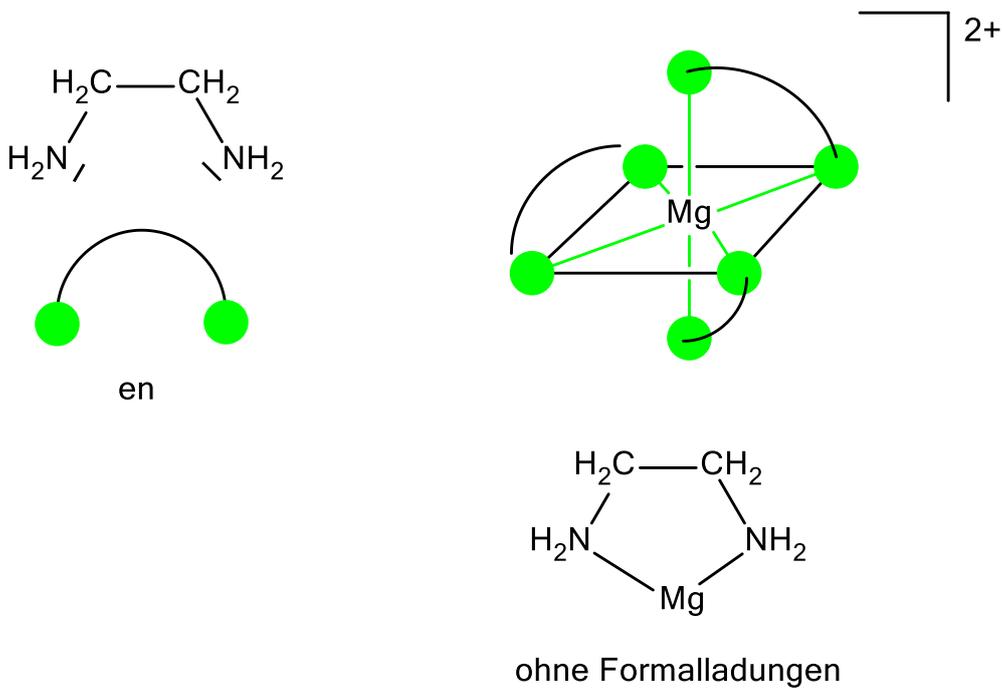
Stabil bedeutet, dass der Produktkomplex **thermodynamisch** tiefer liegt als die Edukte. Das Gegenteil ist **instabil**.

Inert bedeutet, dass der Produktkomplex nur mit einer relativ hohen Aktivierungsenergie wieder zerstört werden kann, z.B. bei einem Ligandenaustausch. Der Begriff stammt aus der **Kinetik**. Das Gegenteil ist **labil**.



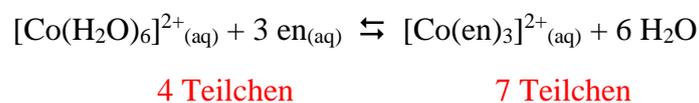
In a) bis c) wird darauf eingegangen.

- a) Ein Chelat-Ligand ist mindestens zweizählig. Das Wort kommt von griech. Wort für Krepsschere und soll andeuten, wie ein Chelatligand ein Zentralteilchen wie mit einer Krepsschere packt.



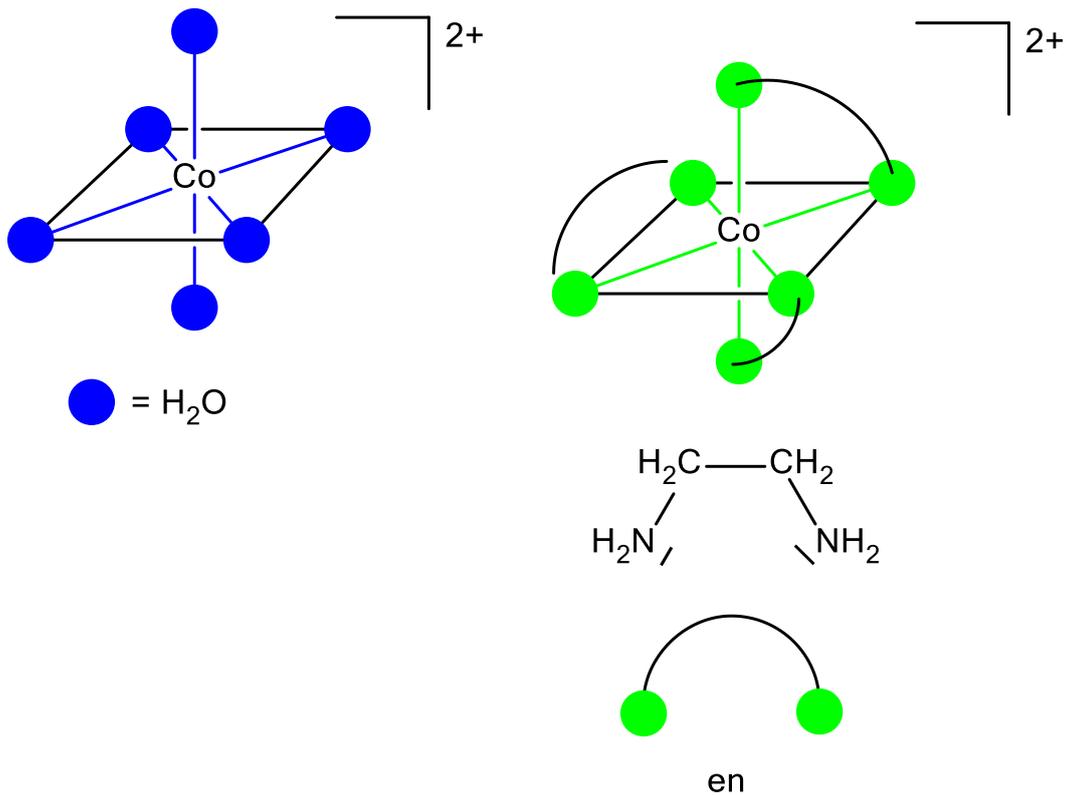
Das sei am Beispiel des Ethylendiamins (en) gezeigt. Drei en-Liganden (zweizählig) koordinieren das Mg^{2+} -Ion zu einem oktaedrischen Komplex (Koordinationszahl am Mg^{2+} ist sechs). Dabei entstehen praktisch spannungsfreie Fünfringe (einer ist abgebildet). Will man nun einen en-Liganden austauschen, verdrängt dabei ein N-Atom z.B. durch ein Wassermolekül, so bleibt sein Chelat-Partner noch gebunden. Das verdrängte N-Atom kann „zurückschlagen“ und das Wassermolekül selbst wieder verdrängen. Der Komplex ist **inert**, d.h. für den Ligandenaustausch benötigt man mehr Aktivierungsenthalpie als bei einem einzähligigen Liganden.

