

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

Thema: Die Entwicklung des heutigen
Redox-Begriffes

vorgelegt von:

Uwe Troost

Am Krappen 64

355 Machburg 1

Chemie / Sport 9. Sem.

Gliederung:

- 1.) Historische Entwicklung des Begriffes Oxidation
- 2.) Zur stöchiometrischen Beschreibung von Redox-Reaktionen
 - 2.1. Die formale Oxidationszahl
 - 2.2. Das Aufstellen von Gleichungen
- 3.) Zu den Reaktionsmechanismen von Redox-Reaktionen
- 4.) Das chemische Potential
 - 4.1. Das Elektronendruckprinzip
 - 4.2. Die Normalwasserstoff-Elektrode
 - 4.3. Das Normalpotential (Redoxpotential)
- 5.) Konzentrations- und pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials
- 6.) Anwendungsgebiete der Redoxreaktionen

1.) Historische Entwicklung des Begriffs Oxidation

Alte Zeiten und Mittelalter: Feuer als Licht u. Wärmequelle, man suchte nach Erklärungen, die Einfluss des Feuers auf das Feuer war bekannt.

Boyle - 2. Hälfte des 17. Jahrhunderts: Massenvernahme bei der Kalzination (Verbrennung)

Stahl - Ende des 17. Jahrh.: Die Phlogistontheorie

Versuche 1, 2 u. 3

Lavoisier - Ende 18. Jh.: - Luft ist kein einheitlicher Stoff, ein Teil der Luft unterstützt die Kalzination (das Luftvolumen nimmt dabei ab, bei gleichzeitiger Gewichtszunahme des verbrannten Stoffes), der andere ersticht sie.

Die Entdeckung u. Gewinnung des Sauerstoffs: - durch starkes Erhitzen von H_2O -, gelang mehreren Chemikern nahezu gleichzeitig,

1789: erste Veröffentlichung des Wortes „oxygène“, nur darauf von Lavoisier geprägt den Begriff der Oxidation (Aufnahme von Sauerstoff) setzt

Versuch 4

Erste Verbrennungen ohne Sauerstoff: - experimentell, konnten jedoch noch nicht erklärt werden.

Versuch 5

Die Kosselovs Theorie der Ionenbeziehung: - Elektronenverteilung - die Begriffe Oxidation und Reduktion wurden durch Elektronenabgabe und Elektronenaufnahme charakterisiert. Da frei Elektronen in unserer Atmosphäre nahezu nicht existent sind, entwickelte sich der Begriff der „korrrespondierenden Redoxpaar“. Die Begriffe Oxidations- u. Reduktionsmittel entstanden.

- Zwei Abgrenzung zur Säure-Base Theorie: einziger wesentlicher

Unterschied nach der Reaktion liegen andere EN-Verhältnisse vor als vor der Reaktion.

2.) Zur stöchiometrischen Beschreibung von Redox-Reaktionen

Aus dem Begriff der Wertigkeit entwickelte sich die „formale Oxidationszahl“
Die formale Oxidationszahl eines Atoms ist eine Zahl mit positivem oder negativem Vorzeichen und gibt die Ladung an, welche das Atom haben würde, wenn man die Elektronen in dem betreffenden Atomverband in bestimmter Weise den einzelnen Atomen zuteilt.

- Regeln zur Bestimmung der formalen Oxidationszahl

Versuch 6

- Aufstellen der entsprechenden der Reaktionsgleichung (systematisch)

3.) Zu den Reaktionsmechanismen von Redox-Reaktionen

- wird jedoch noch ungeklärt, meist jedoch kein einfacher direkter Elektronenübergang, zur Veranschaulichung der Komplexität eine Reaktion mit wahrscheinlichem Reaktionsmechanismus:

Versuch 7

- die Jod-Stärke-Reaktion
- der Mechanismus: Fe^{3+} Kationen säure \Rightarrow Gleichgewicht zwischen den Hexaquo-Ionen u. den Aquo-hydroxo-Ionen. Durch Liganden-substitution wird I^- aufgenommen. Ligand überträgt e^- auf das Zentralatom unter Bildung von I_2^- u. 10OH^- Radikalen, die dann weiter zu elementarem Jod reagieren.

