

Seminar zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

Grundkurs

04.03.2024





Grundkurs

Wichtige Rechengrößen

Stoffmenge eines Stoffes X: n(X)

Molare Masse (M): M(X)

Relative Atommasse: Ar

Stoffmengenkonzentration: c(X)

("veraltet"): Molarität bzw. Schreibweise 0.1 M bzw.

0.1-molare Lösung, im Chemikalienhandel üblich!

Massenanteil: w(X)

("veraltet"): Masseprozent (Gewichtsprozent)

Stoffmenge eines Stoffes X: n(X)

 $n = N / N_A$,

also: Teilchenzahl eines Stoffes / Avogadrozahl [mol]

Molare Masse (M) [g/mol]

("Molmasse" / "Molekulargewicht")

M = m / n aus: n = m / M

Beachten:

Atommasse (Einheit u) ≠ relative Atommasse (einheitslos)

Molekülmasse (Einheit u) ≠ Molare Masse (Einheit: g/mol)



Grundkurs

Äquivalent: Bruchteil 1/z eines Teilchens X (z = wirksame Wertigkeit, z.B. Bindung eines Protons)

Äquivalentkonzentration = Stoffmengenkonzentration von Äquivalenten

("veraltet"): Normalität bzw. Schreibweisen wie 0.1 N bzw. 0.1-normale Lösung, im Chemikalienhandel üblich!

Anmerkung:

Molalität (benötigen wir nicht!)



Beispiel:

Herstellen einer NaCl-Lösung mit der Stoffmengenkonzentration c = 1.0 mol/L

- Ansetzen der Lösung in einem **Maßkolben** (Messkolben), z.B. 1 Liter (mit Eichmarke bei z.B. 25°C)
- a) Berechnen der molaren Masse von NaCl (M = 58.44 g/mol)
- b) exakt 58.44 g (p.a.) auf der Analysenwaage einwiegen
- c) über einen Trichter in den Maßkolben überführen, und
- d) bis zur Eichmarke genau mit Wasser auffüllen.





Grundkurs

Massenanteil w

Definition:

 $w(X) = m(X) / \sum m (ges.)$ (Masse Einzelkomponente/ Masse Gemisch)

somit: Zahlenwert zwischen 0.00 und 1.00 (oder in %)

Beispiel:

Herstellen einer 15%-igen NaCl-Lösung (bzw. mit w = 0.15) in Wasser als Lösungsmittel

D.h., 100 g dieser Lösung enthalten 15 g NaCl (p.a.) und 85 g reines Wasser

(Da die Dichte von reinem Wasser 1.00 g/mL beträgt, darf hier das entsprechende Volumen abgemessen werden!)



Grundkurs

Äquivalent/Normalität

Definition:

Äquivalent ist der Bruchteil 1/z, wobei z die jeweilig betrachtete wirksame Wertigkeit ist.

Fallunterscheidungen:

a) Neutralisationsreaktionen

Bsp.: HCl (Salzsäure), z = 1, da ein aktives Proton

HCl + NaOH → NaCl + H₂O

Bsp.: H_2SO_4 (Schwefelsäure), z = 2, da zwei aktive Protonen $H_2SO_4 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$ (Stöchiometrie stimmt nicht!) Um **ein** Äquivalent (mol) NaOH umzusetzen, wird nur die Hälfte (1/2 mol) Säure benötigt!



Grundkurs

 $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$ (Stöchiometrie stimmt !)

Aber: um ein Äquivalent (mol) NaOH umzusetzen, wird eben nur die Hälfte (1/2 mol)Säure benötigt.

D.h., um 1 Äquivalent NaOH (1 mol = $40.00 \, \text{g}$) zu neutralisieren, werden nur $49.04 \, \text{g H}_2 \text{SO}_4$ benötigt ($M = 98.07 \, \text{g/mol}$)

Quelle: Prof. Böttcher

Bsp.: H_3PO_4 (Phosphorsäure), z = 3, da drei aktive Protonen $H_3PO_4 + NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + H_2O$ (Stöchiometrie stimmt nicht!)

Um ein Äquivalent (mol) NaOH umzusetzen, wird nur ein Drittel (1/3 mol) Säure benötigt!