b)

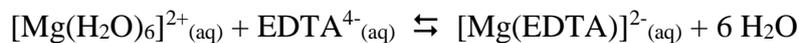


Das GG liegt sehr stark auf der Seite der Produkte, obwohl $\Delta H \approx 0$ ist. Das verwundert nicht, sind doch sechs Co-O-Bindungen nur durch Co-N-Bindungen ersetzt worden (s.u.). Die Reaktion ist aber **entropiegetrieben**, da auf der Seite der Edukte **vier Teilchen** vorliegen, auf der Seite der Produkte aber **sieben Teilchen**. Es ist „Unordnung“ erzeugt worden.

Wenn $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ und $\Delta H \approx 0$ ist, wird $\Delta G < 0$, da $-T \cdot \Delta S$ negativ ist.



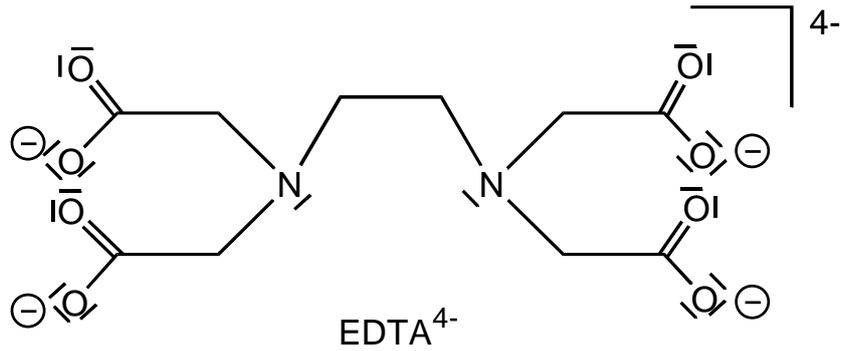
c)



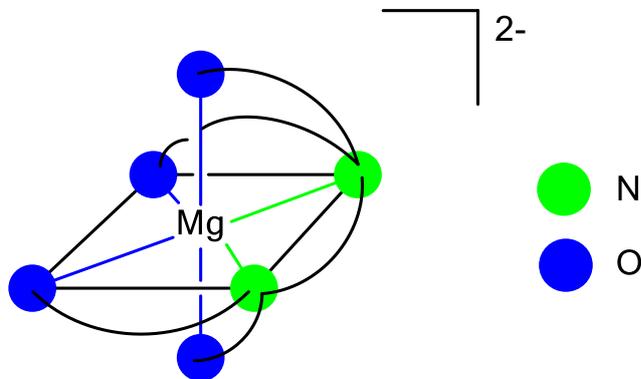
2 Teilchen

7 Teilchen

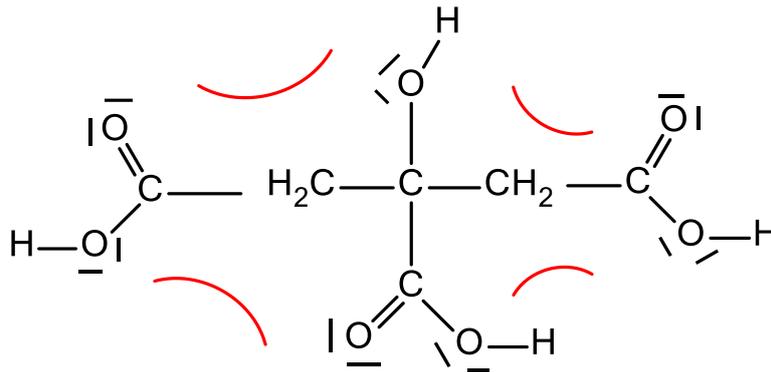
Hier wurde der „Entropieeffekt“ noch verstärkt, da die Unordnung von **zwei Teilchen** auf **sieben Teilchen** gesteigert wurde.



Das **Ethylendiamintetraacetat** ist ein sechszähliger Komplexlignand, der das Zentralteilchen oktaedrisch umhüllt.



d) Fruchtbonbons, saure Pommes o.ä. enthalten als Säuerungsmittel Citronensäure. Der enthaltene Zucker „füttert“ die Kariesbakterien, die Säuren produzieren und den Zahnschmelz, das $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, angreifen. Dabei werden Ca^{2+} -Ionen freigesetzt, die sofort von der Citronensäure als gutem Chelatliganden (s.u.) gebunden und dann verschluckt werden. Die Calcium-Ionen stehen dann nicht mehr für den Zahnschmelz zur Verfügung.



Wie sie sehen, kann die Citronensäure sogar vier Chelatfunktionen verwenden, gekennzeichnet durch die roten Bögen.

34. Welche in der Natur wichtigen Chelatkomplexe kennen Sie? (Hinweis: Wie sieht die zentrale Komplexeinheit bei der Photosynthese oder beim Sauerstofftransport im Blut aus?).

In den Übungen werden das Häm, das VitB₁₂ und das Chlorophyll besprochen.

