



# Experimentalvorlesung

## Hauptgruppenchemie

*Axel Schulz  
Institut für Chemie  
der Universität Rostock  
2015*



# Redoxreaktionen

## ■ Inhalt

- **Reduktion - Oxidation**
- **Elektrochemie**

Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

<http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>



# Oxidation und Reduktion



**Korrosion**  
**Auflösen von Metallen**  
 $4 \text{ Fe} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$



**Verbrennung**  
 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}_2$



<http://www.pc.chemie.uni-siegen.de/pci/versuche/>

**Metallgewinnung**  
**Thermit-Reaktion**  
 $2 \text{ Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{ Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$



# Erweiterung des Oxidationsbegriffs



*“Bei der Verbrennung wird Sauerstoff verbraucht ...”*

**Oxidation = Verbrennung mit O<sub>2</sub>**



**A. L. de Lavoisier**  
(1743 - 1794 )



# Redox-Reaktion

**Oxidation**



**Reduktion**



**Redox**

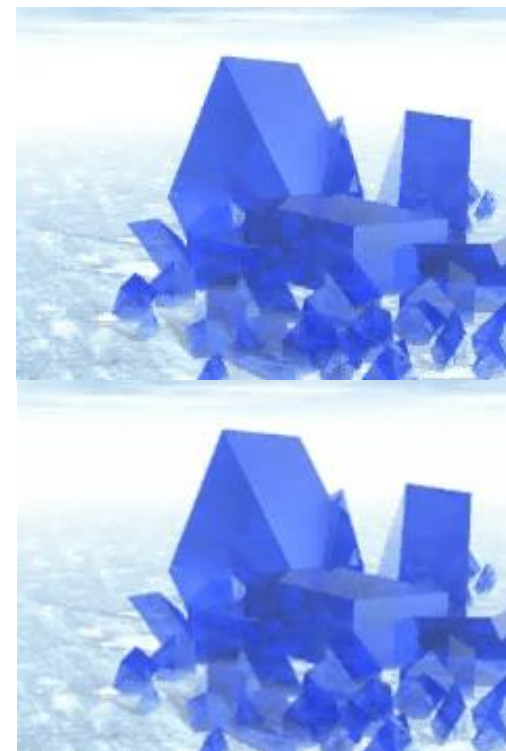
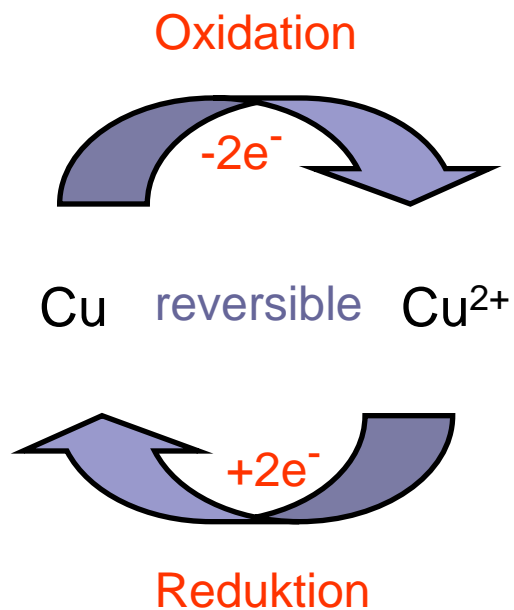


Reduktionsmittel =  
Elektronendonator

Oxidationsmittel =  
Elektronenakzeptor



# Redoxreaktionen sind reversible



Oxidation = Elektronenabgabe  
 Reduktion = Elektronenaufnahme

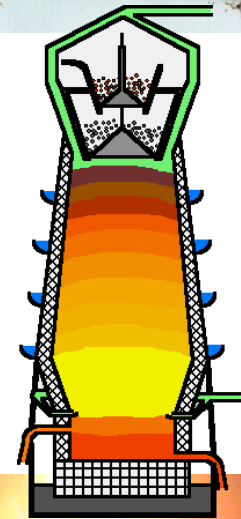


# Reversible Redoxreaktion: Beispiel Eisen

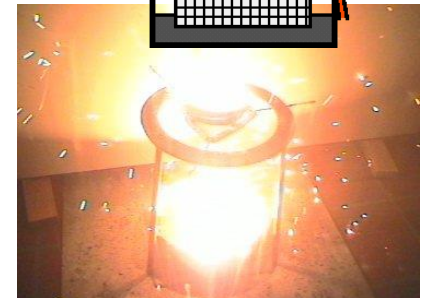
Oxidation von Eisen  
Rosten oder Verbrennen:



Reduktion zu Eisen  
Hochofen-Prozeß:



Thermit-Reaktion:





# Experiment

## ■ Thermit Reaktion

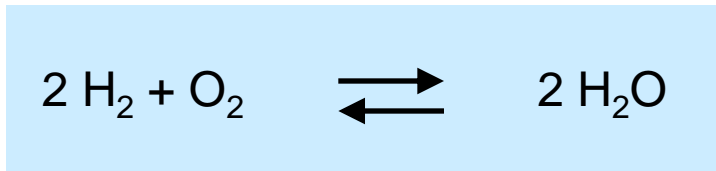
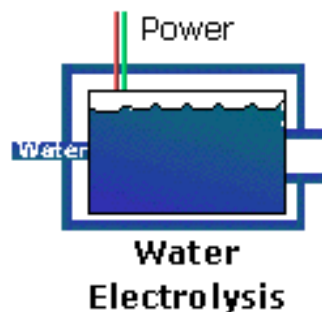
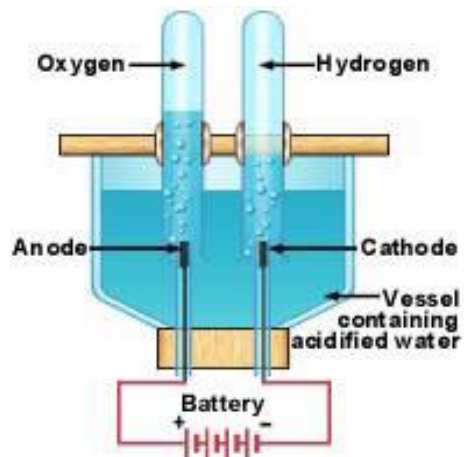
Es wird ein Gemisch von 50g trockenem Eisen(III)-oxid und 18g feinem Aluminiumgrieß hergestellt. Das vorbereitete Gemisch wird auf ein Eisenblech angehäufelt. Das Eisenblech wird in ein Stativ eingespannt. Unter das Blech wird eine große Abdampfschale mit Sand gestellt, um das geschmolzene Eisen aufzufangen. In die Mitte des Gemisches wird eine kleine Vertiefung gedrückt, in die 3g des Zündgemisches Bariumperoxid-Magnesiumpulver gegeben werden. Darauf gibt man etwa 0,3g gepulvertes Kaliumpermanganat. Auf das Kaliumpermanganat werden jetzt einige Tropfen Glycerin getropft.

Durch Zünden des Bariumperoxid-Magnesiumgemisches wird das aluminothermische Gemisch zur Reaktion angeregt. Unter Funkensprühen

(Reichweite 1 bis 2m!) wird das Eisen(III)-oxid durch Aluminium reduziert.



# Reversible Redoxreaktionen: Wasserstoff



*Alle Redoxprozesse sind reversible!*



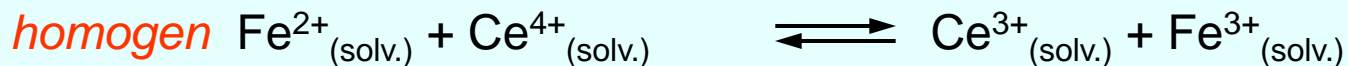
# Korrespondierende Redoxpaare



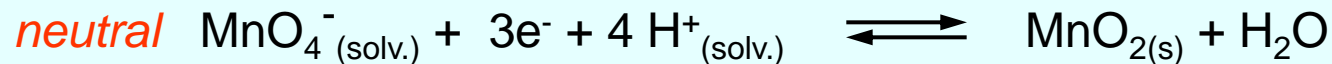
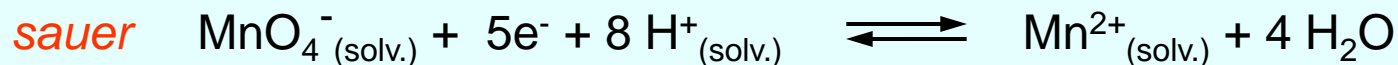
Im Unterschied zur Säure-Base-Reaktion ändern sich die Oxidationszahlen!



