

2. Komplex: Komplexbildung; Oxidation / Reduktion; Maßanalyse

1. Frage

Beim Lösen von Salzen können Protolysereaktionen auftreten.

In welchem Bereich liegt der pH-Wert für eine wässrige Lösung der folgenden Salze (pH < 7, pH = 7, pH > 7)?

- | | | |
|--------------|----------------|-------------------|
| a) K_2CO_3 | b) Na_2S | c) $(NH_4)_2SO_4$ |
| d) KCl | e) CH_3COONa | f) $NaAl(SO_4)_2$ |

2. Frage

Berechnen Sie näherungsweise den pH-Wert einer 0,20 M Natriumhydrogencarbonat-Lösung (pK_B für $HCO_3^- = 7,54$)! Geben Sie zuerst die Formel für Natriumhydrogencarbonat an!

3. Frage

Welche der angegebenen Verbindungen kommt/kommen als Ligand(en) für einen Chelatkomplex in Frage?

- | | | |
|---|---------------------|----------------------------|
| a) NH_3 | b) H_2N-CH_2-COOH | c) $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$ |
| d) $HO-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OH$ | e) $HS-(CH_2)_4-SH$ | |
| f) $(HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$ | | |

4. Frage

A) Geben Sie die maximale Zähigkeit der folgenden potentiellen Liganden in Komplexbildungsreaktionen an!

- | | |
|--|----------------------|
| a) $HS-CH_2-CH_2-COOH$ | b) CO |
| c) $H_2N-CH(CH_2-COOH)-COOH$ | d) $HO-CH_2-CH_2-OH$ |
| e) $(HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$ | f) $S_2O_3^{2-}$ |

B) Worauf beruht die hohe Stabilität von Chelatkomplexen mit mehrzähligen Liganden?

Auswahl: Weil bei der Bildung der Chelatkomplexe

- a) ein Zuwachs an freier Enthalpie G zu verzeichnen ist.
- b) eine Abnahme der inneren Energie U zu verzeichnen ist.
- c) ein Zuwachs an Entropie S zu verzeichnen ist.
- d) eine Abnahme der Enthalpie H zu verzeichnen ist.

5. Frage

Bei drei komplexometrischen Titrationen von jeweils 10 ml einer Magnesiumchlorid-Lösung wurden im Mittel 18,7 ml 0,01 M EDTA-Lösung ($F = 1,000$) bis zum Äquivalenzpunkt verbraucht.

- a) Wie groß ist der Gehalt an Magnesiumchlorid (in %)?
- b) Wieviel Gramm Magnesium pro Liter enthält die Lösung?

relative Atommassen: $A_r(\text{Mg}) = 24,32$; $A_r(\text{Cl}) = 35,45$
Annahme: Dichte der Lösung 1,0 g/ml

6. Frage

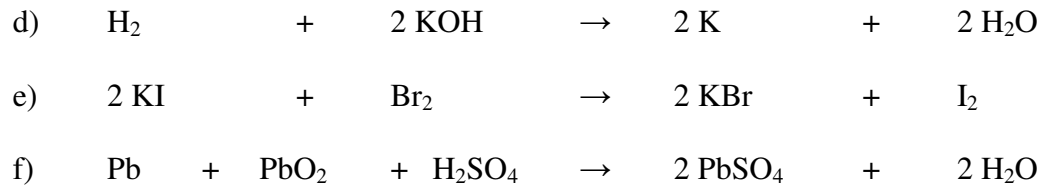
Geben Sie die Oxidationszahlen der bezeichneten Elemente in den folgenden Verbindungen an!

- | | |
|--|--|
| a) Chrom in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | b) Sauerstoff in H_2O_2 |
| c) Chlor in KClO_4 | d) Brom in HBrO |
| e) Schwefel in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ | f) Eisen in $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ |
| g) Wasserstoff in LiAlH_4 | h) Zink in $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ |
| i) Chlor in $\text{Na}_2[\text{CuCl}_4]$ | j) Phosphor in $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ |

7. Frage

Entscheiden Sie anhand der Normalpotentiale, welche der folgenden Reaktionen stattfinden können und welche nicht!

- | | | | | | | | |
|----|------------------------------|---|----------------|---------------|--------------------|---|--------------------|
| a) | H_2SO_4 | + | Fe | \rightarrow | FeSO_4 | + | H_2 |
| b) | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | + | 3 Cu | \rightarrow | 3 CuSO_4 | + | 2 Fe |
| c) | 3 ZnCl_2 | + | 2 Fe | \rightarrow | 3 Zn | + | 2 FeCl_3 |



Standardpotentiale E° (in Volt):

K/K^+	- 2,92
Zn/Zn^{2+}	- 0,76
Fe/Fe^{2+}	- 0,44
Fe/Fe^{3+}	- 0,05
$\text{H}_2, \text{H}_2\text{O/H}_3\text{O}^+$	+/- 0
Cu/Cu^{2+}	+ 0,35
$2\text{I}^-/\text{I}_2$	+ 0,58
$2\text{Br}^-/\text{Br}_2$	+ 1,07

Potentiale E (in Volt; unter Berücksichtigung der Löslichkeit von PbSO_4)

$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	+ 1,68
Pb/Pb^{2+}	- 0,36

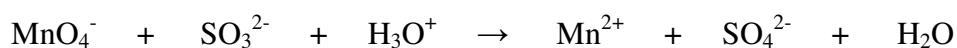
8. Frage

Welche Produkte (Reduktions- bzw. Oxidationsmittel) entstehen unter anderem bei den Reaktionen folgender Edukte? Beachten Sie den pH-Bereich, in dem die Reaktion abläuft!

	<u>Oxidationsmittel</u>		<u>Reduktionsmittel</u>	<u>pH Bereich</u>
a)	MnO_4^-	+	Fe^{2+}	$\text{pH} < 7$
b)	MnO_4^-	+	$(\text{COOH})_2$	$\text{pH} > 7$
c)	H_2O_2	+	H_2S	$\text{pH} < 7$
d)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+	SO_3^{2-}	$\text{pH} < 7$
e)	ClO^-	+	I^-	$\text{pH} < 7$
f)	MnO_4^-	+	H_2O_2	$\text{pH} < 7$

9. Frage

Geben Sie die Koeffizienten der folgenden Redoxgleichung an!



Hilfe: Stellen Sie zuerst getrennte Reaktionsgleichungen für den Oxidations- und den Reduktionsprozeß auf!

10. Frage

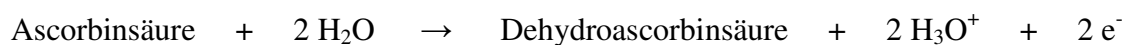
Geben Sie an, welchem Reaktionstyp die folgenden Reaktionen zugeordnet werden können!

- Auswahl:
1. reine Säure/Base-Reaktion
 2. Komplexbildungsreaktion
 3. Redoxreaktion (evtl. in Kombination mit Säure/Basen-Reaktion)
 - 3.1. Sonderfall Disproportionierung
 - 3.2. Sonderfall Komproportionierung (= Synproportionierung)
 - 3.3. kein Sonderfall
 4. Sonstige Reaktion

- a) $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- b) $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{NH}_4^+$
- c) $2 \text{BrO}_3^- + 10 \text{Br}^- + 12 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 6 \text{Br}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow [\text{Cu}(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_2]^{2+}$
- e) $2 \text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$
- f) $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$

11. Frage

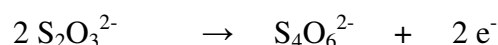
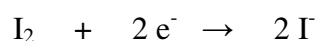
Ascorbinsäure (Vitamin C) dient als Cofaktor für Hydroxylierungsenzyme und ist damit u.a. bedeutsam für die Kollagen-Synthese (Ascorbinsäuremangel \rightarrow Scorbut). Sie fördert zudem die Resorption von Eisen aus der Nahrung und bietet körpereigenen Stoffen, da leicht Elektronen abgegeben werden, Schutz vor freien Radikalen (Wirkung als Antioxidans).



Der Vitamin C-Gehalt beträgt z.B. in Zitronensaft ca. 60 mg/100 g, in Orangensaft ca. 50 mg/100 g sowie in Kartoffeln bzw. Spinat ca. 25 mg/100 g.

Ascorbinsäure lässt sich quantitativ auf dem Wege der indirekten Iodometrie bestimmen. Dazu wird der Ascorbinsäure-Lösung ein definierter Überschuss an Iod zugesetzt und das unumgesetzte Iod mit einer Thiosulfat-Lösung titriert.