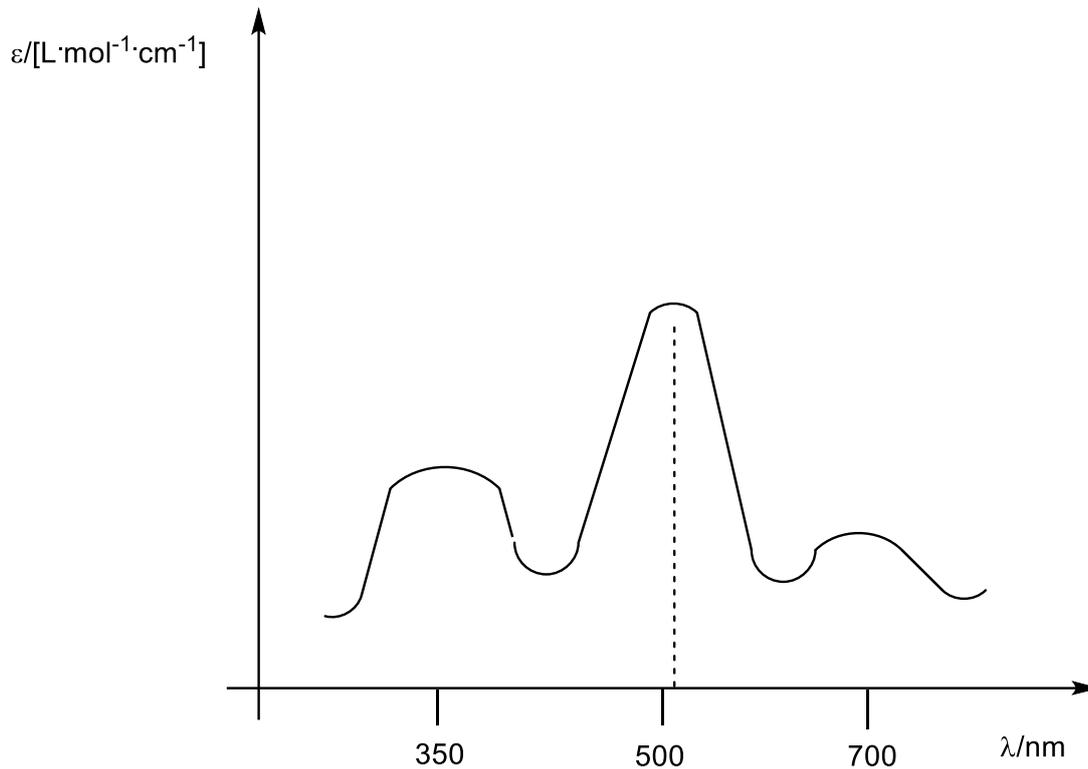
35. In klinischen Labors werden Konzentrationen meist mit Hilfe der Photometrie bestimmt. Versuchen Sie die Zusammenhänge an einem farbigen [Al(L)₃]-Komplex mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes zu erklären.

Das Lambert-Beer'sche Gesetz lautet $E = \epsilon \cdot c \cdot d$ (Herleitung in den Übungen).

E ist die Extinktion, $-\lg(I/I_0)$, wobei I_0 die ursprüngliche Lichtintensität und I die Lichtintensität nach dem Verlassen der Küvette ist. $\epsilon(\lambda)$, der Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ ist auch vom Farbstoff (Komplex) abhängig (s.u.).

c ist die Konzentration des Farbstoffs in der Küvette und d ist die Breite der Küvette.

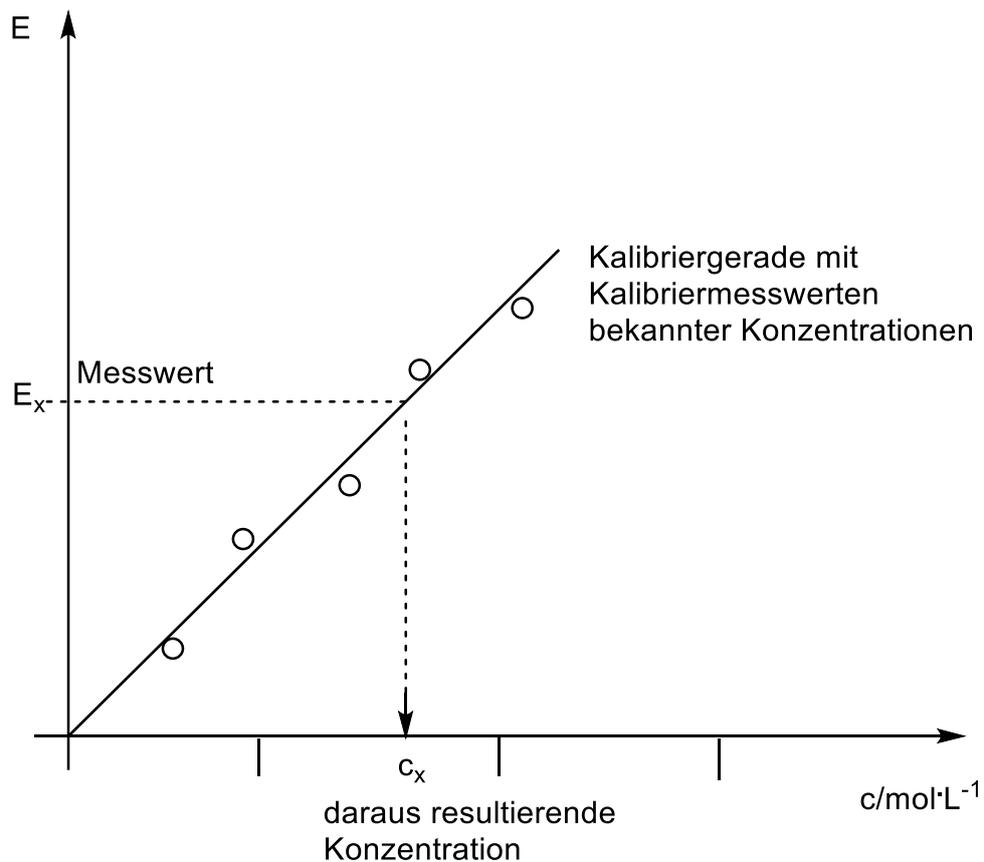
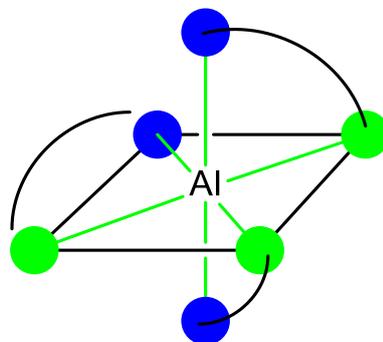
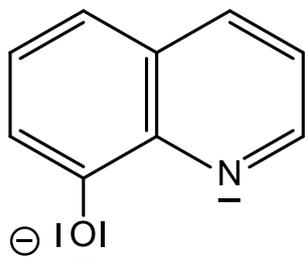
Um $\epsilon(\lambda)$ zu gewinnen, muss der farbige Komplex zuerst bei verschiedenen Wellenlängen des Lichts gemessen werden. Das nennt man ein UV-VIS-Spektrum.



Man sieht sofort, dass der Übergang bei ca. 500 nm der intensivste ist. Wenn man diesen farbigen Komplex, $[\text{Al}(\text{L})_3]$, benutzen möchte, sollte die Messung bei ca. 500 nm erfolgen. Die einzelnen Übergänge entsprechen Elektronensprünge, z.B. vom HOMO zum LUMO. Dann werden Kalibriermessungen mit $[\text{Al}(\text{L})_3]$ bei ca. 500 nm und variabler Konzentration durchgeführt (s.u.). Die Kalibriergerade kann nun benutzt werden um durch Messung der Extinktion die unbekannte Konzentration c_x von $[\text{Al}(\text{L})_3]$ z.B. im Blut zu bestimmen. Auf diese Weise bekommt man die Konzentration von Al^{3+} des Blutes.

Ein Beispiel für einen Liganden mit dem entsprechenden Komplex sehen sie unten.

Chelatligand 8-Hydroxychinolin in seiner deprotonierten Form mit dem Al-Komplex.



36. Warum bevorzugen Metall-Ionen eine bestimmte Koordinationszahl?

(Nicht einfach! Versuchen Sie sich im Pauling'schen VB-Modell „Kästchenschema“)

Beispiele sind KZ 2 im $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, KZ 4 im $[\text{Fe}(\text{Cl})_4]^-$ oder KZ 6 im $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Drei wichtige Parameter sind beim Aufbau eines Komplexes zu beachten:

- 1) Größe von Zentralteilchen und Liganden
- 2) Ladung, hauptsächlich des Zentralteilchens
- 3) Valenzelektronenkonfiguration, zumeist die der d-Elektronen.

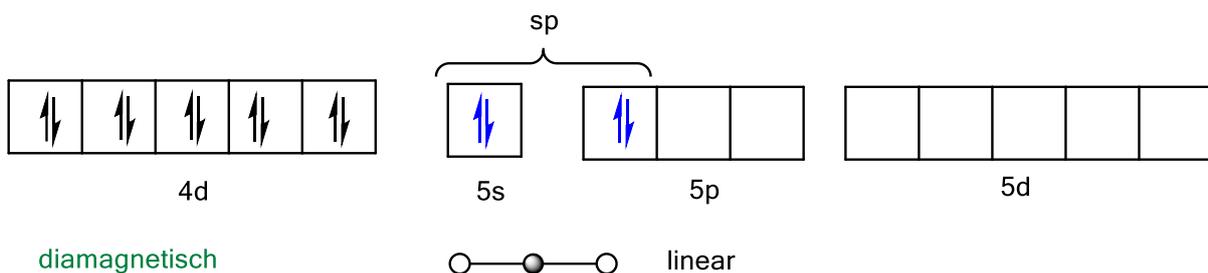
Die Koordinationszahl (KZ) kann von zwei bis ca. 12 viele Werte annehmen, zumeist abhängig von 1). Kleine Kationen wie Li^+ oder Be^{2+} bevorzugen KZ 4 (zumeist Tetraeder), die meisten Kationen mittlerer Größe KZ 6 (Oktaeder) und große Kationen wie Ba^{2+} oder Gd^{3+} hohe KZ von 8 bis 12.

Der Parameter 3) kann die KZ und das Aussehen des Komplexes stark beeinflussen.

Im Folgenden werden vier Repräsentanten vorgestellt.

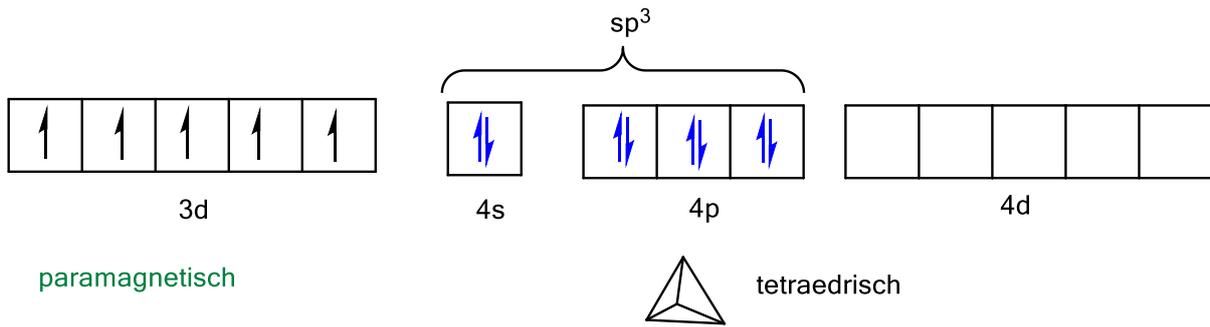
Man muss die Zusammensetzung des Komplexes und oft den Spinzustand, high- oder low-spin, kennen.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, d^{10} -Konfiguration für Ag^+ , Spinzustand ergibt sich automatisch.

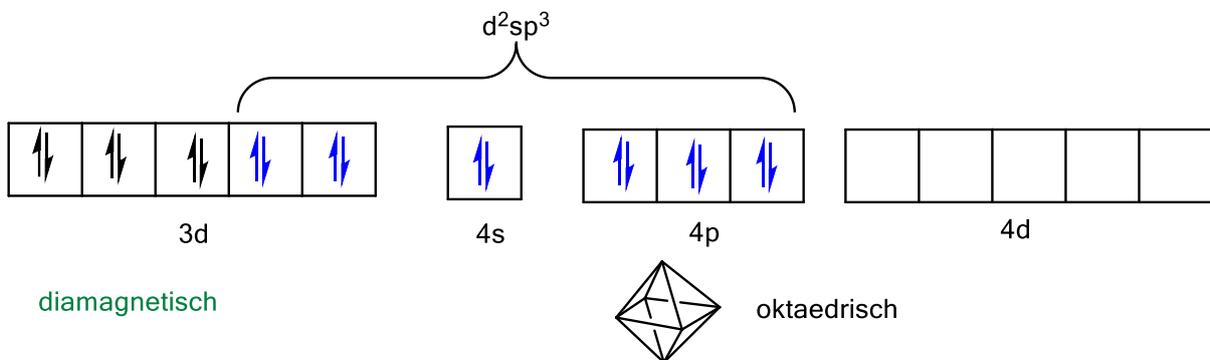


Da sp-Hybridisierung vorliegt, ist der Komplex linear.

$[\text{Fe}(\text{Cl})_4]^-$, d^5 -Konfiguration für Fe^{3+} , high-spin.