# Heterogen vs Homogene Redoxreaktion



# Überlagerung von Gleichgewichten





# Experimente

## ■ **Fe(II) Oxidation mit $\text{MnO}_4^-$ im basischen Milieu.**

Gibt man zu einer 1%igen  $\text{KMnO}_4$  - Lösung 2M Natronlauge und fügt dann eine Eisen(II)salzlösung zu, entsteht braunschwarzes Mangan(IV)-oxid.

## ■ **Fe(II) Oxidation mit $\text{MnO}_4^-$ im saueren Milieu**

Eine 1%ige  $\text{KMnO}_4$  - Lösung wird mit 2M Schwefelsäure angesäuert und mit einer frisch hergestellten Eisen(II)-sulfatlösung versetzt. Die violette Kaliumpermanganatlösung entfärbt sich. Mangan(II)-Ionen sind farblos.

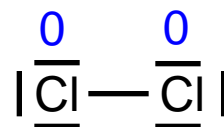


# Oxidationszahlen

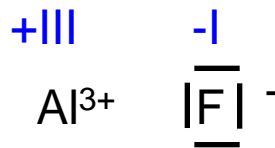
B	C	N	O	F
2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Al	Si	P	S	Cl
1.5	1.7	2.1	2.5	3.0



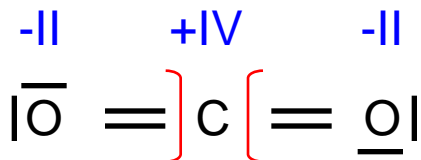
Elektronegativität



Elemente: Oxidationszahl = 0



Einfache Ionen:  
Oxidationszahl = Ladung



Moleküle:

1. Lewis-Formel
2. Heterolytische Bindungsspaltung bei unterschiedlichen Atomen bzw. homolytische Bindungsspaltung bei gleichen Atomen
3. Formale Ladung = Oxidationszahl

**Summe der Oxidationszahlen = Summe der Ladungen**

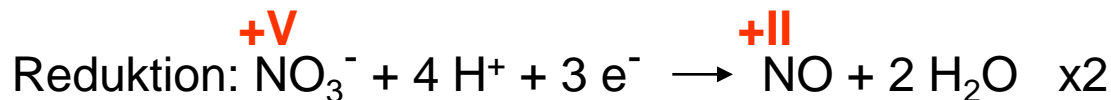


# Aufstellen von Redox-Gleichungen

	Reduktion		Oxidation
Oxidationszahlen	$\text{FeCl}_3 \longrightarrow \text{FeCl}_2$		$2 \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2$
Elektronenausgleich	$\text{FeCl}_3 + \text{e}^- \longrightarrow \text{FeCl}_2$		$2 \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$
Ladungsbilanz	$-1 \rightarrow 0 \longrightarrow \Delta q = +1$		$-2 \rightarrow -2 \longrightarrow \Delta q = 0$
Ladungsausgleich	$\text{FeCl}_3 + \text{e}^- \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{Cl}^-$		
Elektronenausgleich zwischen Red und Ox	$z = 1$	<b>x2</b>	$z = 2$ <span style="float: right;"><b>x1</b></span>
<hr/>			
Gesamte Ionengleichung	$2 \text{FeCl}_3 + 2 \text{I}^-$	$\longrightarrow$	$2 \text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + 2 \text{Cl}^-$
Gesamte Stoffgleichung	$2 \text{FeCl}_3 + 2 \text{KI}$	$\longrightarrow$	$2 \text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + 2 \text{KCl}$



# Reaktion von Kupfer mit Salpetersäure



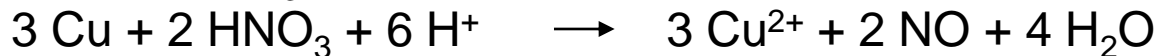
Summe der abgegebenen Elektronen

=

Summe der aufgenommenen Elektronen



Gesamtgleichung:



Stoffgleichung:





# Experiment

## ■ **Reaktion von Kupfer mit konz. Salpetersäure**

Eine Kupfermünze wird in konzentrierte  $\text{HNO}_3$  geworfen. Es ist heftige Reaktion unter Bildung von nitrosen Gasen und einer blauen  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung zu beobachten.



# Argentum nitricum ( $\text{AgNO}_3$ ) ist ein starkes Oxidationsmittel: Höllenstein

## Warze nach Verätzung mit Höllenstein

Bildquelle: [Dermatologische Universitätsklinik Erlangen](#)



Stäbchen aus  
Silbernitrat + Kaliumnitrat



Entfernen wuchernden Gewebes  
oder zum Verätzen von Warzen

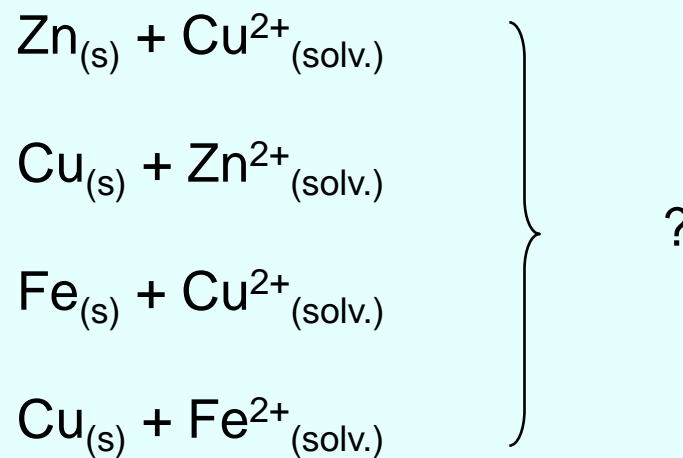
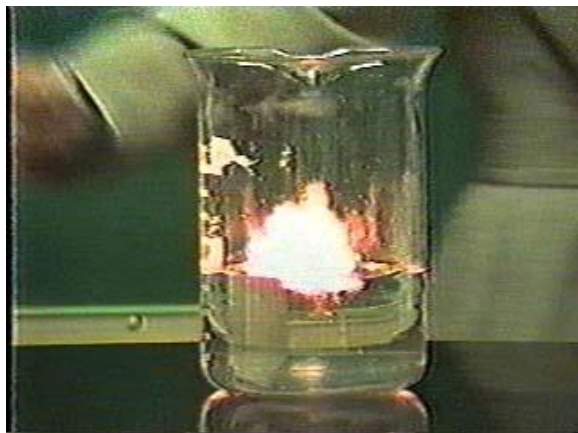
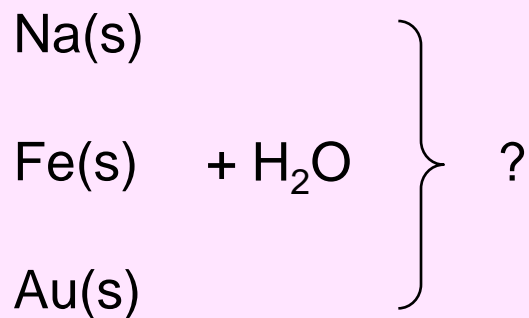
## Höllenstein

Bildquelle: Firma B. Braun





# Elektrochemische Gleichgewichte





# Experimente

## ■ Natrium in Wasser

Ein Stück Natrium wird in Wasser geworfen, in dem an der Oberfläche ein Filterpapier schwimmt. Eine heftige reaktion mit gelber Flamme ist zu beobachten, die manchmal zur Explosion führt.

## ■ Cu/Ag

Ein Kupferblech wird in eine 1M Silbernitratlösung getaucht. Elementares Silber scheidet sich auf der Kupferoberfläche ab.

## ■ Fe/Cu

Ein Eisenblech wird in eine 10%ige Kupfer(II)-sulfatlösung getaucht. Das Eisenblech überzieht sich mit rotbraunem, metallischem Kupfer.



# Experimente

## ■ Zn/Cu

Ein Zinkblech wird in eine 10%ige Kupfer(II)-sulfatlösung getaucht. Das Zinkblech überzieht sich mit rotbraunem, metallischem Kupfer.

## ■ Passivität von Eisen gegenüber Salpetersäure

In ein Reagenzglas werden Eisenspäne gegeben und anschließend konzentrierte Salpetersäure hinzugefügt. Es erfolgt keine Reaktion. Die Eisenoberfläche wird passiviert.

Nach Zugabe von Wasser kommt es zur Freisetzung von nitrosen Gasen.

