

ELEMENTE ⇒ VERBINDUNG

REDOXKLASSIKER

# Redoxchemie

METALLE, NICHTMETALLE

WASSERSTOFF, SÄUREN

**Elemente ⇒ Verbindung:** Ein elektropositives und elektronegatives Element reagieren unter starker Energiefreisetzung zu einer Verbindung (polares Molekül oder Salz)

**Metalle, Nichtmetalle:** Gleichgewichtsreaktionen zwischen Metallen, Metallionen, Nichtmetallen und Nichtmetallionen

**Redoxklassiker:** Permanganat, Wasserstoffperoxid, Dichromat und Co.; Übungen und Erklärungen zum *Ladungsausgleich* von Redoxsystemen.

**Wasserstoff, Säuren:** Sonderstellung des Wasserstoffs, die Reaktion "Säure + unedles Metall", oxidierende und reduzierende Säurereste

## Elemente $\Rightarrow$ Verbindung

Grundlage dieser stark exothermen "Verbrennungsreaktionen" ist, dass die unpolaren Bindungen in den Elementen in stabilere Ionenbindungen bzw. polare Atombindungen umgewandelt werden;



ein elektropositiveres Element <b>A</b> reagiert mit einem elektronegativeren Nichtmetall <b>X</b> <b>A</b> ist immer der Elektronendonator= <i>Reduktionsmittel</i> , das <i>oxidiert</i> wird <b>X</b> der Elektronenakzeptor= <i>Oxidationsmittel</i> , das <i>reduziert</i> wird	
z.B. ein Salz bildet sich aus einem Metall +	Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, oder einem Halogen
<b>Beispiel: Aluminium (III-wertig) reagiert mit Sauerstoff (II-wertig)</b>	
$  \begin{array}{l}  \begin{array}{cccc} 0 & 0 & +III & -II \end{array} & \text{Oxidation: } Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} &   \times 4 \\  4 Al + 3 O_2 \rightarrow 2 Al_2O_3 & \text{Reduktion: } O_2 + 4e^{-} \rightarrow 2 O^{2-} &   \times 3  \end{array}  $	
eine stark polare Wasserstoffverbindung entsteht aus Wasserstoff reagiert mit	Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, oder einem Halogen
<b>Beispiel: Wasserstoff reagiert mit Schwefel</b>	
$  \begin{array}{l}  \begin{array}{cccc} 0 & 0 & +I & -II \end{array} & \text{Oxidation: } H_2 \rightarrow 2 H^{+} + 2e^{-} & & \text{Anmerkung: hier "tut man so", als sei} \\  H_2 + S \rightarrow H_2S & \text{Reduktion: } S + 2e^{-} \rightarrow S^{2-} & & H_2S \text{ eine Ionenverbindung}  \end{array}  $	
Kohlenstoff, Phosphor oder Schwefel reagieren mit	Sauerstoff oder einem Halogen
<b>Beispiel: Phosphor reagiert mit Sauerstoff zu Tetraphosphordekaoxid</b>	
$  \begin{array}{l}  \begin{array}{cccc} 0 & 0 & +V & -II \end{array} & \text{Oxidation: } P^0 \rightarrow P^{+V} + 5e^{-} &   \times 4 & +V \text{ und } -II, \text{ weil es keine} \\  4 P + 5 O_2 \rightarrow P_4O_{10} & \text{Reduktion: } O_2 + 4e^{-} \rightarrow 2 O^{-II} &   \times 5 & \text{echten Ionen sind}  \end{array}  $	
<b>Hinweis: Verbindungen der schwach elektronegativen Elemente H, C, S, P untereinander reagieren mit Sauerstoff sehr ähnlich wie die Elemente</b>	
$  \begin{array}{l}  \begin{array}{cccc} +IV-II & 0 & +IV-II & +IV-II \end{array} & \text{Oxidation: } S^{-II} \rightarrow S^{+IV} + 6e^{-} &   \times 2 \\  CS_2 + 3 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 SO_2 & \text{Reduktion: } O_2 + 4e^{-} \rightarrow 2 O^{-II} &   \times 3  \end{array}  $	
Praktisch wichtig: Kohlenwasserstoffe verbrennen zu CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O	