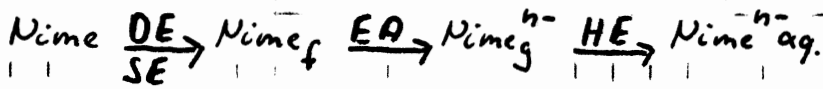
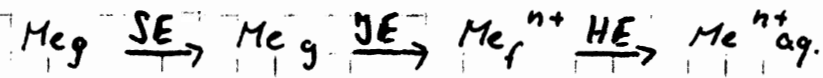
4.) Das chemische Potential

- Aussagen über die Stärke von Oxidations- u. Reduktionsmitteln

Versuch 8

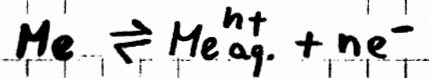
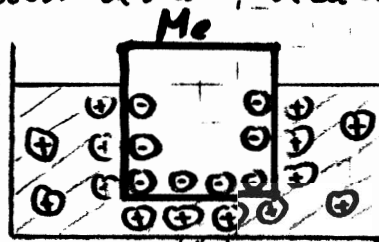
- betrachtet man die Reaktion des Metalls isoliert u. schematisch
$$\text{Me}_s \rightleftharpoons \text{Me}_{aq}^{n+} + ne^-$$
 so zeigt sich die Abhängigkeit von der Änderung der freien Enthalpie ΔG . - ΔG Reaktion läuft exergonisch
+ ΔG Reaktion läuft endergonisch, für unser Beispiel, je negative ΔG desto stärker die Reduktionskraft des Metalls.

Der Übergang des festen Metalls zum aquatisierten Ion ist in mehrere Teilschritte gegliedert \Rightarrow die Gesamtenergieumkehrung setzt sich aus mehreren Energien zusammen, die für jedes Element getrennt diskutiert werden müssen um Aussagen über den Gesamtenergieumsatz machen zu können.



Nun sind Voraussagen über Oxidations- u. Reduktionskraft möglich

- in der Praxis: Ein Metallstab taucht in eine Elektrolyt-Lösung z.B. Zn in ZnSO_4 Lsg.
- Betrachtet man nur die Grenzfläche Metall / Lösung, so ist die Ausbildung der Ionen-Elektronen-Doppelschicht entscheidend, die laut Gleichung wieder abhängig von ΔG ist. Die Spannung die nur zwischen Elektronen und Ionen in der Doppelschicht besteht, bezeichnet man als chemisches Potential.



- je stärker dieses Potential um so stärker der Elektronendruck am Metallstab.

Verbindet man nun zwei unterschiedliche Metallstäbe, die in ihre Ionen-Lösung eintauchen, und betrachtet diese beiden Metallstäbe ein unterschiedliches Potential, so werden Elektronen zum Metallstab mit geringerem Elektronendruck ausweichen. Ein elektrischer Strom ist erzeugt, wir haben ein galvanisches Element hergestellt.

- Verdeutlichung der Begriffe: Anode, Kathode, Halbzelle, Diaphragma
- Anode + Pol (phys.) hier wird immer oxidiert
- Kathode - Pol (phys.) hier wird immer reduziert
- um die unterschiedlichen Potentiale zu normieren und damit Aussagen über Redox-Reaktionen im Voraus möglich zu machen bedient man sich der „Normalwasserstoff-Elektrode“.

Die NWE besteht aus einer Halbzelle mit einer Elektrode aus platinisiertem Platin, die von H_2 unter einem Druck von 1 atm umspült wird und in eine Säure der $[H_3O^+] = 1 \text{ Mol/l}$ taucht. $\frac{1}{2} H_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + e^-$

Potential NWE per Definition = 0

Elektronenfluß zur NWE \Rightarrow negat. Pot., Elektronenfluß von der NWE \Rightarrow posit. Pot.

- Potentiale bei Standardbedingungen gemessen (25°C , $[] = 1 \text{ Mol/l}$) ergeben das Normalpotential E°

- Ordnet man die Normalpotentiale nach zunehmendem Zahlenwert, so erhält man die „Spannungsreihe“. Aussagen welcher Stoff nun welchen oxidiert oder reduzierten Staat wird nun ein vorzuziehbar möglich.

Versuche 9 u. 10

- nun stellt sich die Frage: Welche Faktoren können die Redoxpotentiale noch beeinflussen

5.) Konzentrations- und pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials

Versuche 11 u. 12

- die gemessene Potentialdifferenz beweist, daß die Konzentrationen Einfluß auf die Potentiale haben. Als Berechnungsmöglichkeit wird die „Nernst-Gleichung“:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{Ox. Form.}]}{[\text{Red. Form.}]}$$

$$\Delta E = E_{\text{Halbzelle 1}} - E_{\text{Halbzelle 2}}$$

Versuch 13

- da die $[]$ en aus dem NWE ableiten u. die $[H_3O^+]$ in diesem Fall sogar in einer Potenz vorkommen, ist die pH-Abhängigkeit gut zu verstehen.