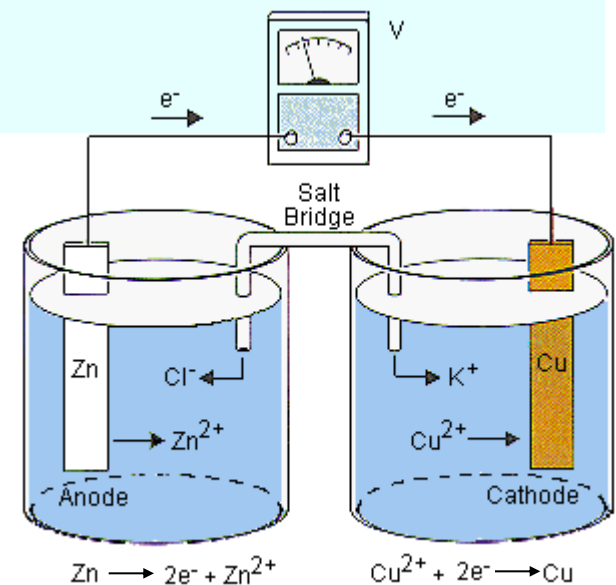


# Galvanische Elemente

- Redoxreaktion zwischen zwei Redoxpaaren Metall1/Metallkation1 und Metall2/Metallkation2
- z.B. 1836 Das Daniell-Element (Zn/Zn<sup>2+</sup> und Cu/Cu<sup>2+</sup>)
- Die Spannung des galvanischen Elementes nennt man EMK (Elektromotorische Kraft)

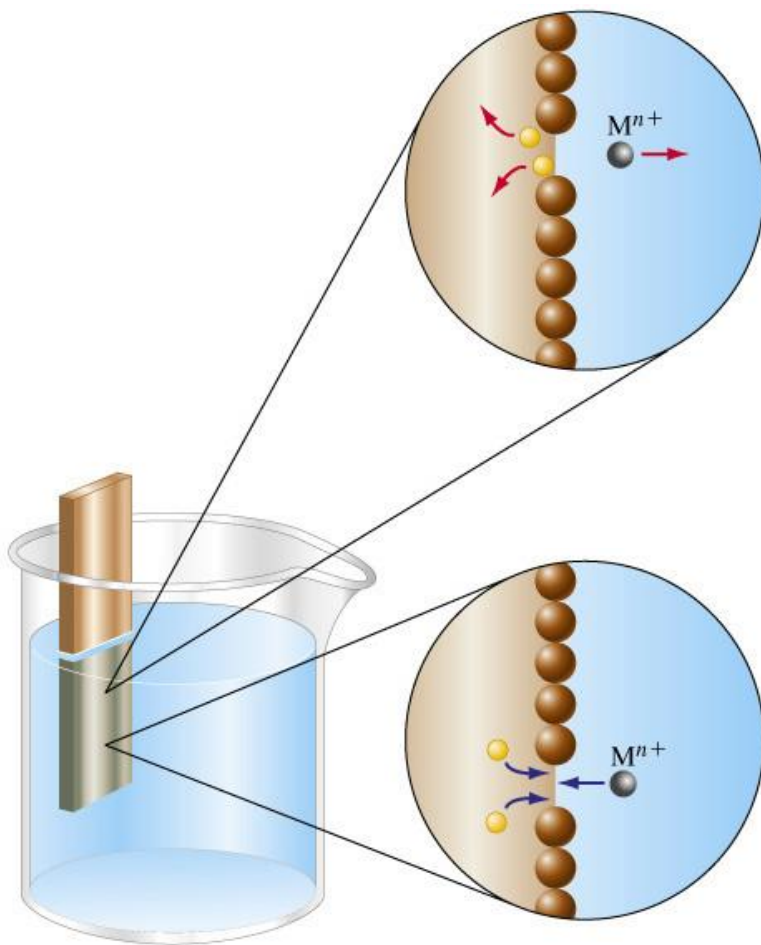


John Frederic **Daniell**  
(1790-1845)





# Halbzelle: Elektrode 1. Art

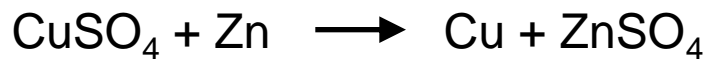
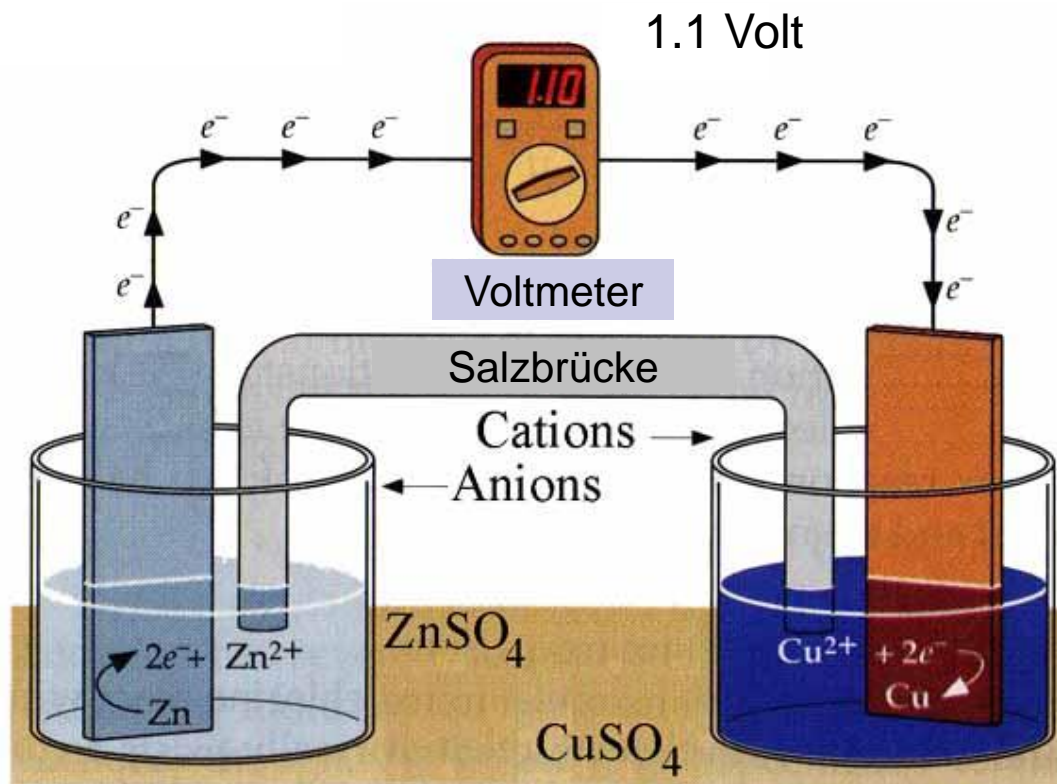