**Grundwissen:** Elektronegativität, Wertigkeiten bzw. Ionenladungen, Elementformeln

2-atomig sind  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  und die Halogene

**I**-wertig: H, Metalle d. Hauptgruppe **I**, Halogene

**II**-wertig: Metalle der Hauptgruppe **II**, O, S

**III**-wertig: Al, N

andere Wertigkeiten: wenn C, P, S, N positiv geladen sind, z.B. in Oxiden

**Versuche:** Video Al reagiert mit  $Br_2$

<http://www.youtube.com/watch?v=Am1fo8RkuH8>

Video Mg reagiert mit  $O_2$

<http://www.youtube.com/watch?v=xH91taCN9rU>

**Übungen:** Aluminium reagiert mit Brom zu Aluminiumbromid; Wasserstoff reagiert mit Stickstoff zu Ammoniak, Hexan ( $C_6H_{14}$ ) verbrennt an der Luft [vgl. letzte Tabellenzeile]

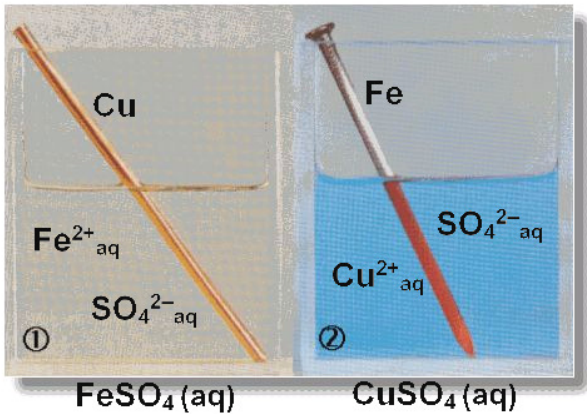
## Metalle, Nichtmetalle

**Bekannt** aus dem Kapitel Elemente ist, dass Metalle  $e^-$ -Donatoren, Nichtmetalle  $e^-$ -Akzeptoren sind.

**Neu** ist hier, dass die Elemente Gleichgewichtsreaktionen ausbilden, deren Lage von der Stärke von Oxidations- und Reduktionsmitteln abhängt.

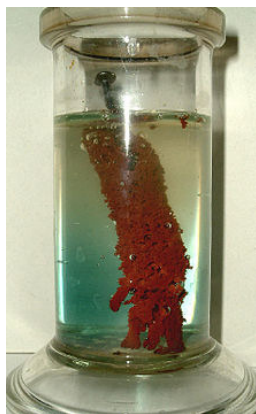
Metalle	Nichtmetalle
Metalle sind sozusagen der Prototyp des Elektronendonators: $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	Nichtmetalle sind sozusagen der Prototyp des Elektronenakzeptors: $S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$
das gilt bekanntlich, weil das Oktett angestrebt wird (Edelgaskonfiguration der Ionen) die Ionen <i>sind</i> aber keine Edelgase, sondern können die <i>Rückreaktion</i> eingehen	
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$ <p>Cu ist ein Elektronendonator; genauso wichtig ist aber, dass Kupfer(II)ionen <math>e^-</math>-Akzeptoren sind. Kupfer und Kupferionen bilden ein Redoxsystem aus dem Reduktionsmittel Cu und dem zugehörigen Oxidationsmittel <math>Cu^{2+}</math>.</p>	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 I^-$ <p><math>I_2</math> ist ein Elektronenakzeptor, genauso wichtig ist aber, dass Iodidionen <math>e^-</math>-Donatoren sind. Iod und Iodidionen bilden ein Redoxsystem aus Oxidationsmittel <math>I_2</math> und dem zugehörigen Reduktionsmittel <math>I^-</math>.</p>
<b>Merke:</b> Unedle Metalle sind starke $e^-$ -Donatoren. Unedel sind: <u>alle Hauptgruppenmetalle</u> sowie Eisen und Zink. Sie streben stark danach Kationen zu bilden.	$F_2, O_2, Cl_2$ sind starke Oxidationsmittel; sie nehmen sehr "willig" $e^-$ auf und streben eindeutig in den anionischen Zustand $\rightarrow$ bilden $F^-, O^{2-}, Cl^-$ $I_2$ und S sind reagieren schwächer
<u>Edelmetalle</u> wie Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber heißen wegen ihrer Beständigkeit so (vgl. Edelgas), d.h. bei ihnen steht das Bestreben der Ionen sich in das Metall Rückzuverwandeln im Vordergrund. Edelmetallionen sind Oxidationsmittel: $Ag^+$ "sucht" $e^-$ "will" zu Ag werden $Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}$ sind gute $e^-$ -Akzeptoren	für die Anionen gilt: $I^-$ und $S^{2-}$ wirken reduzierend, geben also viel leichter $e^-$ ab als z.B. $F^-$