D.h., um 1 Äquivalent NaOH (1 mol = $40.00 \, \mathrm{g}$) zu neutralisieren, werden nur $32.66 \, \mathrm{g} \, \mathrm{H}_3 \mathrm{PO}_4$ benötigt ($M = 97.97 \, \mathrm{g/mol}$).





Grundkurs

b) Redoxreaktionen (Redoxäquivalent)

Bsp.: Kaliumpermanganat (KMnO₄)

In stark saurer Lösung:

$$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$$

$$z = 5$$
; $M(KMnO_4) = 158.04 g/mol$

D.h., um ein Äquivalent des Reaktionspartners (z.B. Fe²⁺) umzusetzen, wird nur 1/5 mol KMnO₄ benötigt .

Somit finden wir eben auf Maßlösungen die Angabe: 0.2 molar bzw. häufiger noch 0.02 molar.

In neutraler oder basischer Lösung:

$$MnO_4^- + 3 H_2O + 3 e^- \rightarrow MnO_2 + 4 OH^-$$

$$z = 3$$
; $M(KMnO_4) = 158.04$ g/mol

D.h., um hier ein Äquivalent des Reaktionspartners umzusetzen, wird nur 1/3 mol KMnO₄ benötigt.

(Dieser Fall ist seltener und kommt in unserem Grundpraktikum nicht vor!)





Quelle: Prof. Böttcher

Grundkurs

c) lonenreaktionen (lonenäquivalent)

Die wirksame Wertigkeit z entspricht hierbei der Ionenladung:

z.B.: $\frac{1}{3} \text{ Ca}^{2+}$ $\frac{1}{3} \text{ PO}_{4}^{3-}$

1/3 Cr³⁺

Ansetzen der Äquivalentkonzentration (Normalität):

"Vorteil" bei Titrationen: es werden von beiden Lösungen (Titrand und Titrator) jeweils dieselben Volumina bis zum Äquivalenzpunkt benötigt/verbraucht.

Quelle: Prof. Böttcher

Grundkurs

Mischungskreuz: Verdünnen/Mischen von Lösungen

Bsp. Stoffmengenkonzentration

Aufgabe: Aus einer 1 m Essigsäure ist durch Verdünnen mit Wasser eine 0.1 m Essigsäure herzustellen. In welchem Verhältnis ist die Säure mit Wasser zu mischen?

Lösung z.B. mit "Mischungskreuz":

- a = Konzentration der stärker konzentrierten Lösung
- b = Konzentration der schwächer konzentrierten Lösung, oder hier: Konzentration von Wasser in Bezug auf den Stoff Essigsäure, also hier = 0
- c = Konzentration, die durch Mischen erreicht werden soll



Grundkurs

Mischungskreuz aufstellen:

Das Verhältnis (c-b) / (a-c) gibt schließlich das Mischungsverhältnis von stark konzentrierter zu schwach konzentrierter Lösung (bzw. Wasser) an.

Hier im Beispiel:

1 m
$$(0.1-0)$$
 (= 0.1 Teil der Säure)
0.1 m
0 m $(1-0.1)$ (= 0.9 Teile reines Wasser)



Grundkurs

Also: 1 Teil 1 m Essigsäure sind mit 9 Teilen Wasser zu mischen, um eine 0.1 m Essigsäure zu erhalten.

Quelle: Prof. Böttcher

Für eine Endkonzentration von 0.01 m: Mischungsverhältnis 1 : 99; 0.001 m: 1 : 999 usw. Beachten Sie, dass Sie hier mit Volumenteilen operieren, im Gegensatz zu anderen Sachverhalten im Folgenden.

Das Mischungskreuz ist "universell" einsetzbar, d.h. es kann nicht nur bei "Molaritäten", sondern auch bei "Normalitäten" bzw. bei anderen Konzentrationsangaben angewendet werden.

• Beispiel Masseprozent, $c_{\text{M}\%}$ (identisch mit Massenanteil, nur mit 100 multipliziert, %)

Aufgabe: Durch Mischen einer 40%-igen NaOH mit einer 20%-igen NaOH soll eine 30%-ige NaOH (w = 0.30) erhalten werden. Welche Masseteile (**Beachten**: Abwiegen, hier keine Volumina, s.o.) müssen gemischt werden?