Oxidation

Reduktion



# Das Daniell-Element





# Experiment

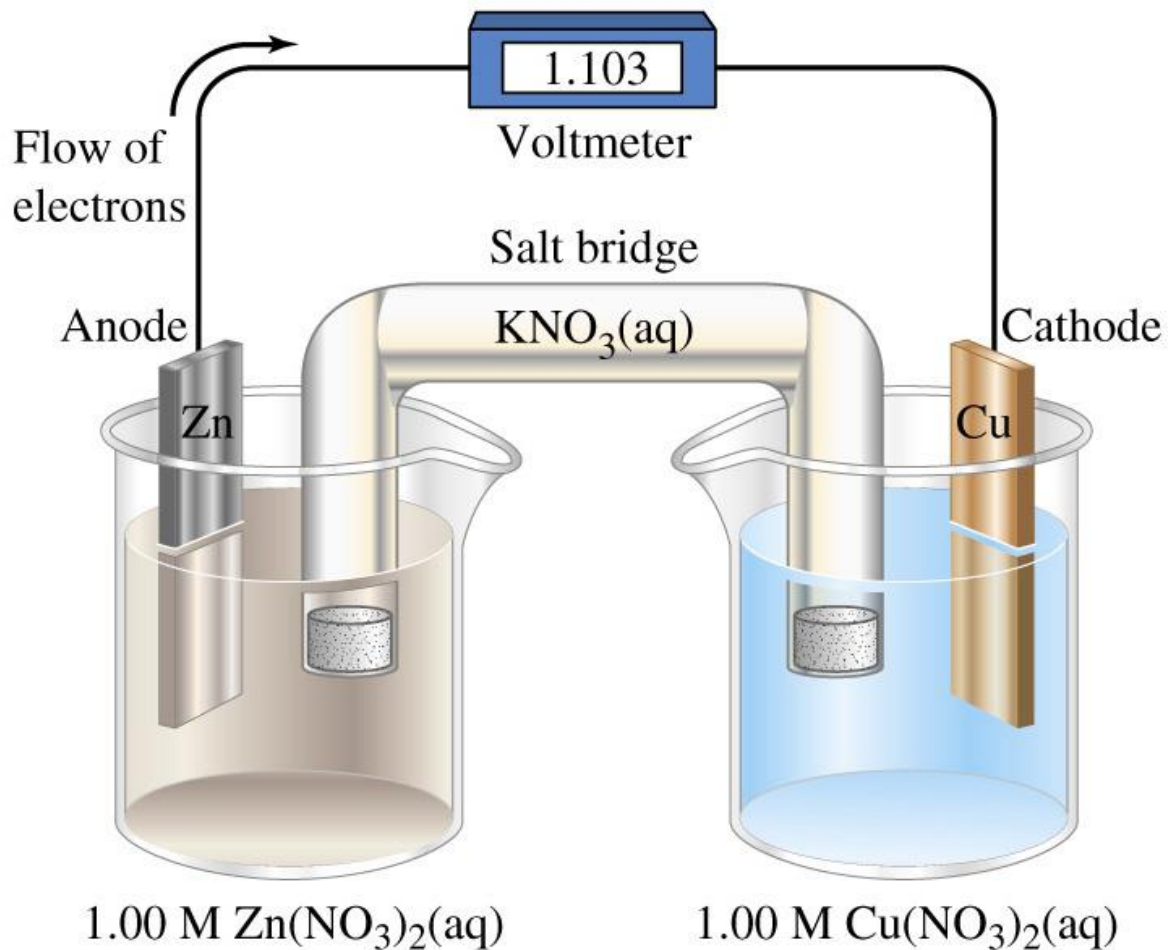
## ■ Daniell-Element

In einem Becherglas befindet sich eine 1M  $\text{ZnSO}_4$  - Lösung mit einem Zn-Blech. Im zweiten Becherglas befindet sich eine 1M  $\text{CuSO}_4$  - Lösung ,die außerdem ein Cu-Blech enthält. Zum Versuch verbindet man mit Klemmen beide Bleche. Die  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$  Lösungen werden mit einem in  $\text{KNO}_3$  getränkten Filterpapier( dient als Stromschlüssel) verbunden.

Es werden 1.1 V erwartet.