**Versuch:**



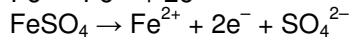
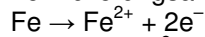
links: ein Kupferstab taucht in eine Eisen(II)-sulfat-Lösung. Es passiert keine chemische Veränderung; der Cu-Stab bleibt blank.

rechts: ein Eisennagel taucht in eine Kupfer(II)-sulfat-Lösung. Es entsteht zunächst ein rötlicher Kupferüberzug und ...



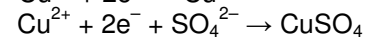
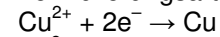
... nach längerer Reaktionszeit bildet sich ein "Kupferbaum". Außerdem zeigt die Lösung eine Farbänderung. Die blaue Farbe hydratisierter Kupferionen weicht nach und nach der grünen Farbe hydratisierter Eisen(II)ionen

Oxidation: (2  
Formulierungsarten)



Reduktion: (2

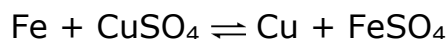
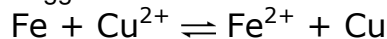
Formulierungsarten)



Redox:

(aq) bei den Ionen und Salzen

weggelassen

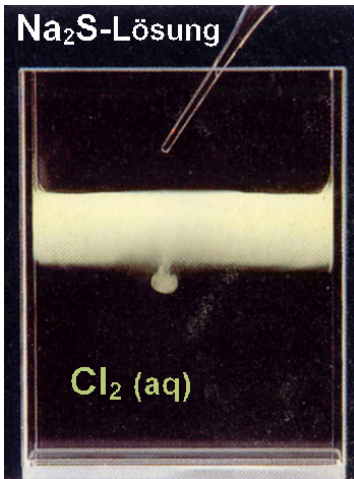


**Übung:** Ein Kupferstab wird in eine farblose Silber(I)nitratlösung getaucht. Auf dem Kupferstab bildet sich ein Silberüberzug und die umgebende Lösung färbt sich hellblau.

**a)** Formuliere Oxidation, Reduktion sowie den Redoxvorgang entsprechend den beiden oben gezeigten Varianten. Begründe die Farbänderung der Lösung.

**b)** Welches ist in der Reaktion das stärkere / das schwächere Reduktionsmittel, welches das stärkere / schwächere Oxidationsmittel. Welches von beiden Metallen ist das edlere.

## Versuche + Übungen:



Zu Chlorwasser (nahezu farblos, vor dunklem Hintergrund) wird Natriumsulfidlösung getropft. Der helle Bereich in der Mitte zeigt die Bildung von elementarem Schwefel an.

- Formuliere die Halbreaktion, wo Sulfid zu Schwefel reagiert sowie das Redoxsystem, bei dem Chlor beteiligt ist.
- Gib die ausgeglichene Redoxreaktion in 2 Varianten an – mit bzw. ohne begleitende Natriumionen
- mache passende Angaben über die Stärke der an der Reaktion beteiligten Elektronendonatoren und -akzeptoren.

Zu mit Stärke versetzter Iodlösung (dunkelblau) wird Natriumsulfidlösung gegeben. Wie oben tritt eine weißliche Trübung auf, außerdem verschwindet die Dunkelblaufärbung.

Gibt man jetzt Bromwasser in ausreichender Menge auf, tritt die Blaufärbung wieder.

- Gib die Redoxgleichungen für die beiden Reaktionen vor und nach der Bromzugaben an.
- Ordne die mitbeteiligten Reduktions- und Oxidationsmittel (je 3) nach zunehmender Stärke und unterstreiche diejenigen, die nach Abschluss der Reaktionen vorliegen.

## Redoxklassiker

Auswendig empfiehlt es sich zu können:

Häufig eingesetzte Oxidationsmittel.

Achtung:  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann sowohl als Elektronenakzeptor wirken

( $-\text{I} \rightarrow -\text{II}$ , Reduktion zum Oxid) oder als Elektronendonator ( $-\text{I} \rightarrow 0$ , Oxidation zum elementaren Sauerstoff)

+VII $\text{MnO}_4^-$ Permanganat (violett)	+VI $\text{CrO}_4^{2-}$ Chromat (gelb)	+VI $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Dichromat (orange)	-I $\text{H}_2\text{O}_2$ Wasserstoffperoxid
--	---	--	--

Farbige Metallionen.

+II $\text{Fe}^{2+}$ Eisen(II)ionen (grün)	+III $\text{Fe}^{3+}$ Eisen(III)ionen (braun)	+II $\text{Cu}^{2+}$ Kupfer(II)ionen (blau)	+I $\text{Cu}_2\text{O}$ Kupfer(I)oxid (rot)	+III $\text{Cr}^{3+}$ Chrom(III)ionen (grün)
---	--	--	---	---

## Aufstellen einer ausgeglichenen Redoxreaktion ausführlich erklärt

Aufgabenstellung, Methode, Tipps. Gefragt ist entweder eine Halbreaktion oder die vollständige Redoxreaktion. Die Methode gaaaaanz ausführlich mit Tipps

1. Zusammengehörige Stoffe (Redoxsysteme, Stoffpaare) unterstreichen und die Stoffe – mit **Oxidationszahlen** versehen – rausschreiben; z.B.  $\text{H}_2\text{S}^{-\text{II}}/\text{S}^{+\text{IV}}\text{O}_2$ .  
Außerdem Hinweise auf **sauer oder basisch** markieren wegen der Art des Ladungsausgleichs
2. **Feststellen von Oxidation und Reduktion:** Prüfen wo – und um wieviele Einheiten – die Oxidationszahl zu- oder abnimmt
3. Halbgleichung(en) ansetzen und dazu das Stoffpaar und Reaktionspfeil mit ausreichenden Lücken hinschreiben. Oxidationszahlen weglassen (die OZ werden jetzt nicht mehr benötigt, stören eher) .
4. Aus der Differenz der Oxidationszahl die Anzahl der  $e^-$  ablesen, die abgegeben oder aufgenommen werden; Bsp.: oben ablesen  $\text{H}_2\text{S}^{-\text{II}}/\text{S}^{+\text{IV}}\text{O}_2 \Rightarrow$  OZ wird um **6** Einheiten positiver, weil  **$6e^-$  abgegeben** wurden.
5. **Elektronenbilanz:** Bei der Oxidation abgegebene  $e^-$  auf die rechte Seite, bei der Reduktion aufgenommene  $e^-$  auf die linke Seite schreiben.
6. Ladungszwischenbilanz: auf beiden Seiten die Summe aus Ionen- und  $e^-$ -Ladungen ermitteln und vergleichen und dann  
**Ladungsausgleich:**  
*mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  oder  $\text{OH}^-$*  je nach pH sauer oder basisch  
*in welcher Anzahl* je nach Ladungsdifferenz zwischen rechter und linker Seite  
*auf welche Seite* so dass die Ladungen auf beiden Seiten ausgeglichen sind
7. **Atomausgleich** mit Wasser: am besten die Zahl der H-Atome auf Unausgeglichenheit überprüfen und passend viele  $\text{H}_2\text{O}$ 's auf die richtige Seite zum Ausgleich dazuschreiben.
8. Kontrollieren ob alles ausgeglichen ist  
**Wenn die Gesamtreaktion gefragt ist:**  
9. Mit Multiplikationsfaktoren dafür sorgen, dass sich Oxidation und Reduktion "elektronenmäßig" ausgleichen  
10. Alles in einer Redoxgleichung zusammenfassen und Überzähliges rausstreichen.

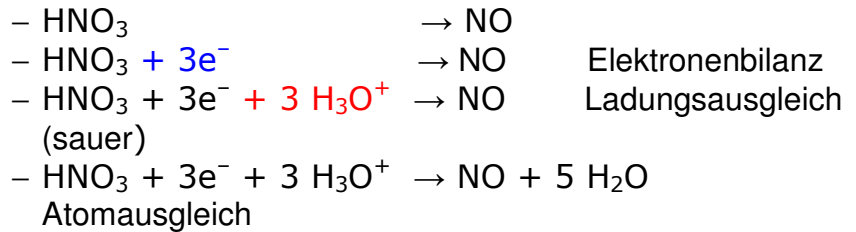
## Versuch + Musterlösung

Erstelle eine ausgeglichene **Teilgleichung für die Reduktion** bei der Reaktion von Kupfer mit Salpetersäure

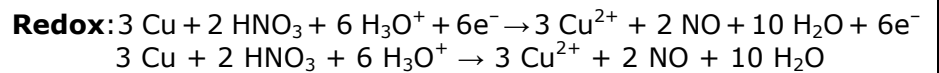
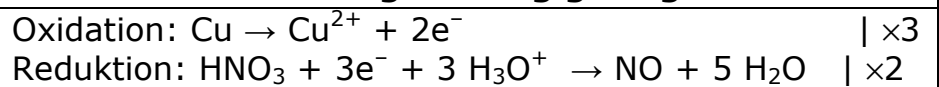


Kupfer und Salpetersäure reagieren zu Stickstoffmonoxid und Kupfer(II)ionen

$\text{HN}^{+\text{V}}\text{O}_3$  wird zu  $\text{N}^{+\text{II}}\text{O} \Rightarrow$  N wird um 3 Einheiten reduziert



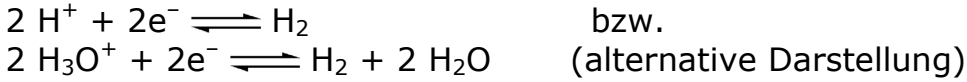
Und wenn die **Gesamtgleichung gefragt** ist:





# Der Wasserstoff und Säuren in Redoxreaktionen

Wasserstoff bildet folgendes Redoxsystem



## Reaktion von Säuren mit Metallen

Wasserstoffionen (Protonen)  $\text{H}^+$  sind  $\text{e}^-$ -Akzeptoren als Oxidationsmittel werden sie reduziert zum zugehörigen Reduktionsmittel  $\text{H}_2$

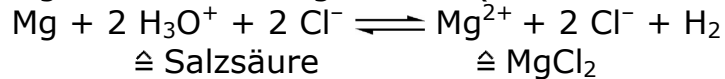
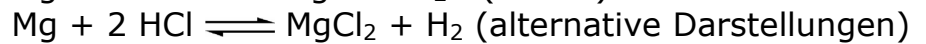
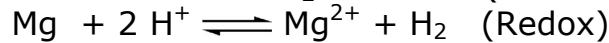
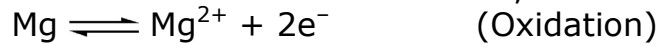
Elementarer Wasserstoff ist ein  $\text{e}^-$ -Donator als Reduktionsmittel wird er oxidiert zum zugehörigen Oxidationsmittel  $\text{H}^+$



Beobachtung: bei Mg und etwas schwächer bei Fe entwickelt sich gasförmiger Wasserstoff. Cu reagiert nicht

Folgerungen:

- ⇒ die Protonen der Säure sind durch Mg bzw. Fe als Reduktionsmittel zu  $\text{H}_2$  reduziert worden
- ⇒ Fe und v.a. Mg wirken stark reduzierend, die Reduktionswirkung von Cu reicht nicht zur  $\text{H}_2$ -Bildung
- ⇒ Die Metalle müssen  $\text{e}^-$  abgegeben haben und positive Metallkationen sind entstanden, z.B.



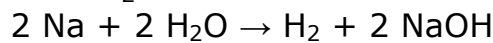
Der entstehende Wasserstoff ist brennbar und kann mit der Knallgasprobe ( $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Energie}$ ) nachgewiesen werden.

**Allgemein gilt:** Unedle Metall sind starke Reduktionsmittel die  $\text{H}^+$  zu  $\text{H}_2$  reduzieren

**Merke** Unedles Metall + Säure → Wasserstoff + Salz

**Außerdem** sehr unedles Metall + Wasser → Wasserstoff + Metallhydroxid

z.B. Natrium +  $\text{H}_2\text{O}$  → Wasserstoff + Natriumhydroxid



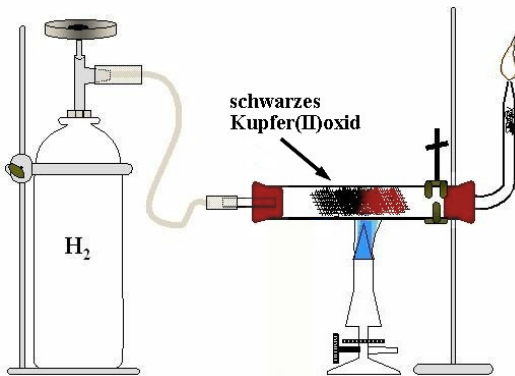
Video: <http://www.youtube.com/watch?v=Jw9p-5t8wWY>

## Wasserstoff als Reduktionsmittel

Oxidationsmittel, die als Reaktionspartner in Frage kommen, sind elementare Nichtmetalle, wie Sauerstoff ( $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ) oder Chlor.

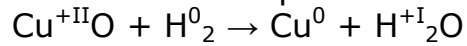
Auch Edelmetalle, wie Kupferoxid sind geeignet:

### Wasserstoff reduziert Kupferoxid



Video: <http://www.youtube.com/watch?v=ZpqToLsNI1I>

heißes  $\text{CuO}$  wird im Kontakt mit  $\text{H}_2$ -Gas zu elementarem Kupfer reduziert.



*Anmerkungen:*

- überschüssiger Wasserstoff verbrennt, das gebildete  $\text{H}_2\text{O}$  sollte in Form von Kondenströpfchen mit abgebildet sein
- Redoxreaktionen, die wie hier nicht in wässriger Phase stattfinden, benötigen meist Zufuhr von Aktivierungsenergie, damit sie starten

## Sogenannte "oxidierende Säuren"

Eigentlich sind alle Säuren Oxidationsmittel wegen des  $H^+$ . Oxidierende Säuren sind aber viel stärker wirksam, weil ihr Säurerest zusätzlich stark oxidierend wirkt. Die oxidierende Säure schlechthin ist die Salpetersäure  $HNO_3$ . Salpetersäure oxidiert auch Edelmetalle wie Kupfer oder Silber ( $\Rightarrow$  Kapitel "Redoxklassiker  $Cu + HNO_3$ ). Da die Oxidationskraft im Säurerest steckt, sind auch die Nitrate, also die Salze der  $HNO_3$  gute Oxidationsmittel. Seit Jahrhunderten bekannt und zur Herstellung von Schießpulver und Sprengstoffen begehrt sind:

$NaNO_3$  (Salpeter)

$KNO_3$  (Kaliumnitrat)

Schwarzpulver ist ein Gemisch aus Kaliumnitrat mit Schwefel und Holzkohle:

Kaliumnitrat + Schwefel  $\rightarrow$  Schwefeldioxid + Stickstoff + Kaliumoxid + Energie

Kaliumnitrat + Kohlenstoff  $\rightarrow$  Kohlenstoffdioxid + Stickstoff + Kaliumoxid + Energie

Weitere Oxidationsmittel dieser Art sind:

$KMnO_4$ ,  $KClO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$  (letztere allerdings gering wirksam)

Video: <http://www.youtube.com/watch?v=3ZoiWYKzHIo>

$HNO_2$  und  $H_2SO_3$  können zwar auch Sauerstoff abgeben und oxidierend wirken.

Wichtiger ist aber, dass sie gute Reduktionsmittel sind. Sulfite sowie  $SO_2$  (das Oxid der  $H_2SO_3$ ) sind uns als Reduktionsmittel bereits bekannt, z.B.  $2 SO_2^{IV} + O_2 \rightleftharpoons 2 SO_3^{VI}$