Grundkurs

Also: *1 Masseteil* der 40%-igen Lösung wird mit *1 Masseteil* der 20%-igen Lösung gemischt, um die 30%ige Lösung zu erhalten.

(Warum wurden die Beispiele so einfach gewählt? Sie können das Ergebnis so leicht überprüfen! Wählen Sie x-beliebige andere Beispiele, es funktioniert immer!)





Quelle: Prof. Böttcher

Grundkurs

• Beispiel: Volumenprozent, Vol% (i.d.R. eine Flüssigkeit mit Wasser im Gemisch)

Aufgabe: Eine 50 Vol%-ige Ethanollösung (in Wasser) soll aus einer 96 Vol%igen Lösung durch Mischen mit einer 30 Vol%-igen Ethanollösung hergestellt werden. Welche Volumenteile (!) sind zu mischen?

Durch Mischen von z.B. 20 mL einer 96 Vol%-igen Ethanollösung mit 46 mL einer 30 Vol%-igen Ethanollösung werden 66 mL einer 50 Vol%-igen Ethanollösung erhalten.





Quelle: Prof. Böttcher

Grundkurs

Weitere Beispiele:

• Wieviel Gramm reines NaCl sind in 200 g einer Lösung dieses Stoffes enthalten, wenn sie einen Massenanteil von w = 0.055 (also eine 5.5%-ige Lösung) aufweist?

$$m \text{ (NaCl)} = 0.055 \times 200 \text{ [g]} = 11 \text{ g}.$$

(Sie benötigen für die Rechnung also nicht die molare Masse des Stoffes!)

• Wieviel Milliliter 35 Vol%-iges Methanol können aus 175 mL reinem Methanol (100%) durch Mischen mit reinem Wasser entstehen?

 $c_{\text{Vol}\%} = V(\text{MeOH}) / V(\text{Gemisch})$ (multipliziert mit 100)

Gleichung nach V(Gemisch) umstellen und ausrechnen ergibt 500 mL an 35 Vol%-igem Methanol als Ergebnis.

Quelle: Prof. Böttcher

Grundkurs

Berechnung von Mischungsverhältnissen

Für das Mischungsverhältnis zweier Lösungen bekannter Konzentration (z.B. in $c_{\text{M}\%}$) zur Herstellung einer Lösung gemischter Konzentration gilt:

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = (m_1 + m_2) c_E$$
 (c_E = gewünschte Endkonzentration)

• Beispiel:

10 g einer Natronlauge (w = 0.40) werden mit 100 g reinem Wasser gemischt. Wie groß ist die Konzentration (Massenanteil) der dabei resultierenden Lösung?

Umstellen der zuvor genannten Gleichung ergibt:

$$c_{\rm E} = (m_1 c_1 + m_2 c_2) / (m_1 + m_2) = (10 \text{ g x } 0.40 + 100 \text{ g x } 0.00) / (10 \text{ g + } 100 \text{ g}) = 0.0364$$

Die resultierende Lösung weist einen Massenanteil von 0.0364 bezogen auf den Stoff NaOH auf, d.h. sie ist 3.64%ig. (Beachten Sie, dass auch hier die Konzentration des Wassers – bezogen auf den Stoff NaOH – gleich Null gesetzt wird.)

Wichtige Anmerkung: Sie können aus diesen Angaben nicht berechnen, welche Molarität die Lösung aufweist, dazu muss Ihnen die Dichte der Lösung gegeben sein! Tabellen finden Sie dazu beispielsweise im Anhang des Praktikumsbuches "Jander-Blasius" (vgl. Ausgabe 2005, S. 549 bis 554; *Beachten Druckfehler in Tab. 4.3*: Salzsäure, erste Zeile links: eine 0.36%ige Salzsäure weist eine Stoffmengenkonzentration von c = 0.09874 mol/L auf!)





Grundkurs

Molares Normvolumen

Molares Normvolumen (V_m) :

bei (idealen) Gasen annähernd eine Konstante, Normbedingungen: 0 °C, 1 atm (273.15 K, 101.33 kPa) 1 atm = 1,013 bar

$$V_{\rm m} = 22.414 \text{ L/mol}$$

$$V_{\rm m} = \frac{V}{m}$$
 [L/mol]





Grundkurs

Avogadro (1811):

Gleiche Volumina verschiedener Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Teilchen (z.B. Atome oder Moleküle)

Beispiele für Berechnungen:

a) Zersetzung von Kalkstein mit Salzsäure

100.09 g 44.01 g
$$CaCO_3 + 2 HCI \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Bei einem quantitativen Umsatz von einem Mol Calciumcarbonat entstehen 22.4 L Kohlendioxid (0 °C, 1 atm).