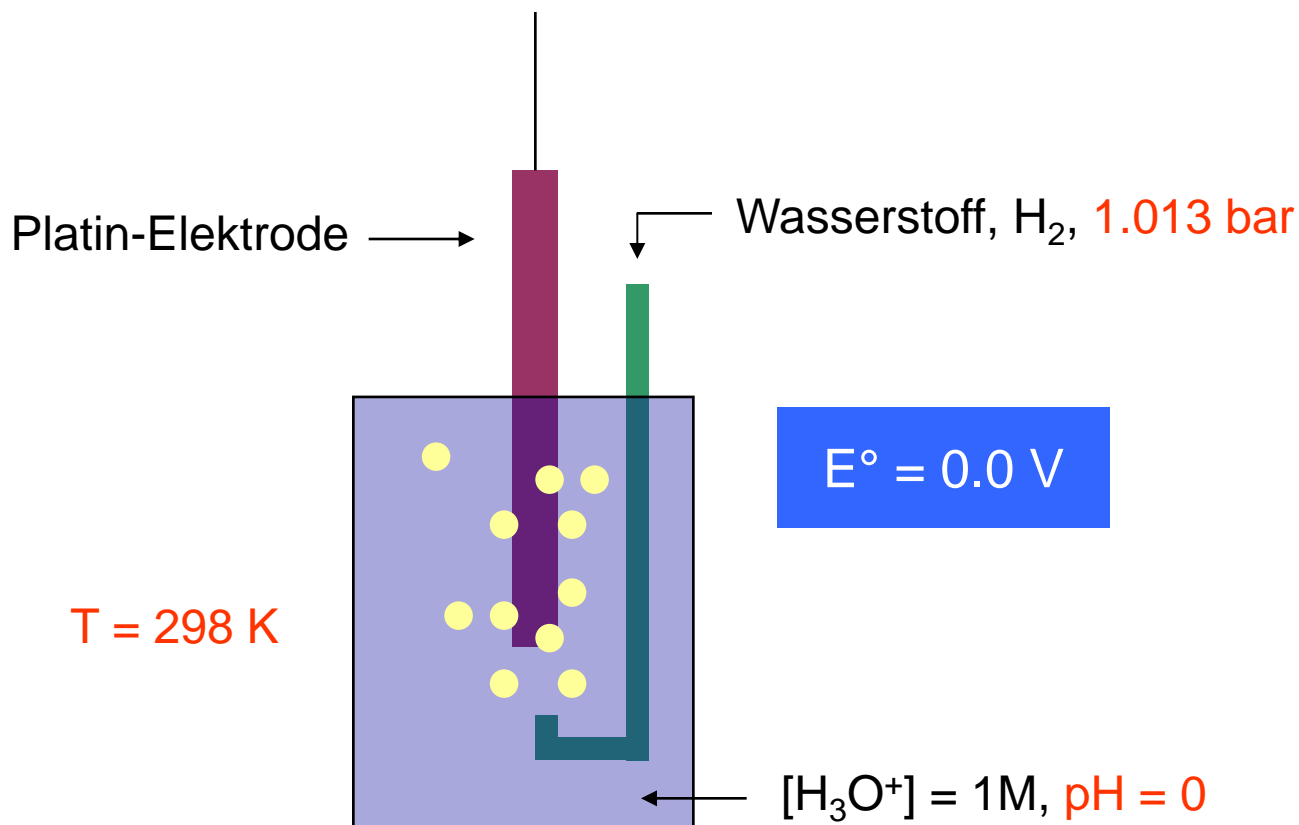


# Unabhängig vom Anion



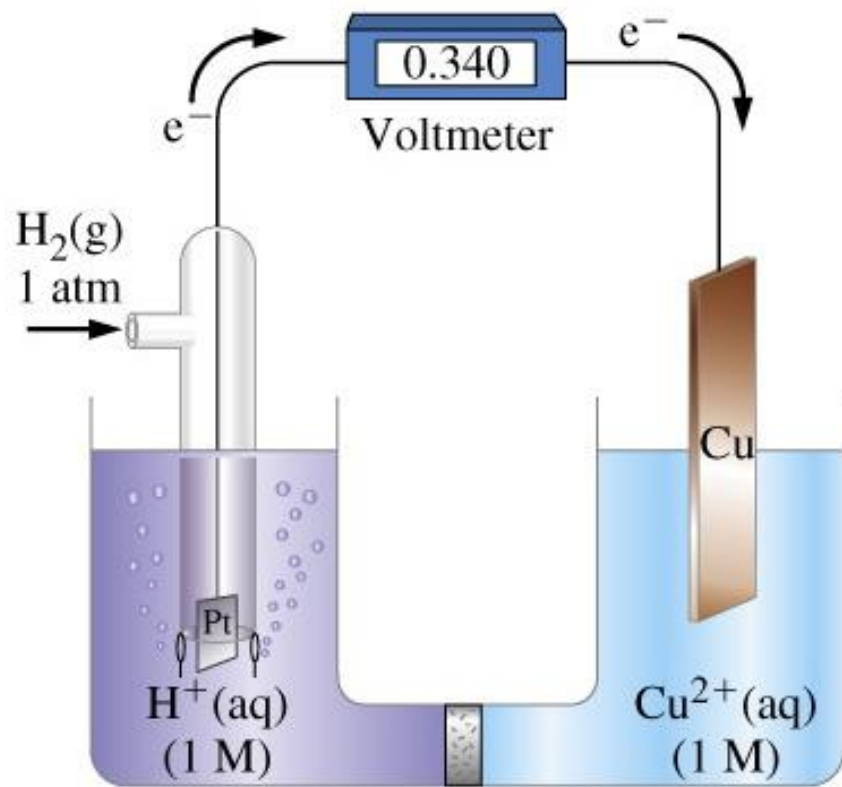


# Die Standardwasserstoffelektrode

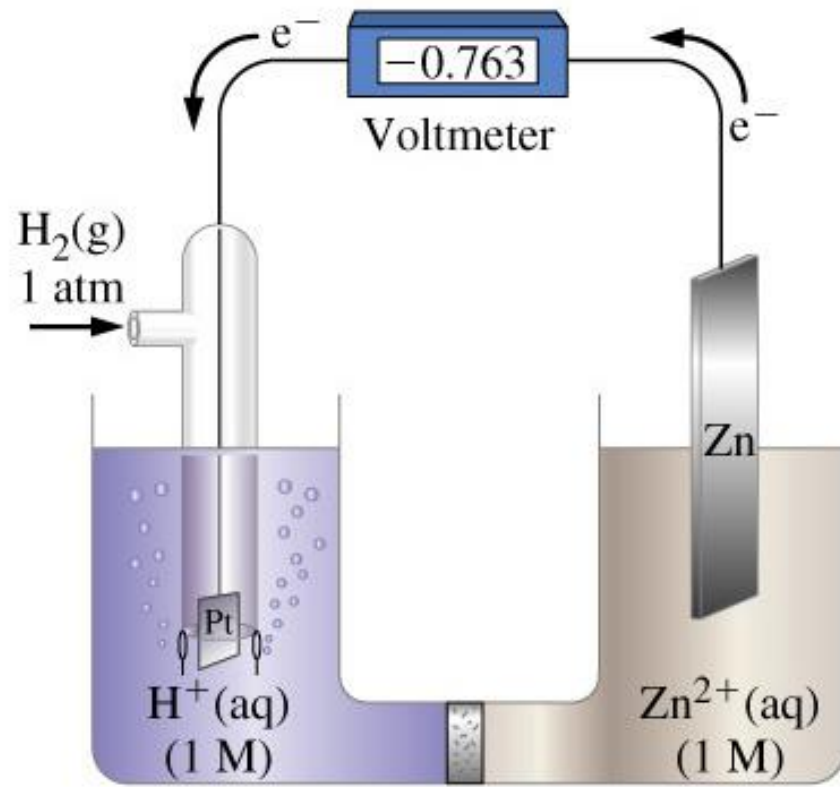




# Kupfer ist edel, Zink ist unedel



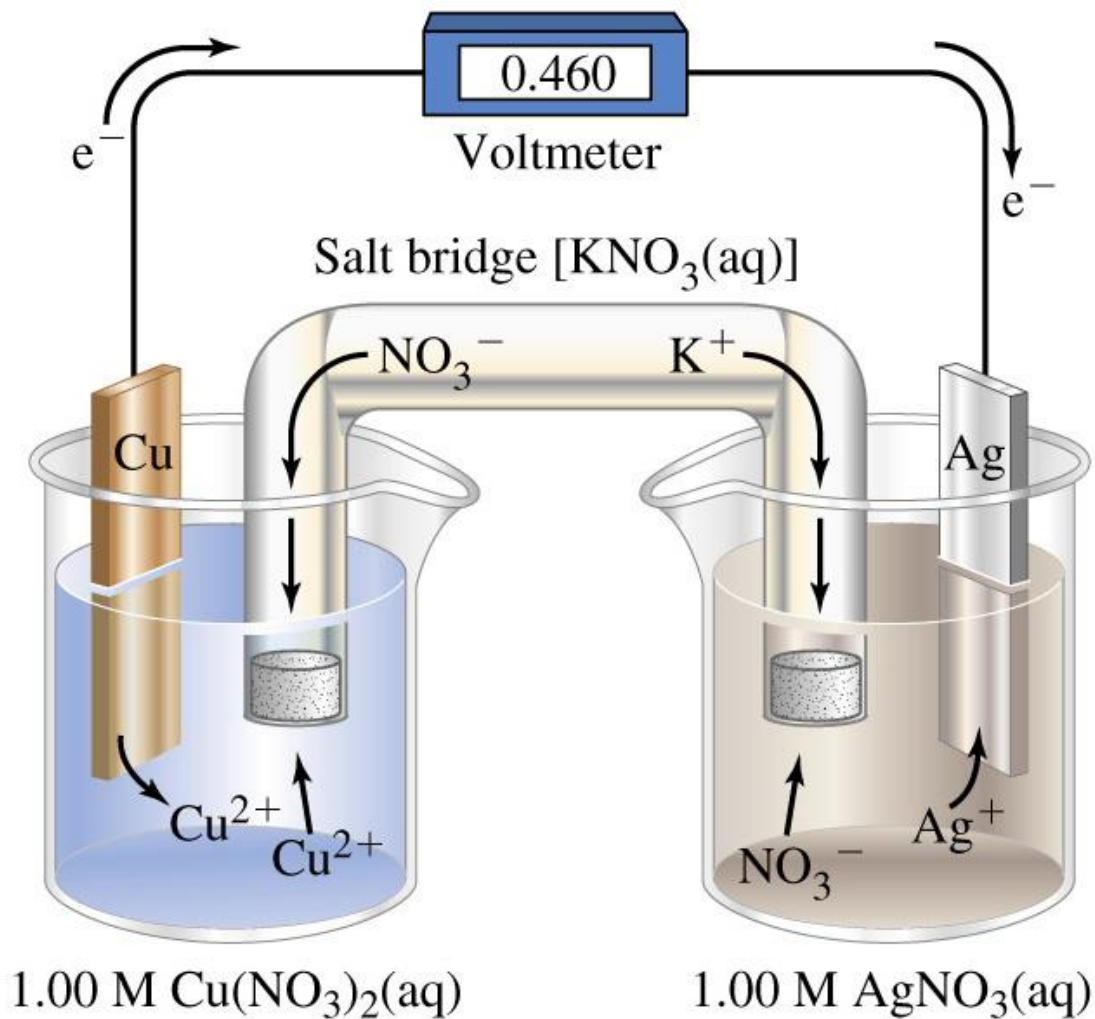
(a)



(b)



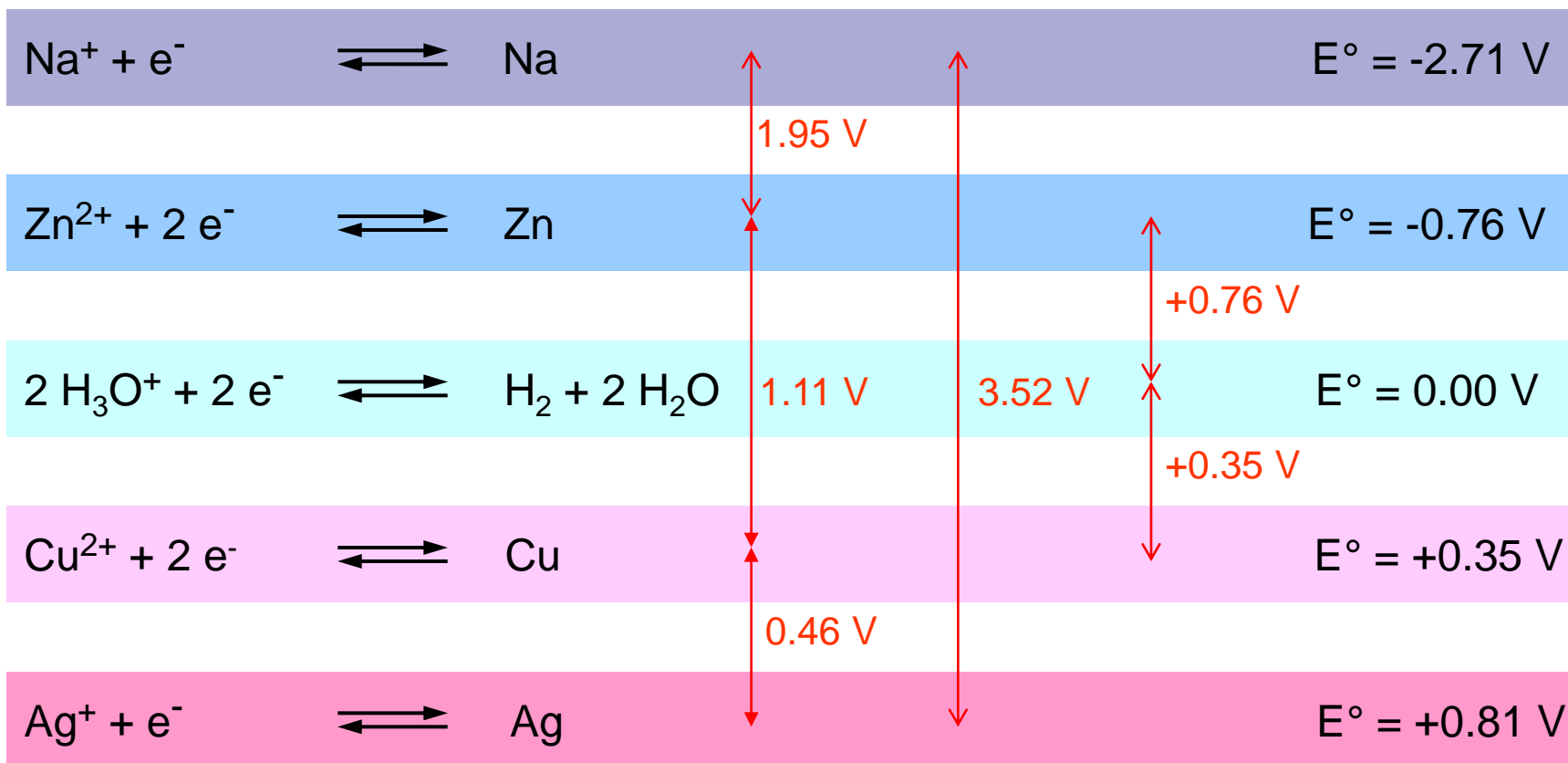
# Cu/Cu<sup>2+</sup>//Ag/Ag<sup>+</sup>-Zelle







