

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

296

R E D O X R E A K T I O N E N

=====

- 1667 äußerte Becher Vorstellungen von einer " brennlichen Erde " als Bestandteil aller brennbaren metallischen Körper.
- 1697 sprach man von einem stofflich brennbaren Prinzip, dem "Phlogiston". Bei der Verbrennung entweicht das Phlogiston und ein Metallkalk, das Phlegma, bleibt übrig.
- 1780 erkannte Lavoisier, daß bei einer Verbrennung keine Substanz abgegeben wird, sondern Sauerstoff aufgenommen wird.

Versuch I: Verbrennung von Kupferwolle mit Luftsauerstoff. Kupferwolle wird mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Es bildet sich dunkles Kupferoxid.

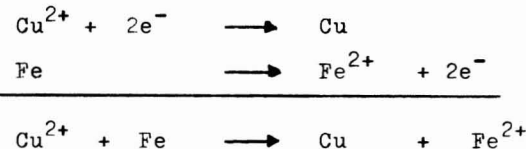


Die Aufnahme von Sauerstoff wird als Oxidation bezeichnet. Die Abgabe von Sauerstoff wird als Reduktion bezeichnet. Es gibt aber viele Reaktionen, die sich äußerlich nicht im geringsten von eigentlichen Verbrennungen unterscheiden, an denen aber kein Sauerstoff beteiligt ist. So "verbrennt" z.B. erhitztes Natrium beim Darüberleiten von Chlor in ganz ähnlicher Weise, wie es in reinem Sauerstoff verbrennt. Untersucht man die Vorgänge näher, die sich bei der Verbrennung von Natrium in reinem Sauerstoff oder in Chlor abspielen, so erkennt man, daß beidemal die Metallatome ihre Außenelektronen abgeben, die von den Nichtmetallatomen aufgenommen werden. Das Gemeinsame dieser Reaktionen besteht also darin, daß die Metallatome Elektronen abgeben. Der Begriff Oxidation kann folglich auch einen Elektronenentzug bedeuten. Unter Reduktion ist eine Elektronenaufnahme zu

verstehen.

Folgender Versuch soll den Begriff der Reduktion als Elektronenaufnahme verdeutlichen.

Versuch II: Ein Eisennagel wird in eine Kupfersulfatlösung gegeben. Auf dem Nagel scheidet sich elementares Kupfer ab. Die Kupferionen müssen also Elektronen aufnehmen können, welche sie nur von dem Eisen haben können.



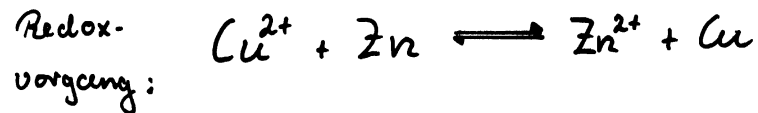
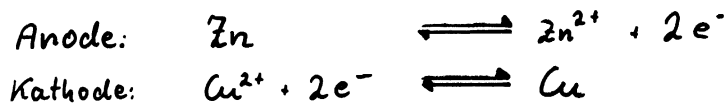
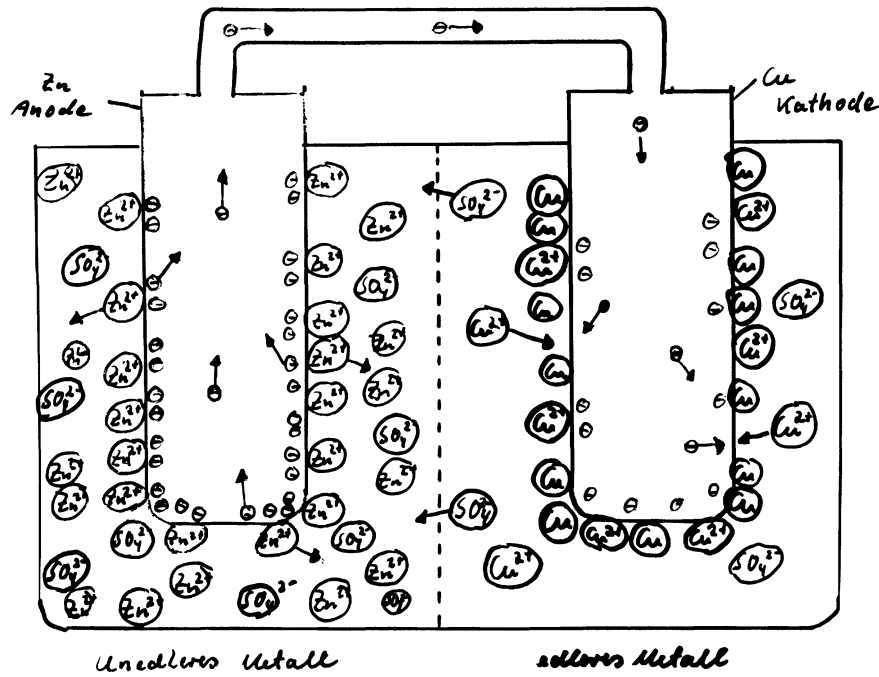
Zwischen den beiden Redoxpaaren muß es eine elektromotorische Kraft EMK geben, welche den Elektronenaustausch ermöglicht. Ein Potentialgefälle zu messen ist nur möglich, wenn sich die Elektronenverschiebung nicht in atomaren Dimensionen abspielt.

Läßt man den Elektronenaustausch einer Redoxreaktion so ablaufen, daß man die beiden Redoxpaare räumlich voneinander trennt, sie jedoch elektrisch und elektrolytisch leitend miteinander verbindet, ändert sich am eigentlichen Reaktionsvorgang nichts. Die Elektronen sind gezwungen den Weg über die leitende Verbindung zu nehmen. Dadurch wird es ermöglicht eine Spannung zu messen.

Versuch III: Daniell- Element

Eine 1 M Lösung von Zinksulfat wird durch einen Tonzylinder (Diaphragma) von einer Kupfersulfatlösung getrennt. In die Zinksulfatlösung wird eine Zinkelektrode, in die Kupfersulfatlösung eine Kupferelektrode gegeben. Die Atome der beiden Elektroden haben einen bestimmten Lösungsdruck. Es gehen weitaus mehr Zinkionen in die Lösung wie Kupferionen. Die Elektronen bleiben in der Elektrode zurück. Zwischen den beiden Elektroden kommt es folglich zu einer Potentialdifferenz. Werden die Elektroden durch einen leitenden Draht verbunden, dann fließen die Elektronen von der Zinkelektrode zur Kupferelektrode. Die mit einem Voltmeter gemessene Spannung beträgt 1,1 Volt, die Stromstärke beträgt 28 mA.

Daniell - Element



Die Spannung reicht aus um einen Elektromotor zu betreiben. An der Kupferelektrode scheidet sich elementares Kupfer ab, während sich die Zinkelektrode langsam auflöst. Ein Strom fließt solange bis entweder die Zinkelektrode verbraucht ist, oder bis ^{alles} alles Kupfer aus der Kupfersulfatlösung reduziert ist.

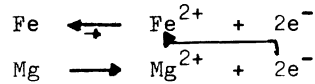
Es können keine Einzelpotentiale sondern nur Potentialdifferenzen gemessen werden. Kombiniert man aber eine Halbzelle mit immer der gleichen standardisierten Halbzelle, und setzt das Einzelpotential dieser standardisierten Halbzelle gleich null, so kann man die Einzelspannung der Halbzelle in bezug auf die standardisierte Halbzelle messen.

Als Bezugslektrode nimmt man eine Normalwasserstoffelektrode. Sie besteht aus einer platinisierten Platinelektrode, die bei 25°C von Wasserstoffgas unter einem konstanten Druck von 1 bar umspült wird. Diese Elektrode taucht in die wässrige Lösung einer Säure vom pH = 0, d.h. die H_3O^+ - Ionenaktivität ist 1.

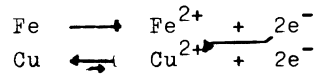
Wird diese Bezugslektrode mit den beiden Halbzellen des Daniell-Elementes kombiniert, dann hat das System Zink / Wasserstoff eine Spannung von 0,76 Volt, während das System Kupfer / Wasserstoff eine Spannung von 0,35 Volt aufweist. Im ersten Fall fließen die Elektronen vom Zink zum Wasserstoff, im zweiten Fall vom Wasserstoff zum Kupfer. Diejenigen Elemente, die Elektronen an den Wasserstoff abgeben, deren Normalpotential bekommt definitionsgemäß ein negatives Vorzeichen. Ordnet man Redoxpaare nach steigendem Normalpotential, erhält man die elektrochemische Spannungsreihe. Die EMK einer beliebigen Zelle (unter Normalbedingungen) setzt sich aus den Einzelpotentialen der Halbzellen zusammen und wird als Differenz $E_2^0 - E_1^0$ gefunden.