Überprüfen durch Berechnung mittels der Dichte des Gases:

$$\rho = m / V \rightarrow V \text{m} = M (CO_2) / \rho (CO_2)$$

= 44.01 g · mol⁻¹ / 1.9767 g · L⁻¹ = 22.26 L / mol

Woher können Abweichungen resultieren?

Dichteangaben aus den Tabellenbüchern, Temperatur?

Angaben sollten stets für 0 °C und 1 atm gelten!





Grundkurs

Ideales Verhalten eines Gases bei $p \le 1$ bar und $T \ge 0$ °C; es gilt die Gleichung des "idealen Gases":

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

b) Zersetzung von Ameisensäure

28.01 g

$$HCOOH \rightarrow$$

 $HCOOH \rightarrow H_2O + CO \uparrow$

(Katalysator ist konzentrierte Schwefelsäure, oder besser:

Konzentrierte Phosphorsäure)

Bei einem quantitativen Umsatz von einem Mol Ameisensäure entstehen 22.4 L Kohlendioxid (0 °C, 1 atm).

Überprüfen durch Berechnung mittels der Dichte des Gases:

$$\rho = m / V \rightarrow V \text{m} = M \text{ (CO)} / \rho \text{ (CO)}$$

= 28.01 g · mol⁻¹ / 1.250 g · L⁻¹ = 22.41 L / mol

Aufgabe zum Üben:

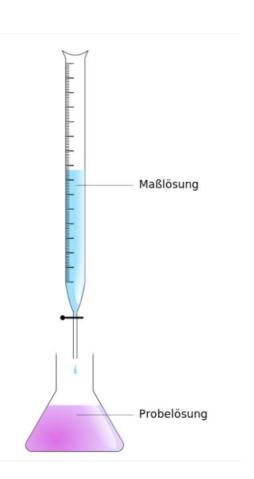
Berechnen Sie die Dichte der Gase Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bei T = 273.15 K und p = 1 atm) unter Zuhilfenahme des PSE und der Definition des molaren Normvolumens!

(Ergebnisse zum Vergleich: ρ (H₂) = 0.089 g/L; ρ (N₂) = 1.251 g/L und ρ (O₂) = 1.429 g/L)

Grundkurs

Stöchiometrisches Rechnen bei Titrationen (Maßanalyse)

Quelle: Prof. Böttcher



Beispiel: Säure-Base-Titrationen

Am Äquivalenzpunkt einer Titration gilt: $n_1 = n_2$

aus c = n / V folgt: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$

Gesucht ist z.B. c_1 (Probelösung, c und damit n unbekannt)

Begriffe:

 $c_1 \cdot V_1$ (unbekannte Lösung, Titrand)

 $c_2 \cdot V_2$ (Verbrauch an bekannter Maßlösung, Titrator)

Bei der Reaktion muss es einen **definierten** Äquivalenzpunkt geben (meist eindeutiger Farbumschlag, o.ä.).

Grundkurs

Berechnungen:

Umstellen der Gleichung $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ nach c_1 :

$$c_1 = c_2 \cdot V_2 / V_1$$

Aus den Beziehungen c = n / V und n = m / M folgt:

$$m_1 = M_1 \cdot c_2 \cdot V_2$$

So wird die Masse des unbekannten Stoffes bestimmt, i.d.R. in mg.



Grundkurs - Metalle in Säuren

Metalle in Säuren:

Nicht-Oxidierende Säuren

Salzsäure HCl Phosphorsäure H₃PO₄ Säure: "H₃O+ bzw. H+ -Teilchen"

+ Anion

Oxidierende Säuren: Anion wirkt oxidierend

Schwefelsäure H₂SO₄ Salpetersäure HNO₃

Spannungsreihe ganz genau betrachten!

- Metalle mit negativem Potential sind unedel
- Metalle mit positivem Potential sind edel
- Unedle Metalle reagieren mit nicht-oxidierenden Säuren
- Edle Metalle reagieren *nicht* mit nicht-oxidierenden
 Säuren

	Elek	trode	enreaktion	Symbol	E ⁰ [V]
	Li Ca Mg Al Zn Fe	₹	Li ⁺ + e ⁻ $Ca^{2+} + 2e^{-}$ $Mg^{2+} + 2e^{-}$ $Al^{3+} + 3e^{-}$ $Zn^{2+} + 2e^{-}$ $Fe^{2+} + 2e^{-}$	Li/Li+ Ca/Ca ²⁺ Mg/Mg ²⁺ Al/Al ³⁺ Zn/Zn ²⁺ Fe/Fe ²⁺	-3,04 -2,87 -2,36 -1,66 -0,76 -0,41
↑ Unedle Metalle	Sn	≠	Sn ²⁺ + 2e ⁻	Sn/Sn ²⁺	-0,41
	H ₂	⇄	2 H+ + 2e-	H ₂ /H+	±0,00
Edle Metalle ↓	Cu	⇄	Cu ²⁺ + 2e ⁻	Cu/Cu ²⁺	+0,35
·	Pt	\rightleftarrows	Pt ²⁺ + 2e ⁻	Pt/Pt ²⁺	+1,20
	Au	⇄	Au ³⁺ + 3e ⁻	Au/Au³+	+1,41





Grundkurs - Metalle in Säuren

Unedle und edle Metalle reagieren mit oxidierenden Säuren.

z.B.: Fe in
$$HNO_3$$
 oder H_2SO_4

Bildung von SO₂ und H₂ Bildung von NO/NO₂ und H₂

→ kinetische Effekte und Überspannung beachten!

Beobachtung: Cu in konzentrierter H₂SO₄

→ SO₂ wird gebildet **1** Spannungsreihe



Aber:
$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R \cdot T \cdot \left(\ln \frac{[C]^{c} \cdot [D]^{d}}{[A]^{a} \cdot [B]^{b}} \right)$$

$$Cu + 4 H^{+} + SO_{4}^{2-} \longrightarrow SO_{2} + 2 H_{2}O + Cu^{2+}$$

Redoxreaktion

$$Zn^{2+} + 2e^{-} \equiv Zn$$

$$2 H^{+} + 2 e^{-} = H_{2}$$

$$SO_4^{2^-} + 4 H^+ + 2 e^- \implies SO_2 + 2 H_2O$$

$$Hg^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Hg$$

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$

$$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \implies NO + 2 H_2 O$$

$$Pt^{2+} + 2e = Pt$$

Redoxpotential (Volt)

$$-0,447$$





Grundkurs - Metalle in Säuren

Cu
$$\rightarrow$$
 Cu²⁺ + 2e⁻ E° = + 0,34
SO₄²⁻ + 2e⁻ + 4 H⁺ \rightarrow SO₂ + 2 H₂O E° = + 0,16 \triangle E° = E° (Red.) – E° (Ox.) = + 0,16 V – (+ 0,34 V) = - 0,18 V

 ΔE° = negativ \rightarrow keine Reaktion

Aber! Konzentrationsterm beachten: aus $\Delta G \rightarrow \Delta E$ berechnen: wenn positiv: Reaktion findet trotzdem statt!

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \frac{[SO_{2}] \cdot [Cu^{2}] \cdot [H_{2}O]^{2}}{[Cu] \cdot [SO_{4}^{2}] \cdot [H^{+}]^{4}}$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{[SO_{2}] \cdot [Cu^{2}] \cdot [H_{2}O]^{2}}{[Cu] \cdot [SO_{4}^{2}] \cdot [H^{+}]^{4}}$$

$$\rightarrow \Delta E > 0$$

$$-0,18 \text{ V}$$

darauf kommt es jetzt an





Quelle: Prof. Böttcher

Grundkurs

Anorganische Säuren

Stickstoffhaltige Säuren

Die *Salpetersäure* zählt zu den oxidierenden Säuren (im Gegensatz zur Salzsäure, warum?).

Bsp.: Kupfer wird in Salpetersäure (hohe Säurekonzentration!) gelöst.

Beachten: es wird Stickstoffdioxid gebildet.

Bsp.: Kupfer wird in Salpetersäure (halbkonzentriert!) gelöst.

Beachten: es wird Stickstoffmonoxid gebildet. Das gebildet NO (farblos) reagiert aber in der Folge rasch mit dem Luftsauerstoff zu NO₂ (braun).

Ganz analog können wir Redoxgleichungen nach diesem Muster auch mit anderen Elementen formulieren wie beispielsweise mit Zn, Ag, P, S oder C.





Grundkurs

Kupfer wird in konzentrierter Salpetersäure (65%) gelöst:

Allgemeines: das Nitrat wird in der sauren Lösung zu Stickoxiden

reduziert, **MERKE**: in diesem Fall Reduktion zu NO₂!

Kupfer kommt hauptsächlich in wässriger Lösung als Cu²⁺ vor!

Oxidation: Cu \rightarrow Cu²⁺ + 2e⁻

Reduktion: $NO_3^-(+V) \rightarrow NO_2^+(+IV)$ (1 e⁻ wird benötigt)

Formulieren der Teilgleichung der Reduktion (in wässriger Lösung):

 $NO_3^- + 1 e^- + H^+ \rightarrow NO_2 \uparrow + H_2O$ (Ladungen und Atomanzahl stimmen nicht, ausgleichen!):

$$2 \text{ NO}_3^- + 2 \text{ e}^- + 4 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ NO}_2 \uparrow + 2 \text{ H}_2\text{O (passt!)}$$





Grundkurs

Da 2 Elektronen jeweils in den Teilgleichungen auftreten, muss beim Zusammenfassen der beiden Teilgleichungen zur Gesamtgleichung **nichts** ausgeglichen werden:

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$

 $2 \text{ NO}_3^- + 2 \text{ e}^- + 4 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ NO}_2 \uparrow + 2 \text{ H}_2\text{O}$, ergibt zusammengefasst (unter Weglassen der Elektronen!):

$$Cu + 2 NO_3^- + 4 H^+ \rightarrow 2 NO_2^+ + 2 H_2O + Cu^{2+}$$

Wenn jetzt die Ladungen (und die Atomanzahl) auf beiden Seiten stimmen, ist die Aufgabe gelöst!

(Wir fordern nicht, dass Sie die Gleichung "vollständig" mit Ionen auffüllen, sodass auf beiden Seiten nur noch neutrale Verbindungen stehen!)





Grundkurs

Kupfer wird in halbkonzentrierter (35%) Salpetersäure gelöst (vgl. Praktikumsversuch 2.16): **MERKE:** *in diesem Fall* Reduktion zu NO!

Oxidation: Cu \rightarrow Cu²⁺ + 2e⁻

Reduktion: $NO_3^-(+V) \rightarrow NO \uparrow (+II)$ (3 e⁻ werden benötigt)

Formulieren der Teilgleichung der Reduktion (in wässriger

Lösung):

 $NO_3^- + 3 e^- + H^+ \rightarrow NO \uparrow + H_2O$ (Ladungen und Atomanzahl stimmen nicht, ausgleichen!):

 $NO_3^- + 3 e^- + 4 H^+ \rightarrow NO \uparrow + 2 H_2O \text{ (passt!)}$

Für das Aufstellen der Gesamtgleichung muss die Anzahl der Elektronen ausgeglichen werden, d.h., die Oxidation mit 3 und die Reduktion mit 2 multiplizieren:





Grundkurs

Ergibt so:

Oxidation: $3 \text{ Cu} \rightarrow 3 \text{ Cu}^{2+} + 6 \text{ e}^{-}$

Reduktion: $2 \text{ NO}_3^- + 6 \text{ e}^- + 8 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ NO} \uparrow + 4 \text{ H}_2\text{O}$

ergibt zusammengefasst (unter Weglassen der Elektronen!):

$$3 \text{ Cu} + 2 \text{ NO}_3^- + 8 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ NO} \uparrow + 4 \text{ H}_2 \text{O} + 3 \text{ Cu}^{2+}$$

Wenn jetzt die Ladungen (und die Atomanzahl) auf beiden Seiten stimmen, ist die Aufgabe gelöst!

Beachten Sie folgendes: NO kann unter diesen Bedingungen nur unter *anaeroben* Bedingungen sauber hergestellt werden; tritt Sauerstoff hinzu, wird sich rasch NO_2 Bilden, bzw. bilden sich "Nitrose Gase" (NO_X / Gemisch aus NO, NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4).



Grundkurs

Beispiel in basischer Lösung (vgl. Praktikumsversuch 2.15):

Formulieren Sie die Reaktion von Zink mit Nitrat-Ionen in basischer Lösung!

MERKE: in diesem Fall Reduktion des Nitrats zu Ammoniak!

Oxidation: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$

Reduktion: $NO_3^-(+V) \rightarrow NH_3 \uparrow (-III)$ (8 e⁻ werden benötigt)

Formulieren der Teilgleichung der Reduktion (in wässriger Lösung):

 $NO_3^- + 8 e^- + H_2O \rightarrow NH_3 \uparrow + OH^-$ (Ladungen und Atomanzahl stimmen nicht, ausgleichen!):

$$NO_3^- + 8 e^- + 6 H_2O \rightarrow NH_3 \uparrow + 9 OH^- (passt!)$$





Grundkurs

Für das Aufstellen der Gesamtgleichung muss die Anzahl der Elektronen ausgeglichen werden, d.h., die Oxidation muss mit 4 multipliziert werden:

Oxidation: $4 \text{ Zn} \rightarrow 4 \text{ Zn}^{2+} + 8e^{-}$

Reduktion: $NO_3^- + 8 e^- + 6 H_2O \rightarrow NH_3 \uparrow + 9 OH^-$

ergibt zusammengefasst (unter Weglassen der Elektronen!):

$$NO_3^- + 4 Zn + 6 H_2O \rightarrow NH_3 \uparrow + 9 OH^- + 4 Zn^{2+}$$

In diesem Zusammenhang ist noch folgendes zu beachten: In diesen Lösungen bildet des gelöste Zink zunächst schwerlösliches Zink(II)-hydroxid, Zn(OH)₂, das sich allerdings im Überschuss von Hydroxid unter Komplexbildung löst:





Grundkurs

Komplexbildung:

$$Zn(OH)_2 + 2 OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

-tetrahydroxidozinkat(II)

Somit wäre eine vollständige Reaktionsgleichung so zu formulieren:

$$NaNO_3 + 4 Zn + 7 NaOH + 6 H_2O \rightarrow 4 Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3 \uparrow$$

Die eigentliche Komplexbildung ist *keine* Redoxreaktion, das Zink verändert seine Oz. dabei nicht!

Merke: Zn tritt meist nur in den Oz. 0 und II auf! (Warum?)





Grundkurs

Schwefelhaltige Säuren

Auch die *Schwefelsäure* ist eine sogenannte oxidierende Säure. Diese Wirkung entfaltet sich allerdings nur bei einer hohen Säurekonzentration (was ist dabei das Produkt der Reduktion?). Aus verdünnten wässrigen Lösungen dieser Säure entwickelt sich in Gegenwart eines Reduktionsmittels Wasserstoff.

Bsp.: Eisenpulver reagiert mit konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen: SO₂-Bildung!

Bsp.: Zinkpulver wirkt hier stärker reduzierend:

Bildung von elementarem Schwefel oder gar Schwefelwasserstoff!

Bsp.: Zink und verdünnte Schwefelsäure ergibt Wasserstoff.

32





Grundkurs

Schweflige Säure (oder besser SO₂ in Wasser gelöst) reagiert überwiegend als Reduktionsmittel (Darstellung SO₂, s. Praktikumsskript).

Bsp.: Reduzierende Wirkung gegenüber elementarem Iod oder Brom

Bsp.: Reduktion von Iodsäure mit Hydrogensulfit (Experiment: "Landolt-Cola").

Gelegentlich kann SO₂ auch teilweise als Oxidationsmittel wirken ("redoxamphoter").

Wir besprechen diesen Fall an der Reaktion von SO₂ mit H₂S (u.a. im CLAUS-Prozess von Bedeutung) und treffen hier auf einen speziellen Fall von Redoxreaktionen (Komproportionierung). In diesem Zusammenhang wird auch der andere Spezialfall besprochen, die Disproportionierung.

Bsp.: Reaktion von NO₂ in Wasser bzw. Alkalilaugen.

Bsp.: Reaktion von Cl₂ in Wasser bzw. Alkalilaugen.