# Relative und absolute Spannung





# Elektrochemische Spannungsreihe

Reduzierte Form	Oxidierter Form	+z e <sup>-</sup>	Standardpotential E°/V
Li	Li <sup>+</sup>	1 e <sup>-</sup>	-3.04
K	K <sup>+</sup>	1 e <sup>-</sup>	-2.92
Ba	Ba <sup>2+</sup>	2 e <sup>-</sup>	-2.90
Pb	Pb <sup>2+</sup>	2 e <sup>-</sup>	-0.13
Fe	Fe <sup>3+</sup>	3 e <sup>-</sup>	-0.04
H <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2 e <sup>-</sup>	0.0
Cu	Cu <sup>2+</sup>	2 e <sup>-</sup>	+0.34
H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	4 e <sup>-</sup>	+1.23
Pb <sup>2+</sup> + 6 H <sub>2</sub> O	PbO <sub>2</sub> + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2 e <sup>-</sup>	+1.46
Au	Au <sup>3+</sup>	3 e <sup>-</sup>	+1.50
Mn <sup>2+</sup> + 12 H <sub>2</sub> O	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	5 e <sup>-</sup>	+1.51
2 F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub>	2 e <sup>-</sup>	+2.87

Metalle mit negativem Potential sind **unedel**

Metalle mit positiven Potential sind **edel**

*Bezugselektrode - Standardwasserstoffelektrode  
Nach steigendem Potential geordnet ergibt Spannungsreihe*



# Experiment

## ■ **Versilbern einer Flasche**

Zu etwa 150 ml 5%iger Silbernitratlösung gibt man so lange konz. Ammoniaklösung hinzu, bis ein zunächst auftretender Niederschlag wieder gelöst ist. Dann fügt man noch 4 Tropfen 2M Natronlauge hinzu und gibt die Lösung in eine Flasche, fügt noch 10%ige Glucoselösung hinzu und erwärmt im Wasserbad. Nach ca.5-10min entsteht ein Silbersiegel.

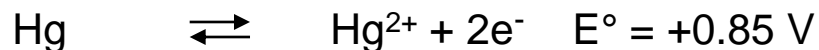
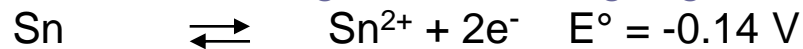


# Lokalelemente: Amalgamfüllungen

Werden zwei verschiedene Metalle leitfähig verbunden, bildet sich ein *Lokalelement* aus.

Gold  $\longleftrightarrow$  Amalgam

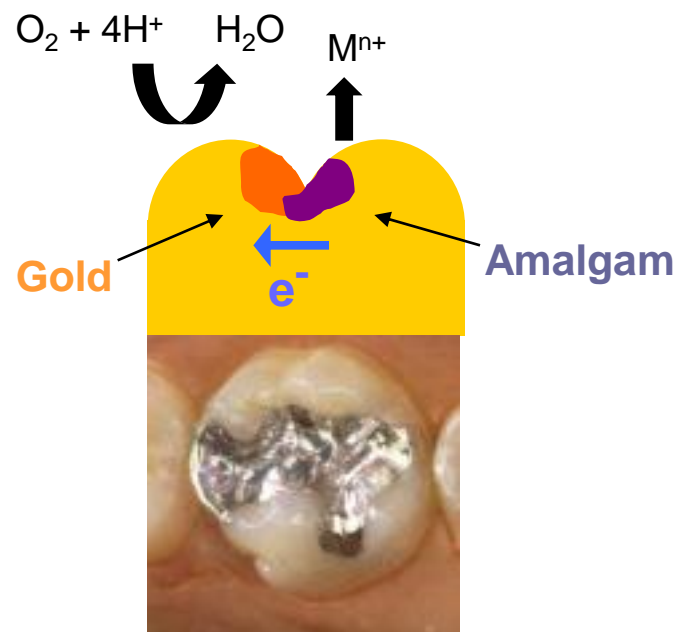
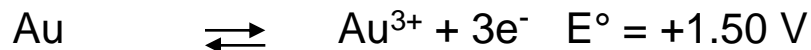
Metalle im Amalgam: Sn, Cu, Ag, Hg



Sauerstoff



Gold

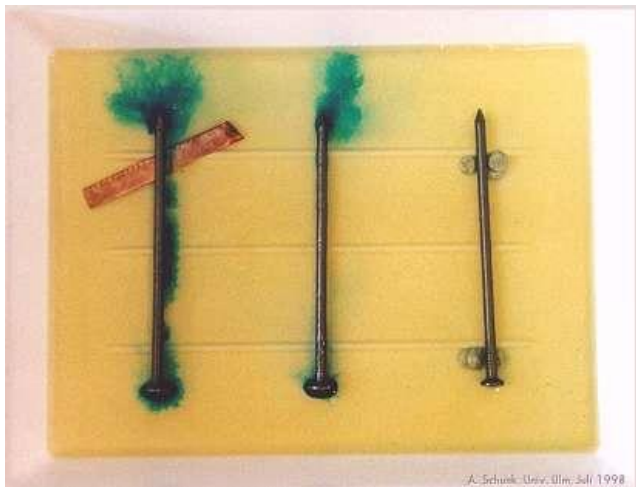


Gold ist das edelste Metall, die Metalle im Amalgam sind unedler. Die Metalle im Amalgam werden teilweise oxidiert und gehen in Lösung.

Dies geschieht vor allem mit dem unedelsten Metall, dem Zinn, aber auch die anderen Metalle der Füllung, in kleinen Mengen auch Quecksilber, können in Lösung gehen.



# Lokalelemente: Das Rosten

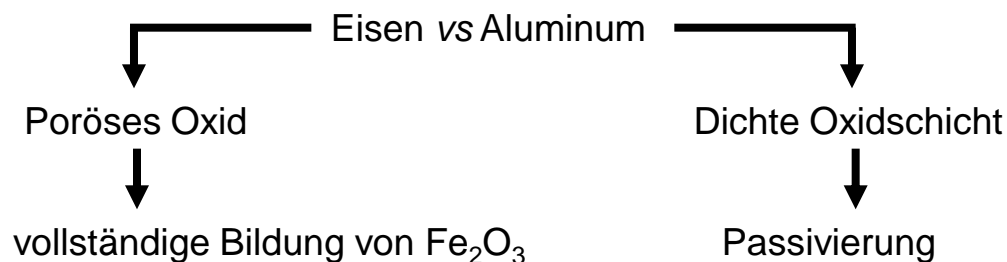


Korrosion von Eisen sichtbar gemacht durch  $K_4[Fe(CN)_6]$  blau

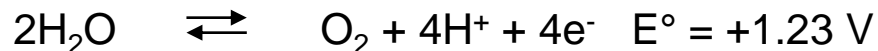
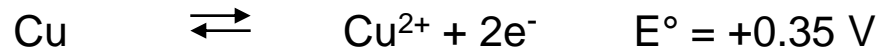
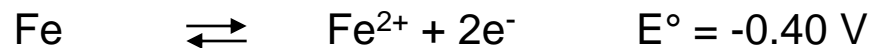
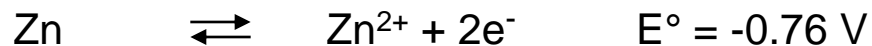
1. Cu/Fe Lokalelement
2. Fe-Halbzelle
3. Fe/Zn-Lokalelement



“Opferanode” Brücken, Rohre, Schiffe etc.