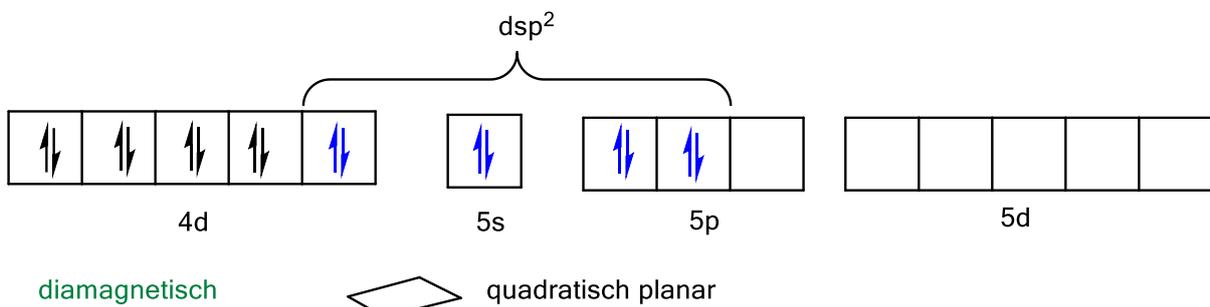


$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, d^6 -Konfiguration, low-spin.



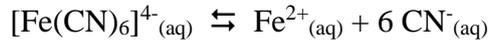
Hier kommt noch hinzu, dass der Komplex 18 VE hat, d.h. Edelgaskonfiguration!

$[\text{Pd}(\text{Cl})_4]^{2-}$, d^8 -Konfiguration, low-spin.



37. Berechnen die Cyanid-Konzentration in einer 0,1 molaren $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Lösung, wenn der $\text{p}K_{\text{D}}$ -Wert 44 beträgt. Stellen Sie dazu die Reaktionsgleichung auf.

Der Komplex ist aufgrund seiner Edelgaskonfiguration sehr stabil (vgl. Aufgabe 36).



$$K_{\text{D}} = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{CN}^{-}}^6}{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad c_{\text{Fe}^{2+}} = 1/6 \cdot c_{\text{CN}^{-}}$$

$$\curvearrowright c_{\text{CN}^{-}} = \sqrt[7]{K_{\text{D}} \cdot 6 \cdot c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} = 4,81 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

38. Bestimmen Sie die **mittleren** Oxidationsstufen der Atome in den folgenden Verbindungen:

H_2O , H_2O_2 , Na_2O_2 , SeCl_4 , OsO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, KI_3 ,
 NaN_3 , N_2O , S_8 , P_4 , S_6 , N_2 , NO , NO_2 , OF_2 , FeCl_3 , KMnO_4 , KBrO_3

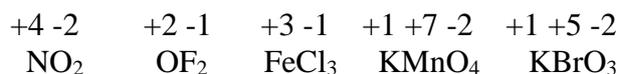
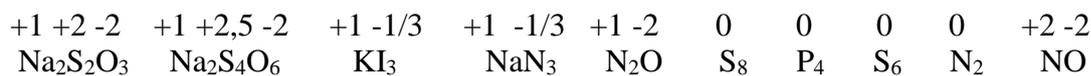
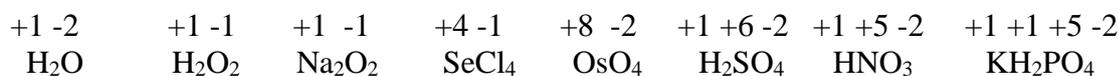
(In den meisten Fällen benötigt man zur Bestimmung der **mittleren** Oxidationsstufe nur das Periodensystem und die Kenntnis über die Elektronegativität der Elemente).

Hier sind immer nur die Lösungen angegeben. In den ÜB werden noch einmal ausführlich über die Herangehensweise und zusätzlich zur Übung die Lewis-Strukturen besprochen. Denn aus den Lewis-Strukturen (Valenzstrichformeln) kann man eine tieferes Verständnis zur Oxidationsstufe gewinnen.

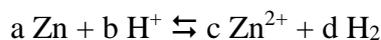
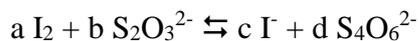
Denken Sie daran, dass die Oxidationsstufe (auch Oxidationszahl genannt) per se immer formal ist und immer **einem** Atom zugeschrieben wird.

Die rechnerische Herangehensweise deckt den größten Teil der Verbindungen ab (nur solche werden als Klausuraufgaben gestellt). Bei genauer Stoffkenntnis erkennt man, dass man damit hereinfallen kann. Beispiele gibt es in den ÜB.

Ob arabische Zahlen oder römische Ziffern verwendet werden sollten, wird in den ÜB besprochen.

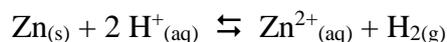
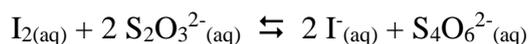
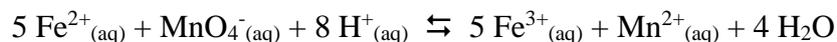
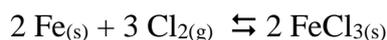


39. Versuchen Sie die folgenden Redoxgleichungen auszugleichen:



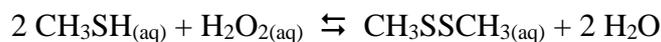
Die Vorgehensweise, „stelle zuerst die Elektronenbilanz auf, mache dann die Massenbilanz“ ist universell und funktioniert immer.

Die in den Büchern angebotenen Bilanzen mit Pfeilen und Elektronen funktionieren leider nur dann gut, wenn die Redoxgleichung einfach ist. In den ÜB wird darauf ausführlich eingegangen.



40. Versuchen Sie, die Redoxreaktion zwischen CH_3SH mit H_2O_2 zu CH_3SSCH_3 aufzustellen.

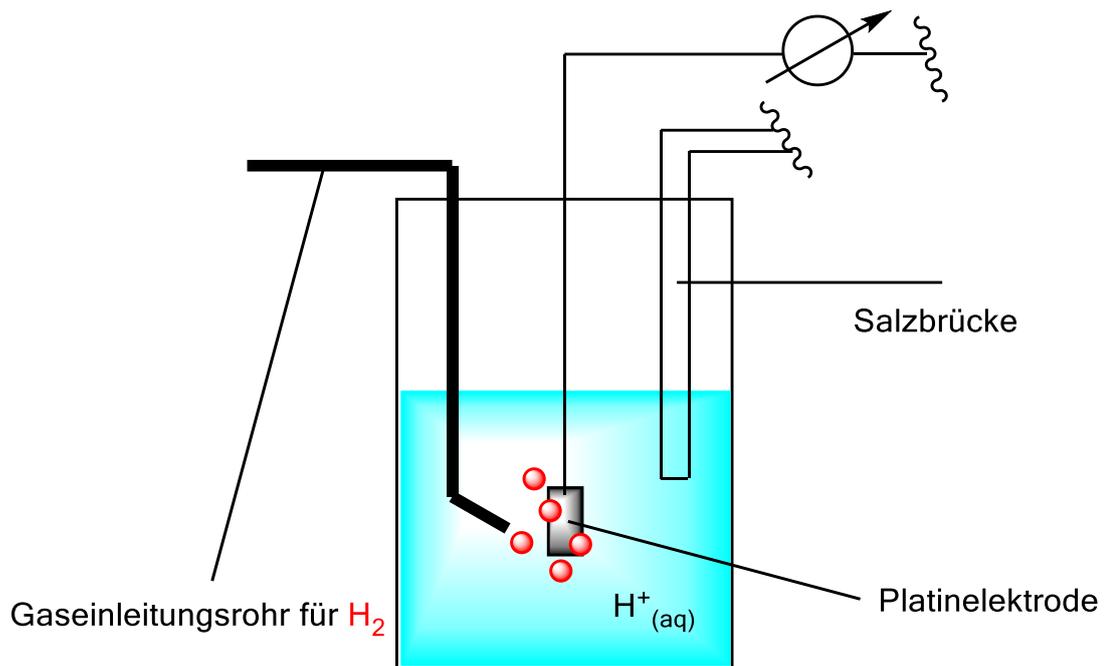
Wie kommt hier die Dauerwelle ins Spiel?



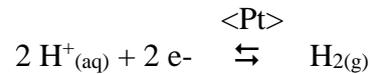
Dauerwelle in den ÜB. Hier schon mal eine abgestufte Lernhilfe: Man braucht dazu die Stichwörter Disulfid-Brücken, Reduktion und Oxidation.

41. Wie werden die Reduktionspotentiale (in der Lit. auch als Normalpotentiale, Standardpotentiale oder Redoxpotentiale bezeichnet) aufgestellt?

Man benötigt dazu die Normwasserstoff-Elektrode (s.u.) und Messungen von Redoxsystemen gegen die Normwasserstoff-Elektrode. In der VL und auch in ÜB wird das Prinzip vorgestellt.



Die Reaktion, die auf der Platinelektrode abläuft ist



Das Reduktionspotential der Reaktion beträgt nach IUPAC-Definition $E^\circ = 0 \text{ V}$.

Jede andere Halbzelle kann dagegen geschaltet werden. So werden die

Reduktionspotentiale E° aller Redox-Paare ermittelt, z.B. der Metalle mit ihren Kationen.

Eine Auflistung entlang eines Zahlenstrahls ergibt die bekannte Spannungsreihe.

42. Welche der genannten Metalle können in Salzsäure oxidiert werden?

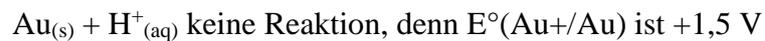
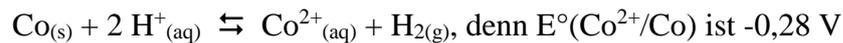
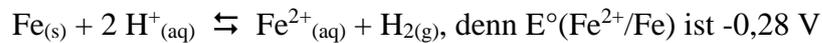
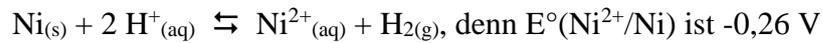
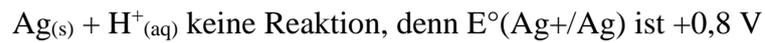
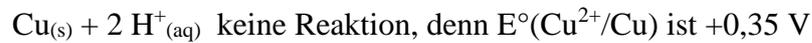
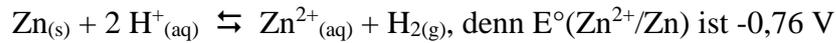
Zn, Cu, Ag, Ni, Fe, Co, Au (Reaktionsgleichungen?)

Metalle mit positivem Reduktionspotential nennt man **Edelmetalle**, solche mit negativem Reduktionspotential **unedle Metalle**.

Edelmetalle reagieren nicht mit Protonen. Die Protonen sind nicht in der Lage, solchen Metallen die Elektronen zu „entreißen“. E° ist > 0

Unedle Metalle reagieren mit Protonen. Diese „entreißen“ den Metallen die Elektronen. Dabei werden die Metalle zu ihren Kationen hochoxidiert, die Protonen zu Diwasserstoff reduziert. E° ist < 0

Wenn man also wissen will, ob eine Edelmetall oder ein unedles Metall vorliegt, muss man nur das Reduktionspotential anschauen.



43. Sie wollen die Reaktion zwischen Silber(I)-Ionen und Zink in einer Batterie nutzen.

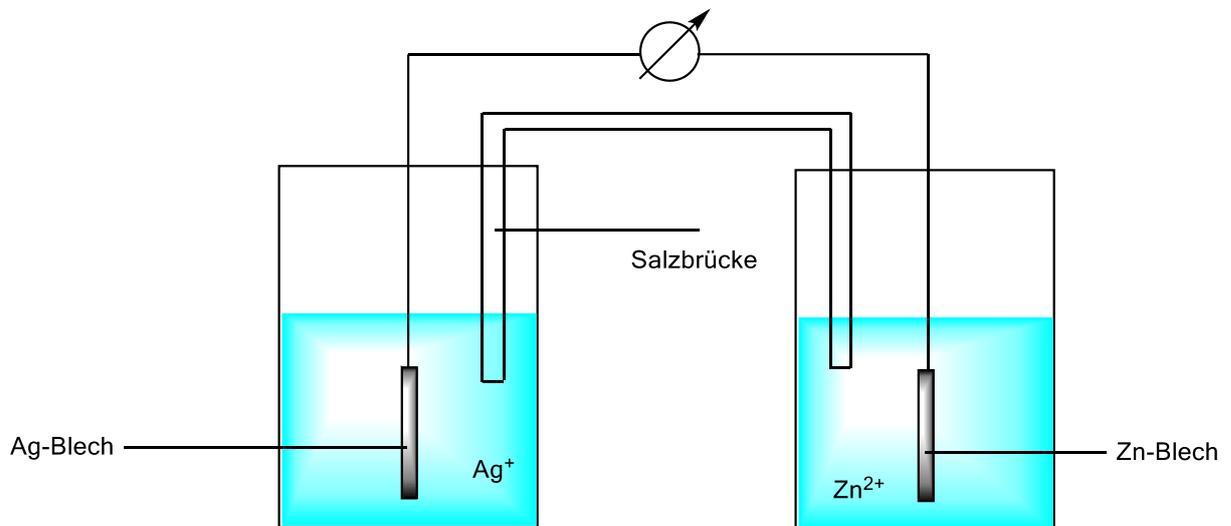
a) Zeichnen Sie schematisch eine entsprechende Anordnung mit Halbzellen

b) Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf

c) Berechnen Sie die EMK, die Sie für Ihren Verbraucher (z.B. Glühbirchen) abgreifen

können, wenn Ihnen eine 0,15 molare Ag^+ -Lösung und eine 0,2 molare Zn^{2+} -Lösung zur Verfügung steht. Dazu bekommen Sie ein Zink- und ein Silberblech ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$).

a)



b) Die Reaktionsgleichung wird exergonisch aufgestellt, d.h. die Reduktionspotentiale (s.o.) sind entscheidend für die Richtung der Reaktion.

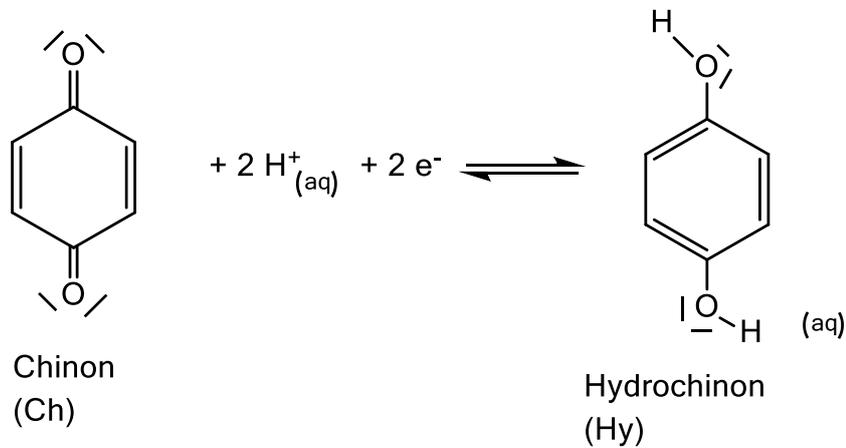


c)

$$\begin{aligned} \text{EMK} &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0,059}{2} \lg c^2_{\text{Ag}^+} \\ &\quad - \left(E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{Zn}^{2+}} \right) \end{aligned}$$

Wer die Zahlen einsetzt, bekommt **1,534 V** heraus.

44. Wie ist die Hydrochinon/Chinon-Elektrode aufgebaut? Welche Messungen sind damit möglich?



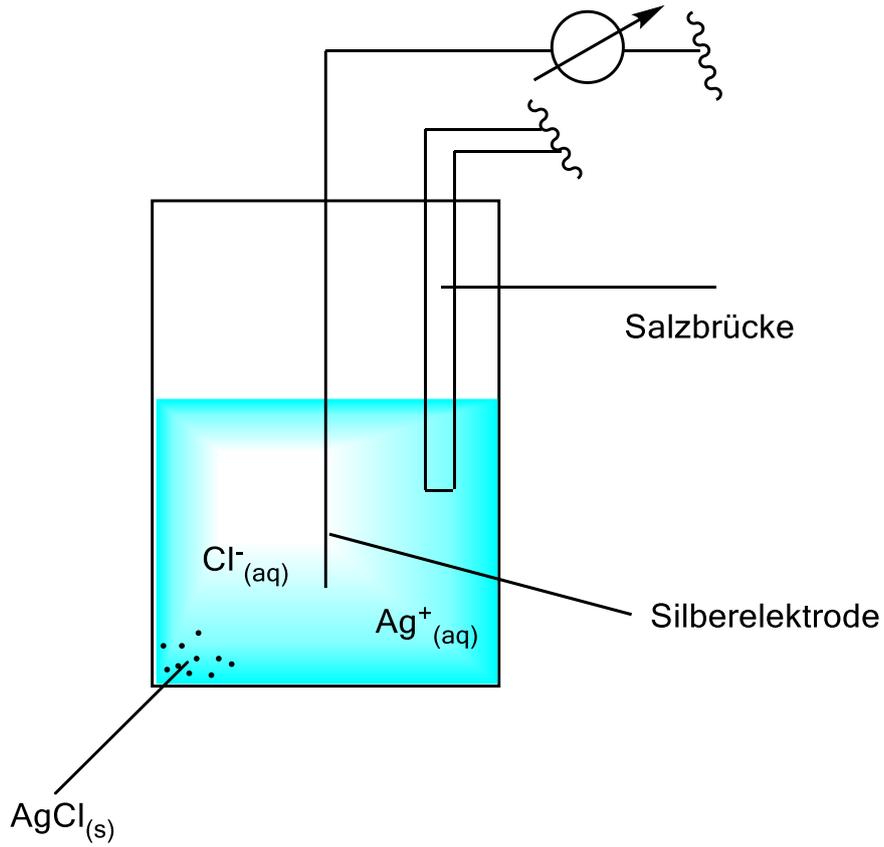
Aus der Reaktion der oben gezeigten Halbzelle sieht man, dass man das Paar Ch/Hy als **Referenzelektrode** anstatt der Normwasserstoff-Elektrode verwenden könnte, aber da die Protonen das Reduktionspotential beeinflussen, auch eine **pH-Elektrode** möglich wäre (s.u.).

$$E = E^{\circ}_{\text{Ch/Hy}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_{\text{Ch}} \cdot c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{Hy}}}$$

45. Was ist eine Elektrode 2. Art?

Bei Elektroden 2. Art sind die Reduktionspotentiale über den Umweg der Löslichkeitsprodukte definiert. Die Normwasserstoff-Elektrode weist verschiedene Probleme wie das Arbeiten mit brennbaren Gasen oder die lange GG-Einstellung auf. Besser wäre eine robuste Elektrode, die einfach konstruiert ist. Die Elektroden 2. Art wie die Kalomel-Elektrode (Hg/Hg₂Cl₂) oder die Silber-Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) sind solche Elektroden 2. Art. Aufgrund der Toxizität des Quecksilbers werden heute meistens Silber-Silberchlorid-Elektroden verwendet.

Der E^o-Wert der Silber-Silberchlorid-Elektrode wird einmal gegen die Normwasserstoff-Elektrode gemessen. Damit kann man davon ausgehend andere Halbzellen messen.



$$E = E^\circ + \frac{0,059}{1} \lg c_{\text{Ag}^+} \quad \text{mit } c_{\text{Ag}^+} = \sqrt{L}$$

aus dem
Löslichkeitsprodukt

$$\curvearrowright E = E^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \sqrt{L}$$

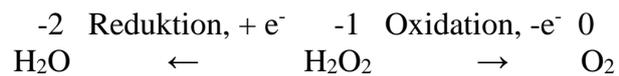
Damit ist das Reduktionspotential der Silber-Silberchlorid-Elektrode über das Löslichkeitsprodukt von $\text{AgCl}_{(s)}$ definiert.

46. Eine Halbzelle Ag/Ag^+ wird aus Becherglas, dest. Wasser und einer Silberelektrode vorbereitet. Nun werden 2 g AgCl zugefügt ($\text{pL} = 10$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$). Welches Potential liefert diese Halbzelle?

Hier kann man die Antwort aus Frage 45. verwenden. $L = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, womit man alle Werte direkt in die Gleichung aus Frage 45 einsetzen kann. Das Ergebnis ist **0,504 V**.

47. Wie nennt man Stoffe, die sowohl als Oxidationsmittel als auch als Reduktionsmittel dienen können?

Redoxamphoter. Die Stoffe können reduziert als auch oxidiert werden. Es gibt viele Beispiele.



Periodensystem der Elemente

	1																	18
1	1 H Wasserstoff 1,01	2																2 He Helium 4
2	3 Li Lithium 6,94	4 Be Beryllium 9,01											5 B Bor 10,81	6 C Kohlenstoff 12,01	7 N Stickstoff 14,01	8 O Sauerstoff 16,00	9 F Fluor 19,00	10 Ne Neon 20,18
3	11 Na Natrium 22,99	12 Mg Magnesium 24,31											13 Al Aluminium 26,98	14 Si Silicium 28,09	15 P Phosphor 30,97	16 S Schwefel 32,07	17 Cl Chlor 35,45	18 Ar Argon 39,95
4	19 K Kalium 39,10	20 Ca Calcium 40,08	21 Sc Scandium 44,96	22 Ti Titan 47,87	23 V Vanadium 50,94	24 Cr Chrom 52,00	25 Mn Mangan 54,94	26 Fe Eisen 55,85	27 Co Cobalt 58,93	28 Ni Nickel 58,69	29 Cu Kupfer 63,55	30 Zn Zink 65,39	31 Ga Gallium 69,72	32 Ge Germanium 72,61	33 As Arsen 74,92	34 Se Selen 78,96	35 Br Brom 79,90	36 Kr Krypton 83,80
5	37 Rb Rubidium 85,47	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Yttrium 88,91	40 Zr Zirkonium 91,22	41 Nb Niob 92,91	42 Mo Molybdän 95,94	43 Tc* Technetium 98,00	44 Ru Ruthenium 101,07	45 Rh Rhodium 102,91	46 Pd Palladium 106,42	47 Ag Silber 107,87	48 Cd Cadmium 112,41	49 In Indium 114,82	50 Sn Zinn 118,71	51 Sb Antimon 121,80	52 Te Tellur 127,60	53 I Iod 126,90	54 Xe Xenon 131,29
6	55 Cs Caesium 132,91	56 Ba Barium 137,33	57 - 71	72 Hf Hafnium 178,49	73 Ta Tantal 180,94	74 W Wolfram 183,85	75 Re Rhenium 186,21	76 Os Osmium 190,2	77 Ir Iridium 192,22	78 Pt Platin 195,08	79 Au Gold 196,97	80 Hg Quecksilber 200,59	81 Tl Thallium 204,38	82 Pb Blei 207,20	83 Bi* Bismut 209,00	84 Po* Polonium 209,00	85 At* Astat 210,00	86 Rn* Radon 222,00
7	87 Fr* Francium 223,00	88 Ra* Radium 226,03	89 - 103	104 Rf* Rutherfordium 261,00	105 Db* Dubnium 262,00	106 Sg* Seaborgium 263,00	107 Bh* Bohrium 262,00	108 Hs* Hassium 265,00	109 Mt* Meitnerium 266,00	110 Ds* Darmstadtium 281,00	111 Rg* Roentgenium 282,00	112 Cn* Copernicium 285,00	113 Nh* Nihonium 289,00	114 Fl* Flerovium 289,00	115 Mc* Moscovium 293,00	116 Lv* Livermorium 293,00	117 Ts* Tennessine 293,00	118 Og* Oganesson 293,00

Ordnungszahl Elektronegativität
(Pauling-Skala)

1	2,20
H	
Wasserstoff	1,01

relative Atommasse

H - gasförmig (25 °C, 1013 mbar)

Br - flüssig (25 °C, 1013 mbar)

Li - fest (25 °C, 1013 mbar)

Tc* - kein stabiles Isotop bekannt

57 La Lanthan 138,90	58 Ce Cer 140,10	59 Pr Praseodym 140,91	60 Nd Neodym 144,24	61 Pm* Promethium 145,00	62 Sm Samarium 150,36	63 Eu Europium 151,97	64 Gd Gadolinium 157,25	65 Tb Terbium 158,93	66 Dy Dysprosium 162,5	67 Ho Holmium 164,93	68 Er Erbium 167,26	69 Tm Thulium 168,93	70 Yb Ytterbium 173,04	71 Lu Lutetium 174,97
89 Ac* Actinium 227	90 Th* Thorium 232,04	91 Pa* Protactinium 231,04	92 U* Uran 238,03	93 Np* Neptunium 237,05	94 Pu* Plutonium 244	95 Am* Americium 243	96 Cm* Curium 247	97 Bk* Berkelium 247	98 Cf* Californium 251	99 Es* Einsteinium 252	100 Fm* Fermium 257	101 Md* Mendelevium 258	102 No* Nobelium 259	103 Lr* Lawrencium 260