Jedes höherstehende Element kann an die tieferstehenden Elemente Elektronen abgeben, Magnesium kann Elektronen an Eisen abgeben und Eisen kann Elektronen an Kupfer abgeben. Ein mit Magnesiumband umwickelter Eisennagel rostet nicht,

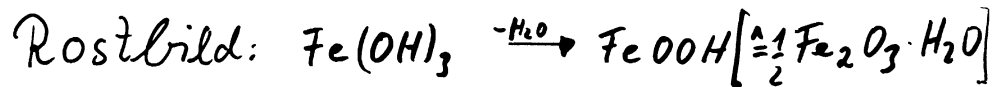
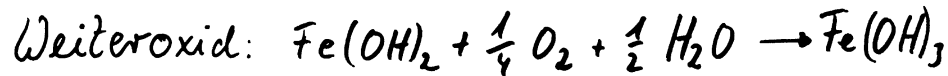
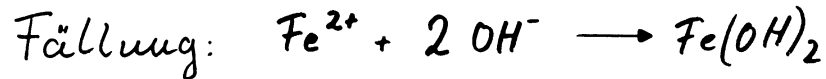
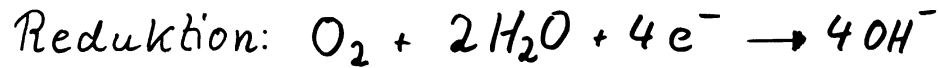
da das Magnesium die zum Rosten notwendigen Fe^{2+} - Ionen nicht entstehen lässt. Das Magnesium entspricht einer Opferanode und wird verbraucht.



Ein mit Kupferdraht umwickelter Eisennagel rostet sehr stark, da das Kupfer vom Eisen reduziert wird, und somit viele Eisenionen gebildet werden, welche den Rostvorgang beschleunigen.



Rostvorgang:

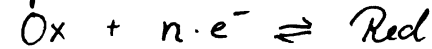


Versuch IV: Eisennägel mit Kupfer und Magnesiumband umwickelt, in einer Gelatinelösung.

Liegen die Reaktionspartner nicht unter Normalbedingungen vor, kann man mit einer von Nernst entwickelten Gleichung die EMK eines Redoxpaares als auch eines Redoxsystems berechnen.

Nernst:

a) Redoxpaar



$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$R = 8,37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

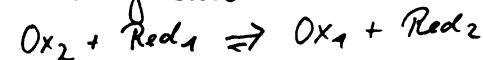
$$T = \text{absolute Temperatur } 298,15^\circ\text{C}$$

$$F = 96486 \text{ C}$$

n = Anzahl der ausgetauschten Elektronen

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

b) Redoxsysteme



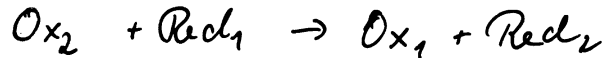
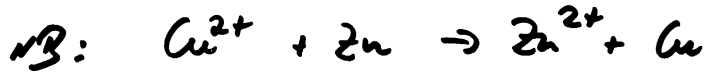
$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} - E_1^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$E = E_2^0 - E_1^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_2] \cdot [Red_1]}{[Red_2] \cdot [Ox_1]}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

$$E_2^0 > E_1^0$$

Nimmt bezogen auf Daniell Element:



Ox_2 ist stärkeres Oxidationsmittel

$$E = E_2^0 + \frac{0,055}{n} \cdot \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} - E_1^0 - \frac{0,055}{n} \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$E = 0,35 + \frac{0,055}{n} \cdot \lg 1 - (-0,76) - \frac{0,055}{n} \cdot \lg 1$$

$$E = 0,35 - (-0,76)$$

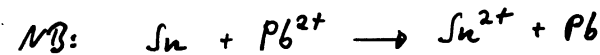
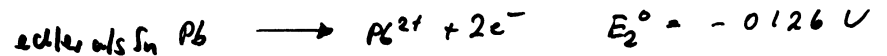
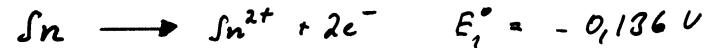
$$\underline{\underline{E = 1,1 V}}$$

Der theoretische Wert stimmt mit dem praktischen Wert genau überein.

Die Potentialdifferenz muß positiv sein, da sonst die Reaktion nicht in der geforderten Weise ablaufen kann. Die Reaktion läuft nur dann spontan ab, wenn die freie Enthalpie kleiner wie null ist. $\Delta G = -n \times F \times E$.

Wie folgende Überlegung zeigt ist die Reaktionsrichtung von der Konzentration der Reaktionspartner abhängig.

Beispiel:



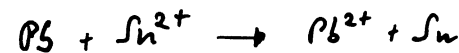
$Sn^{2+} = 1,0 M$
 $Pb^{2+} = 0,001 M$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Pb^{2+}]}{[Sn^{2+}]}$$

$$= 0,01 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,001}{1,0}$$

$$= 0,01 - 0,089 = \underline{\underline{-0,079 V}}$$

⇒ umgekehrte Richtung



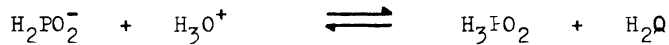
$$E = \underline{\underline{+0,079 V}}$$

Versuch V: Vernickelung

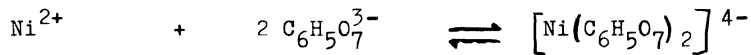
Nickelionen werden zu metallischem Nickel reduziert, das sich auf einem Metallstück abscheiden soll. Um eine kolloidale Abscheidung zu verhindern ist es nötig die Bedingungen so zu wählen, daß es zur Nickelabscheidung eines Keimes bedarf.

22,5g Nickelchlorid, 50,3g Natriumcitrat und 25,2g Ammoniumchlorid werden in 500 ml dest. Wasser gelöst, und die Lösung auf 90°C erhitzt. 5,5g Natriumhypophosphit wird hinzugegeben, und mit Ammoniak ein pH-Wert von 8,5-9,0 eingestellt. Die zu vernickelnden Metallstücke werden jetzt eingetaucht.

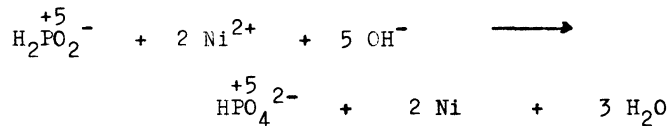
Das Hypophosphit ist das Reduktionsmittel. Läge der pH-Wert im sauren, dann würde das Hypophosphit als Hypophosphorige Säure vorliegen, und die Nickelionen können nicht reduziert werden.



Im alkalischen Medium, bei pH > 9, würde zuviel Hypophosphit in der Lösung sein, wodurch die unkontrollierte Abscheidung erleichtert wird. Aus dem gleichen Grund dürfen die Ni²⁺- Ionen in nicht zu großer Konzentration in der Lösung vorkommen. Darum werden sie mit dem Citrat komplexiert.



Die Reaktionsgleichung für die stromlose Vernickelung läßt sich folgendermaßen formulieren



Nach ungefähr 20 Minuten haben sich die Nickelionen gleichmäßig auf dem Metallstück verteilt.

Versuch VI: Oxidationsstufen des Mangans in den Manganat-Ionen MnO₄ⁿ⁻

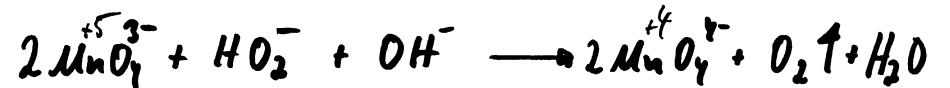
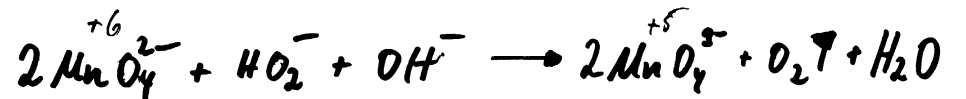
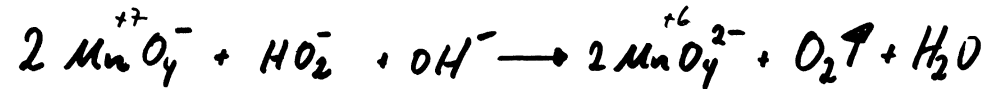
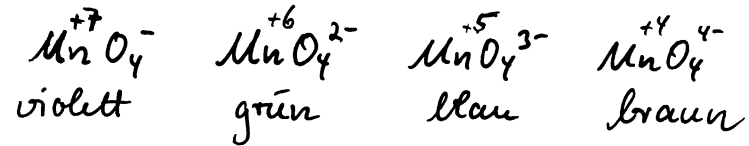
Bei Mangan lassen sich die Oxidationsstufen + 7 bis + 4 in Abfolge beobachten, wenn man KMnO₄ in kalter, stark alkalischer Lösung reduziert, da die entstehenden Ionen eine unterschiedliche Farbe haben. Als Reduktionsmittel wird Natriumperborat (NaBO₂ x H₂O₂) genommen, welches in Waschpulver als waschaktive Substanz enthalten ist. Das Kaliumpermanganat wird mit dem Filtrat einer wäßrigen Waschpulversuspension reduziert.

150 ml eisgekühlte 30 % Natronlauge werden mit 2 ml 0,75 % Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Natriumperboratlösung wird tropfenweise hinzugegeben.

H₂O₂ liegt in stark alkalischer Lösung als HO₂⁻ - Ion vor.

9

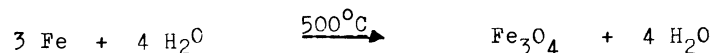
Oxidationsstufen des Mangans in den Manganat-Ionen



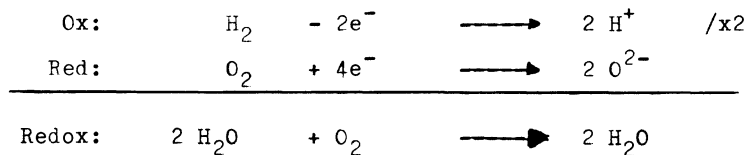
Versuch VII: Reaktion von Eisen mit Wasser

Das Eisen wird durch den Sauerstoff im Wasser oxidiert, es entsteht Eisenoxid und Wasserstoff. Der Wasserstoff wird durch die Knallgasprobe nachgewiesen.

In ein Glührohr werden Eisenspäne und Kupfersulfat gegeben, und mit zwei Bunsenbrenner stark erhitzt. Es muß eine Temperatur von über 500°C erreicht werden. Das im Kupfersulfat vorhandene Kristallwasser liefert das für die Reaktion notwendige Wasser. Der gebildete Wasserstoff wird in einen Standzylinder geleitet und entzündet



Knallgasprobe:

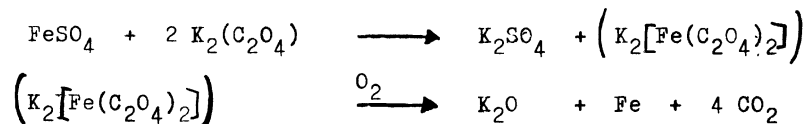


Versuch VIII: Pyrophores Eisen

In gittergestörter Form wird Eisen schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft unter lebhafter Wärmeentwicklung und Verglimmen oxidiert.

Kaliumeisen-2-oxalat wird im Reagenzglas erhitzt, bis die gelbe Färbung dunkel geworden ist. Das heiße Pulver wird rasch ausgeschüttet.

Kaliumeisen-2-oxalat wird hergestellt indem man Kaliumoxalatlösung zu angesäuerter Fe-II-sulfatlösung gibt. Das gelbe Kaliumeisen-2-oxalat fällt aus.



Literaturverzeichnis:

Christen, Hans Rudolf.....Einführung in die Chemie
Neubearbeitung
Diesterwegverlag

Christen, Hans Rudolf.....Grundlagen der allgemeinen und organischen Chemie
Diesterwegverlag 5.Auflage 1977

Fiedler J.L.Die Möglichkeiten der stromlosen Vernickelung in Rev. Nickel Nr.3

Holleman-WibergLehrbuch der anorganischen Chemie de Gruyterverlag 81.- 90.Auflage

Latscha KleinAnorganische Chemie
Chemie - Basiswissen I
Springer-Verlag

Lux, HÜber Salze des fünfwertigen Mangans
in: Z. Naturforschung 1, p 281-283 (1946)

Moore, PColour in transition metal chemistry
in: Education in Chemistry

PHYWE-SchriftenreiheDie Chemie in Versuchen, Anorganische Chemie
Industrie-Druck GmbH Göttingen

RömppOrganische Chemie im Probierglas
Franckhsche Verlagshandlung / Stuttgart