Bei Ausbildung eines Lokalelementes wird das jeweils unedlere Metall vom Luftsauerstoff schneller oxidiert





# Experiment

## ■ Rosten von Nägeln

100 ml NaCl - Lösung und 3 ml  $K_3[Fe(CN)_6]$  -Lösung werden auf 3 Reagenzgläser verteilt und in je ein Glas wird ein Eisennagel hinzugegeben. Die Nägel dürfen nicht verzinkt sein und sollten vorher abgeschmirgelt werden, um die Oxidschicht zu entfernen. Einen Nagel leitend mit einem Kupferblech verbinden, einen zweiten mit Zink. Nach einigen Minuten bildet sich in der Umgebung des mit Kupfer verbundenen Nagels eine Blaufärbung, später auch am „freien“ Nagel. An dem mit Zink verbundenen Nagel bleibt die Blaufärbung aus.



# EMK: Elektromotorische Kraft

$E_1$        $E_2$

$$\Delta E = \text{EMK} = E_2 - E_1$$



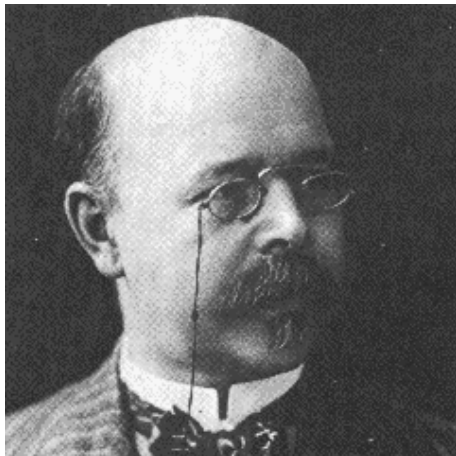
$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

Freie molare Enthalpie = übertragene Elektronen · Faradaykonstante · EMK

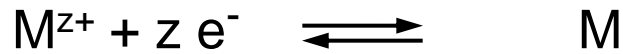


# Die Nernst-Gleichung

Walther Hermann Nernst  
(1864-1941)



## Konzentrationsabhängigkeit des Potentials



oxidierte Form  
[Ox]

reduzierte Form  
[Red]

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

R = Gaskonstante  
z = übertragene Ladungen  
F = Faraday-Konstante  
T = Temperatur (K)

Für Standardbedingungen

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{z} V \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Für Metalle gilt [Red] = 1





# Überlagerung von Redoxgleichgewichten

- Komplexgleichgewichte ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} + \text{NaF}; \text{FeF}_6^-$ ;  
Löslichkeit von Gold in Königswasser,  $\text{AuCl}_4^-$ )
- Säure/Base ( $\text{MnO}_4^-$ )
- Fällungsgleichgewichte ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+ + \text{I}^-$ )

$$E = E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + 0.06\text{V} \log[\text{Ag}^+]$$

$$E = E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + 0.06\text{V} \log(K_L/[\text{I}^-])$$

$$= E^\circ(\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}^+) + 0.06\text{V} \log(1/[\text{I}^-])$$

„Elektroden zweiter Art“



Königswasser zersetzt Gold



# pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen



Bei pH = 0:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{M}$   $\rightarrow E^\circ = 0.0 \text{V}$  (Standardwasserstoffelektrode)

$$E(\text{H}^+, \text{H}_2) = E^\circ + \frac{0.06}{2} \text{V} \cdot \lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{H}_2]}$$

$$E(\text{H}^+, \text{H}_2) = + \frac{0.06}{2} \text{V} \cdot \lg [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = -0.06 \text{V} \cdot \text{pH}$$

$\rightarrow$  Bestimmung des pH-Wertes durch elektrochemische Zellen



# Quantitative Beschreibung von Redoxgleichgewichten

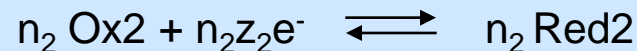
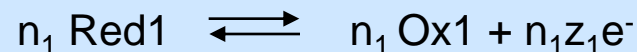


$$K = \frac{[\text{Ox1}]^{n_1} [\text{Red2}]^{n_2}}{[\text{Red1}]^{n_1} [\text{Ox2}]^{n_2}}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta E^\circ$$

$$\begin{aligned} & -(RT/z_r F) \ln \frac{[\text{Ox1}]^{n_1} [\text{Red2}]^{n_2}}{[\text{Red1}]^{n_1} [\text{Ox2}]^{n_2}} \\ & = 0 = \Delta E^\circ - (2.303 RT/z_r F) \lg K^* \end{aligned}$$

$$-\lg K = pK = \frac{\Delta E^\circ z_r F}{2.303 RT}$$



$$E_1 = E_1^\circ + (RT/n_1 z_1 F) \ln \frac{[\text{Ox1}]^{n_1}}{[\text{Red1}]^{n_1}}$$

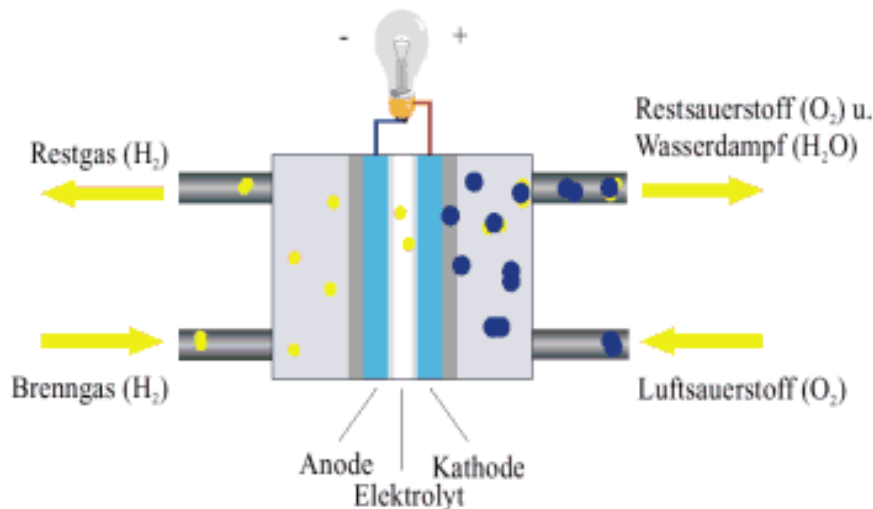
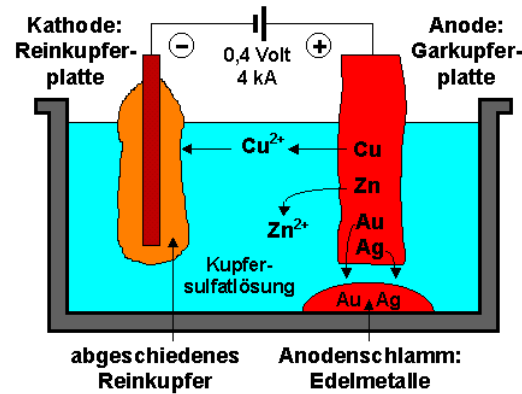
$$E_2 = E_2^\circ + (RT/n_2 z_2 F) \ln \frac{[\text{Ox2}]^{n_2}}{[\text{Red2}]^{n_2}}$$

\*( $z_r = n_1 z_1 = n_2 z_2$ )



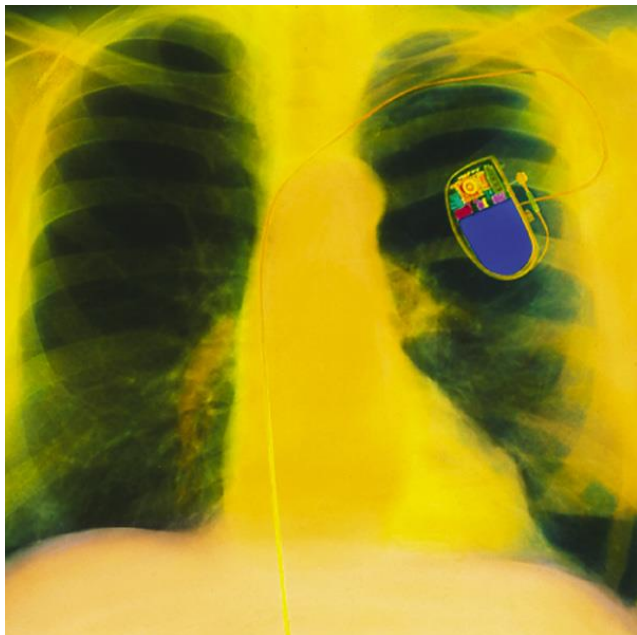
# Anwendung elektrochemischer Prozesse

- Elektrogravimetrie
- Cu, Pt, Zn (und Hg, Überspannung)
- Primärelemente (Leclanche-Element, Zink/Kohle-Batterie)
- Sekundärelemente (Bleiakkumulator)
- Brennstoffelemente (Knallgaszelle)
- Elektrolyse (Chloralkalielektrolyse)



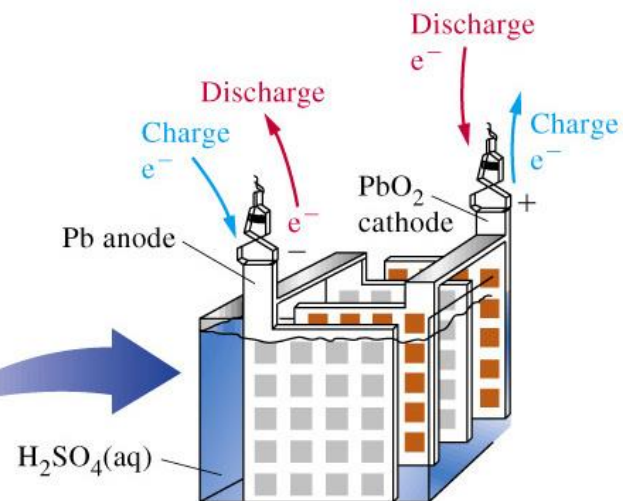
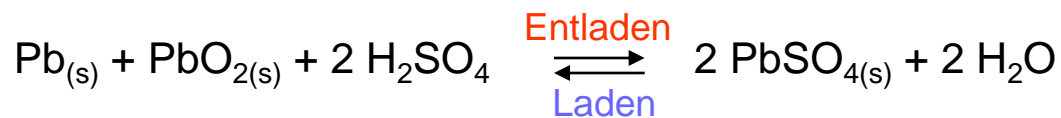
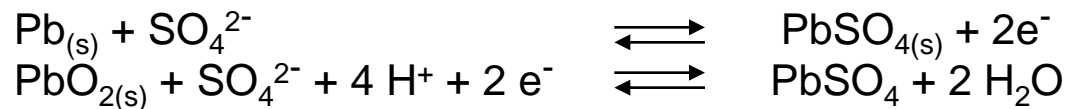


# Batterien



Li-Ionen Batterie im Herzschrittmacher

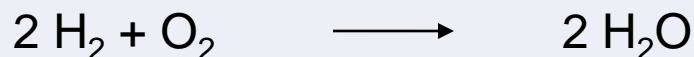
## Der Blei-Akku





# Atmungskette ohne Enzym

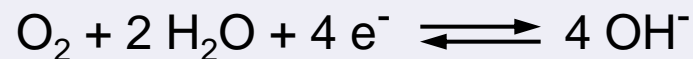
Knallgasreaktion



Bei pH = 0:  $E^\circ = 0.0 \text{ V}$

Bei pH = 7:  $E = 0 - 0.06 \text{ V} \cdot 7$

$E = -0.42 \text{ V}$



Bei pH = 14:  $E^\circ = +1.24 \text{ V}$

Bei pH = 7:  $E = 1.24 - 0.06 \text{ V} \cdot 7$

$E = +0.82 \text{ V}$



$\Delta E = 0.82 - 0.42 \text{ V} = 1.24 \text{ V}$

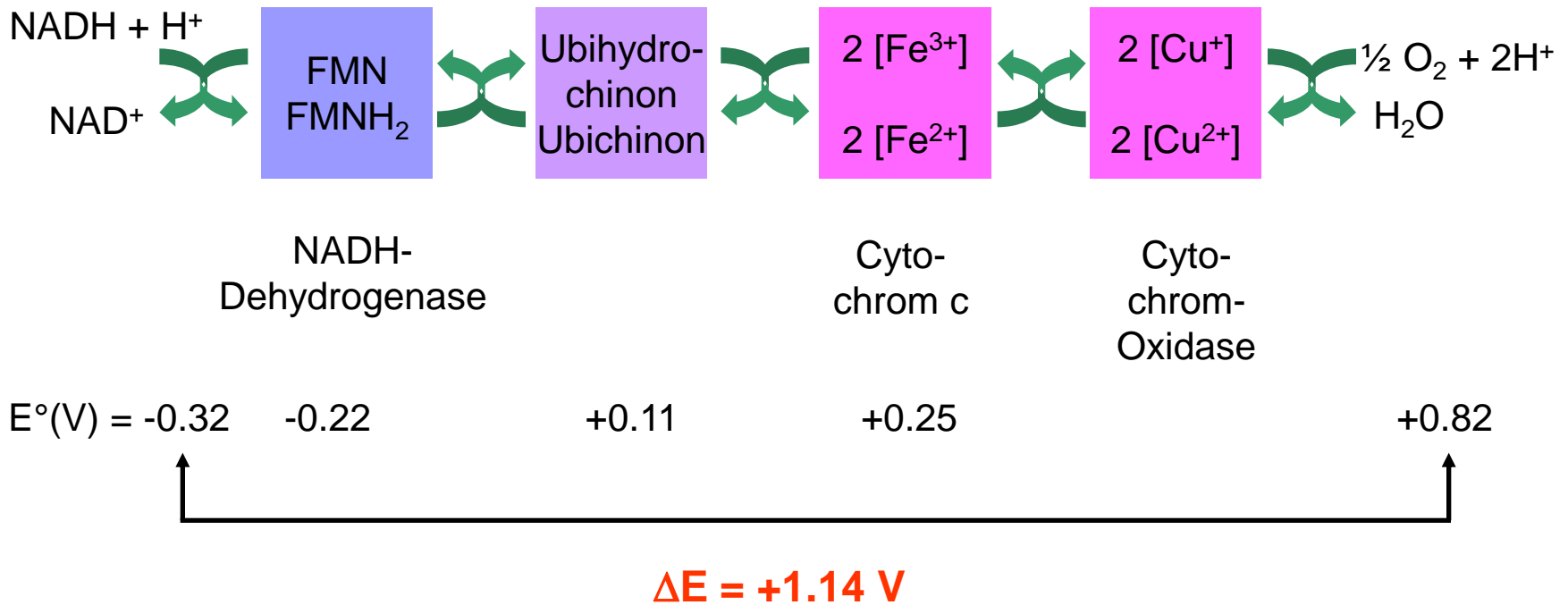


$\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot \Delta E = -239 \text{ kJ/mol}$



# Atmungskette mit Enzymen

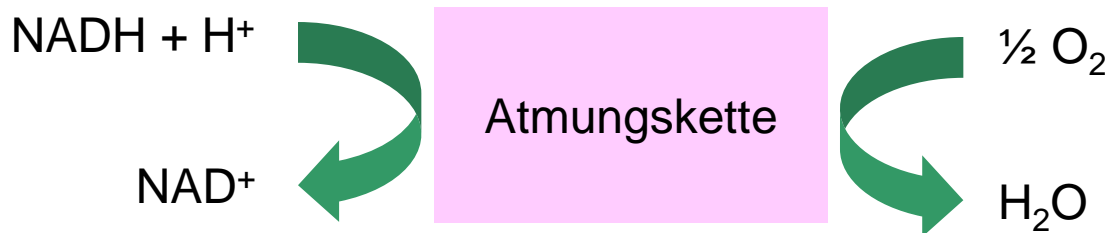
Die *Atmungskette* bildet den Abschluß der biochemischen Energiegewinnung. Als Oxidationsmittel dient letztlich Sauerstoff. Die Energie wird als *ATP*, also in einer biochemisch verwertbaren Form gewonnen.



Die Wasserstoff-Oxidation erfolgt in der Atmungskette über eine Kaskade verschiedener Redox-Systeme, ausgehend vom Coenzym NADH. Dadurch kann die freiwerdende Energie **chemisch** gespeichert werden.



# Energiebilanz der Atmungskette



Atmungskette (theoretisch):  $\Delta E = + 1.14 \text{ V}$

$\Delta G^\circ = -220 \text{ kJ/mol}$

*Durch den ATP-Synthase Komplex werden 3 ATP-Moleküle je NADH gebildet*

1 Mol ATP ( $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}$ )

$\Delta G^\circ = -30.5 \text{ kJ/mol}$

3 Mol ATP

$\Delta G^\circ = -91.5 \text{ kJ/mol}$

Gesamt-Energieausbeute:

$91.5 / 220.0 = 41.6 \%$



# Redox- vs. Säure-Base-Reaktion

---

	Redox-Reaktion	Säure-Base-Reaktion
Übertragung von	Elektronen	Protonen
Donator	Reduktionsmittel	Säure
Akzeptor	Oxidationsmittel	Base
Donor-Stärke	Potential (E bzw. E°)	pH bzw. pK <sub>s</sub>
Gleichung	Nernst	Henderson-Hasselbalch

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$pH = pK_s + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$