Dabei spielen folgende Redoxgleichungen eine Rolle.



Aufgabe:

Der Ascorbinsäure-Gehalt einer Ascorbinsäure-Lösung wurde mittels indirekter Iodometrie bestimmt. Bei drei Parallelbestimmungen wurden jeweils 10 ml dieser Lösung bei pH = 5 mit einem Überschuß an LUGOLscher Lösung (10 ml 0,05 M I₂/KI-Lösung) versetzt. Anschließend wurde mit einer 0,1 M Natriumthiosulfat-Lösung das überschüssige Iod titriert. Der durchschnittliche Verbrauch bei dieser Titration lag bei 4,5 ml.

- a) Berechnen Sie den Prozent-Gehalt der Ascorbinsäure-Lösung!
relative molare Masse: M_r (Ascorbinsäure) = 176,13
Annahme: Dichte der Ascorbinsäure-Lösung = 1 g/ml
- b) Überlegen Sie sich die Strukturformeln des Thiosulfat-Ions S₂O₃²⁻ und des Tetrathionat-Ions S₄O₆²⁻! Geben Sie die Oxidationszahlen der beiden Schwefelatome in den Ionen an!

12. Frage

Da Messungen von Redoxpotentialen biologischer Systeme, bei denen Hydroniumionen am Potential bestimmenden Schritt beteiligt sind, unter Standardbedingungen nicht möglich sind [Bei $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$, d.h. pH = 0, sind alle Enzyme inaktiv.], werden diese Potentiale bei dem annähernd physiologischen pH von 7,0 ermittelt.

Berechnen Sie das Potential (in Volt) einer Wasserstoff-Elektrode bei pH = 7,0!
 $p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$; $2,303 \text{ RT/F} = 0,059$

Antworten zum 2. Komplex

Frage 1

- a) **pH > 7** weil: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
- b) **pH > 7** weil: $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$
- c) **pH < 7** weil: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
- d) **pH = 7** weil: kein Ion der Protolyse unterliegt
- e) **pH > 7** weil: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$
- f) **pH < 7** weil: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$

2. Frage

Formel für Natriumhydrogencarbonat: **NaHCO₃**

pH = 9,88

Berechnung: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

$$K_B = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{HCO}_3^-)} \approx \frac{c(\text{OH}^-)^2}{c(\text{NaHCO}_3)}$$

$$c(\text{OH}^-)^2 = K_B \times c(\text{NaHCO}_3)$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_B - \lg c(\text{NaHCO}_3)]$$

$$= \frac{1}{2} (7,54 + 0,70) = 4,12$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,88$$

3. Frage

b, d, e und f

Hinweis:

Verbindung f) heißt Pentetsäure (diethylenetriaminopentaacetic acid - DTPA) und dient im Komplex mit Gadolinium in der Kernspin-Tomographie (auch Magnetresonanztomographie – MRT) als Relaxationsreagenz.

6. Frage

- | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| a) +6 | b) -1 | c) +7 | d) +1 |
| e) +4 | f) +3 | g) -1 | h) +2 |
| i) -1 | j) +5 | | |

7. Frage

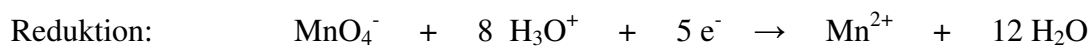
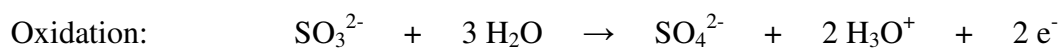
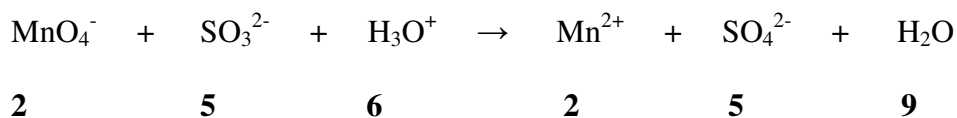
- | | | | |
|--------------|----------------|----------------|----------------|
| a) ja | b) nein | c) nein | d) nein |
| e) ja | f) ja | | |

8. Frage

Produkte: Reduktionsmittel Oxidationsmittel

- | | | |
|----|------------------------|------------------------------------|
| a) | Mn²⁺ | Fe³⁺ |
| b) | MnO₂ | CO₂ |
| c) | OH⁻ | S |
| d) | Cr³⁺ | SO₄²⁻ |
| e) | Cl⁻ | I₂ |
| f) | Mn²⁺ | O₂ |

9. Frage



10. Frage

- | | | | |
|----------------|----------------|----------------|--------------|
| a) 3.1. | b) 1. | c) 3.2. | d) 2. |
| e) 3.1. | f) 3.3. | | |

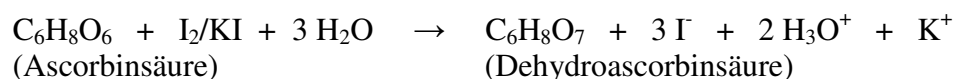
11. Frage

- a) **0,48 %**

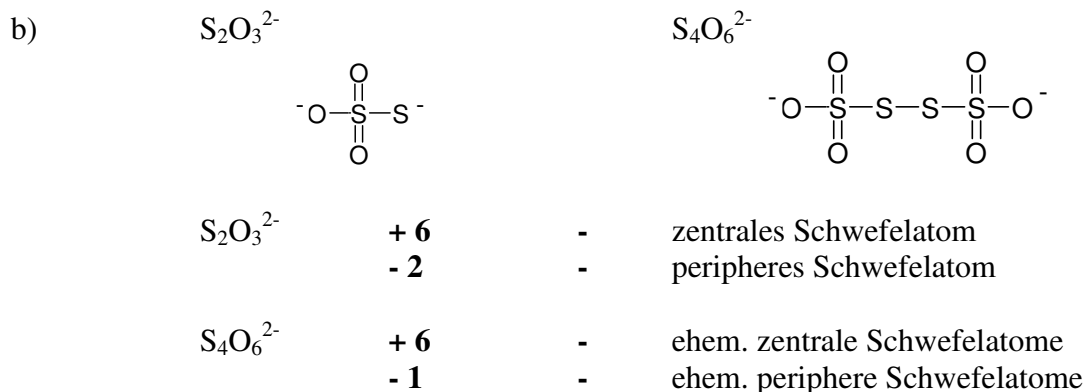
Berechnung: 1 ml 0,05 M I₂/KI-Lösung entspricht entsprechend der ablaufenden Redoxgleichung 2 ml 0,05 M Na₂S₂O₃-Lösung bzw. 1 ml 0,1 M Na₂S₂O₃-Lösung.

10 ml 0,05 M I_2/KI -Lösung (= 0,500 mmol I_2) wurden der Ascorbinsäure-Lösung zugesetzt. Davon wurden 4,5 ml (= 0,225 mmol) mit 0,1 M Thiosulfat-Lösung titriert, also nicht von der Ascorbinsäure reduziert. Dem zufolge wurden 5,5 ml (= 0,275 mmol) von der Ascorbinsäure verbraucht.

Da sich Ascorbinsäure und Iod entsprechend folgender Gleichung



äquimolar umsetzen, beträgt der Gehalt an Ascorbinsäure in den 10 ml Lösung 0,275 mmol, entsprechend 48,44 mg ($0,275 \text{ mmol} \times 176,13 \text{ mg/mmol}$). Somit sind in 100 ml 484,4 mg Ascorbinsäure gelöst; d.h., die Lösung ist 0,48 %ig.



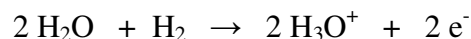
Frage 12

- 0,413 V

Berechnung: Potential einer Elektrode im Allgemeinen:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln (a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) \quad (\text{NERNSTsche Gleichung})$$

Potential konkret für Wasserstoffelektrode bei pH = 7,0:



$$E = 0 + RT/2F \ln [a(H_3O^+)^2/p(H_2)]$$

$$E = 2,303 RT/2F \lg [a(\text{H}_3\text{O}^+)^2/p(\text{H}_2)]$$

$$E = (0,059:2) \lg [a(\text{H}_3\text{O}^+)^2/p(\text{H}_2)]$$

$$E = -0,059 \text{ pH} \text{ [wenn } p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}]$$

$$E = -0,059 \times 7 = -0,413 \text{ V}$$