6.) Anwendungsgebiete der Redoxreaktionen

1. Metallherstellung

2. Galvanische Elemente, Elektrolyse

3. NH_3 -, HNO_3 -, H_2SO_4 -Herstellung etc.

4. Analytik: a.) qualitativ

b.) quantitativ (Polarographie, Elektroanalyse, Potentiometrie)

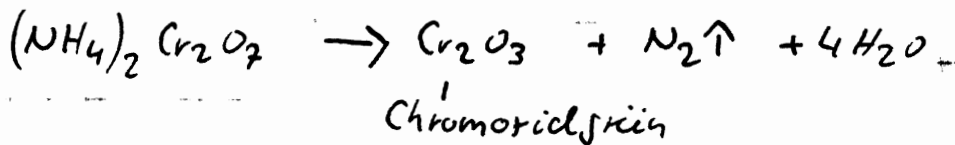
Anhang:

Versuche

1.) Fe-Pulver in die Flamme blasen $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$

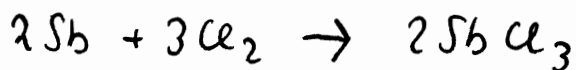
2.) Mg-Band verbrennen $2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$

3.) Vulkan-Versuch: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu einem Keil aufschütten
mit Abzug umgeben (oben abdecken), Spitze mit Aceton anfeuchten
und entzünden



4.) Verbrennung in reinem Sauerstoff: Standzylinder mit O_2 füllen
(pneumatische Wanne). Fe-Volle Leuchtzündkerze in die Flamme halten,
dann in den Standzylinder versenken. $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$

5.) Verbrennung in reinem Chlor: Standzylinder mit Cl_2 füllen, gut
verschließen. Auf Verbrennungslöffel etwas Sb-Pulver Leuchtzündkerze in
die Flamme halten, dann vorsichtig in den Standzylinder senken.



Nachweis: mit etwas H_2O lösen, filtrieren und zum Filtrat
 AgNO_3 zusetzen.

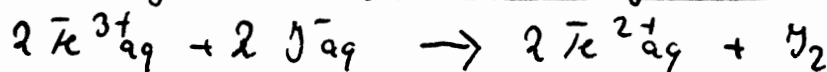
6.) Oxidationsstufen des Mangans:

NaOH alkalische KMnO_4 Lsg kupferweiss mit stark verdünntem

H_2O_2 kupferweiss versetzen. KMnO_4 Lsg immer frisch ansetzen.

+VII	+VI	+V	+IV
MnO_4^- aq	MnO_4^{2-} aq	MnO_4^{3-} aq	MnO_2
violett	blau	grün	braun- gelb

7.) FeCl₃ Lsg mit KI u. Stärke Lsg versetzen:



mit Stärke intensiv blau
Komplex

8.) Metalle in verdünnte Salzsäure: Reagenzglasprojektor

Zn, Al, Fe, Ni, Cu - Streifen in einer verdünnte HCl geben unterschiedlich H₂ Entwicklung grad im Projektor zu sehen.

(kann sein nach vorn, dass nicht nur 5 Reagenzgläser nebeneinander gleichzeitig) $Me + n HCl \rightarrow Me^{n+}aq + n Cl^-aq + H_2 \uparrow$

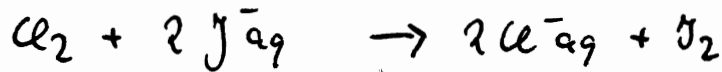
9.) Versuch zur Spannungsreihe: Reagenzglasprojektor

Zn-Streifen in eine Sn²⁺ Lsg tauchen



10.) Versuch zur Spannungsreihe:

Chlorwasser mit KI Lsg versetzen



in CCl₄ ausdünkeln (violett)

11.) Konzentrationsreihe:

2 Kupfer elektroden tauchen in 2 Kupfer sulfat Lösungen mit einem Konzentrationsunterschied von 10³. Als galvanisches Element aufgebaut kann eine Potentialdifferenz gemessen werden.

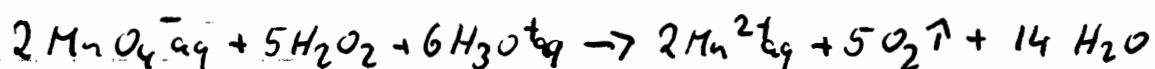
12.) Veränderung des Potentials durch Komplexbildung:

Eine der beiden Halbzellen mit NH₃ versetzen =>

Potentialdifferenzänderung, bis zur Umkehr möglich

13.) pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials

Eine alkalische und eine saure KMnO₄ Lsg mit H₂O₂ versetzen im Dunkeln:



im alkalischen:

