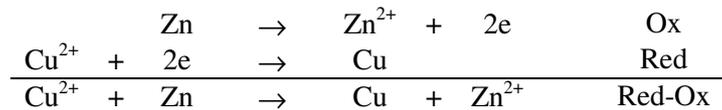


Normalpotenziale - Spannungsreihe

Experimentelle Befunde

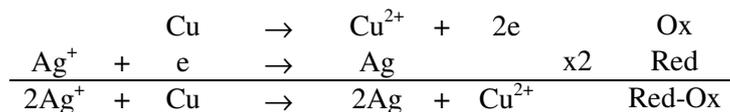
Steckt man einen Zinkstab in eine Lösung von Kupfersulfat CuSO_4 , so wird er sofort von einer dünnen Schicht von metallischem Kupfer überzogen.

Bei diesem gut sichtbaren Vorgang sind also Cu^{2+} -Ionen zu Cu-Atomen reduziert worden. Die dazu notwendigen Elektronen wurden von Zinkatomen geliefert, die dabei in Zn^{2+} -Ionen übergegangen sind. Es hat also ein Redoxvorgang stattgefunden:



Verfährt man umgekehrt, indem man einen Kupferstab in eine ZnSO_4 -Lösung taucht, so tritt keine Reaktion ein. Das metallische Kupfer ist also nicht imstande, die zur Reduktion von Zn^{2+} -Ionen notwendigen Elektronen zur Verfügung zu stellen.

Bringt man hingegen den Kupferstab in eine Lösung von Silbernitrat AgNO_3 , so wird er sofort versilbert. Das zugehörige Redoxsystem ist:



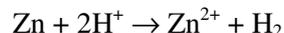
Diese Reihe von Experimenten lässt sich mit Hilfe von weiteren Metallen beliebig erweitern.

Ordnet man die Metalle nach ihrer Fähigkeit, andere Metalle durch Reduktion aus deren wässrigen Salzlösungen auszuscheiden, so erhält man die so genannte **Spannungsreihe**:

K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Hg	Au	Pt
Leichtmetalle (unedel)					Schwermetalle (unedel)											Halbedel- metalle		Edel- metalle	

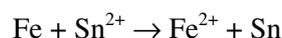
Diese Reihe kann ganz empirisch abgeleitet werden, indem man Versuchsreihen nach dem oben vorgeführten Muster durchführt. Schon aus dieser einfachen Aufstellung lassen sich manche Regeln ableiten:

Alle Metalle links vom Wasserstoff (unedle Metalle) lösen sich in Säuren unter Bildung von H_2 -Gas, z. B.



Die edlen Metalle, die in der Spannungsreihe rechts vom Wasserstoff stehen, lösen sich in Säuren wie HCl nicht (eventuell aber in oxidierenden Säuren, s.u.).

Greift man ein Element aus der Spannungsreihe heraus, z.B. Eisen Fe, so kann man sagen, dass elementares Eisen alle Metalle, die weiter rechts stehen (edler sind als Fe), aus ihren Lösungen verdrängen kann, z. B.:



Zwischen Eisen und Ionen von Metallen, die in der Spannungsreihe weiter links stehen (unedler sind als Fe), tritt hingegen keine Reaktion ein.

Galvanische Elemente

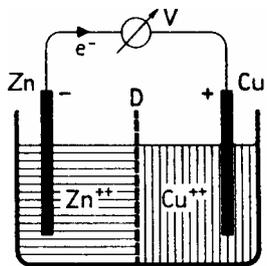
Mit der bis jetzt verwendeten Versuchsanordnung (z.B. Zinkstab in CuSO_4 -Lösung) kann die Redoxreaktion $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ nicht näher untersucht werden. Die Elektronenübergänge zwischen den vier beteiligten Teilchensorten Cu^{2+} , Cu , Zn^{2+} und Zn finden an der Oberfläche des Metallstabs in atomaren Bereichen statt und entziehen sich so jedem Messversuch.

Aus der Reaktionsgleichung $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ kann entnommen werden, dass das Zink Elektronen an das Kupfer abgibt; zwischen den beiden Metallen fließt also ein Strom (bewegte elektrische Ladung = elektrischer Strom). Man kann ihn messen, wenn man die Versuchsanordnung so variiert, dass die beiden Teilreaktionen $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ und $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ in getrennten Gefäßen stattfinden.

Im DANIELL-Element wird das durch Einführen eines Diaphragmas (poröse Scheidewand, D in der Abbildung) erreicht.

Das hat zur Folge, dass der Elektronenübergang auf dem Umweg über einen Leitungsdraht, der die beiden Metallstäbe miteinander verbindet, erfolgt.

Wenn von der Zn- zur Cu-Elektrode ein Strom fließt, so muss daraus geschlossen werden, dass zwischen den Systemen Zn/Zn^{2+} und Cu/Cu^{2+} eine Spannung, ein Potenzialgefälle besteht.



DANIELL-Element

(D = Diaphragma, V = Voltmeter, e⁻ = Stromrichtung¹)

Diese Spannung U (oder auch elektromotorische Kraft) des Elements kann mit einem in den Verbindungsdraht eingeschalteten Voltmeter gemessen werden. Für das DANIELL-Element beträgt sie 1,1 Volt, wenn die Lösungen von Cu^{2+} und Zn^{2+} je 1-molar sind.

Die Versuchsanordnung kann auch für die Untersuchung von beliebigen anderen Redoxreaktionen verwendet und z. B. mit Cu/Cu^{2+} und Ag/Ag^+ beschickt werden.

Diese Einrichtungen werden als galvanische Elemente bezeichnet (nach LUIGI GALVANI, italienischer Anatom, 1737-1787). Zu jedem galvanischen Element gehört bei Verwendung von 1-molaren Lösungen ein ganz bestimmtes Potenzial E.

Potenzialbildung an den Elektroden

Zum vollständigen Verständnis der Potenziale ist es nötig, genauer auf die Vorgänge einzugehen, die sich an den Elektroden eines galvanischen Elements abspielen. Wie erklärt man sich das Zustandekommen eines Potenzials?

Zwischen einem Metallstab und einer zugehörigen Metallsalzlösung besteht ein Gleichgewicht. Metallatome gehen als Ionen in Lösung. Die dabei freiwerdenden Elektronen verbleiben im Metallstab, der dadurch gegen die Lösung negativ aufgeladen wird. Von dieser negativen Elektrode werden jedoch wieder Metallionen angezogen und entladen:



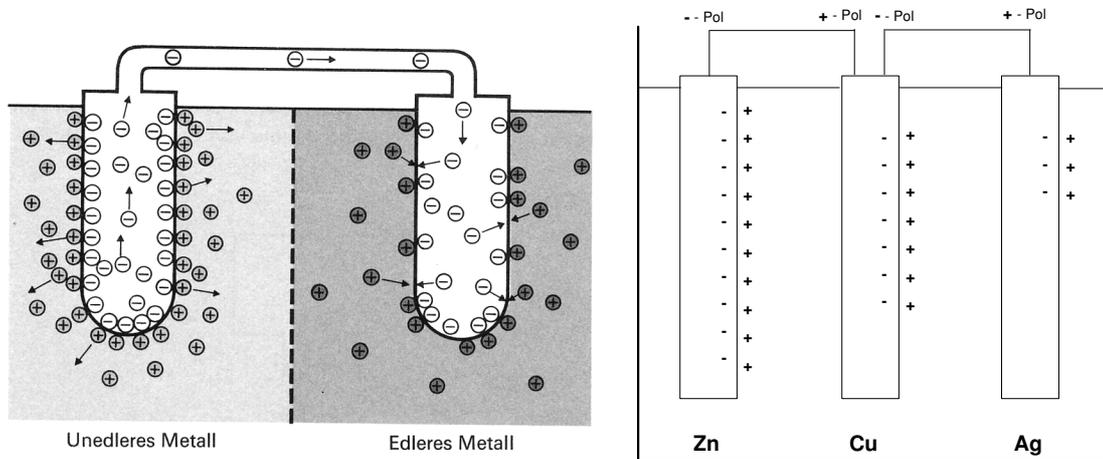
Im Gleichgewichtszustand, wenn die beiden Übergänge pro Zeiteinheit gleich oft auftreten, stellt sich zwischen der Elektrode und der Lösung ein bestimmtes Potenzial ein, dessen Größe und Vorzeichen von den Eigenschaften des betrachteten Metalls abhängen.

¹ Beachte:

Physikalische Stromrichtung = Elektronenwanderung von: \ominus nach \oplus
Technische Stromrichtung von: \oplus nach \ominus

Bei den unedlen Metallen (z. B. Zn) werden leicht Ionen gebildet. Das Gleichgewicht liegt in diesem Fall mehr auf der rechten Seite. Dadurch entsteht in der Elektrode ein Elektronenüberschuss; sie wird gegen die Lösung negativ aufgeladen.

Bei den edlen Metallen (z.B. Cu) hingegen herrscht die Tendenz zur Elektronenaufnahme vor, das Gleichgewicht ist hier mehr auf die linke Seite verschoben.



Zustandekommen der Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen infolge verschiedenen „Elektronendrucks“

Cu kann je nach Reaktionspartner
⊖ -Pol bzw. ⊕ -Pol sein

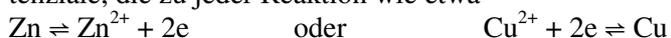
Bei der Kombination zweier Halbzellen aus einem Metall und seinen Ionen lässt sich das Zustandekommen der Potentialdifferenz besonders anschaulich verstehen, wenn man die Vorgänge an den Grenzflächen Metall/Lösung näher betrachtet. Steckt man z. B. ein Zinkblech in eine Zn^{2+} -salzlösung, so können an der Oberfläche einige Ionen das Metall verlassen. Die Elektronen bleiben an der Metalloberfläche zurück und verhindern durch die elektrische Anziehung, dass sich die Metall-Ionen aus der Nachbarschaft der Oberfläche entfernen können, so dass eine **Doppelschicht** aus Ionen und Elektronen entsteht.

Aus einem „edleren“ Kupferblech werden aber weit weniger Ionen aus dem Metall in Lösung übergehen, so dass im Innern des Bleches weniger Elektronen zurückbleiben, d.h. ein geringerer „Elektronendruck“ herrscht. Verbindet man nun das Zinkblech durch einen Draht mit dem Kupferblech, so werden die Elektronen vom Ort höheren „Elektronendruckes“ (Zink) zum Orte niedrigeren „Elektronendruckes“ verschoben, wobei dann am Kupfer die umgekehrte Reaktion ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$) eintritt. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Blechen lässt sich also sehr anschaulich mit der Druckdifferenz zwischen zwei Gasbehältern vergleichen. Starke Reduktionsmittel stehen gewissermaßen unter hohem, Oxidationsmittel („Elektronenfänger“) unter tiefem „Elektronendruck“.

Aus diesen Gründen wird in jedem galvanischen Element das edlere Metall (größere Tendenz zur Elektronenaufnahme) zur positiven, das unedlere Metall (größere Tendenz zur Elektronenabgabe) zur negativen Elektrode.

Messung von Normalpotenzialen

Mit galvanischen Elementen können nur Potentialdifferenzen gemessen werden. Über die Einzelpotenziale, die zu jeder Reaktion wie etwa



gehören, kann jedoch nichts ausgesagt werden. Zudem resultiert aus der großen Zahl von möglichen galvanischen Elementen (jedes Metall kann mit jedem ändern Metall zu einem Element kombiniert werden) eine unübersehbare Menge von Zahlenangaben. Man hat daher ein Bezugssystem geschaffen und willkürlich dem Einzelpotenzial $\text{H}_2/2\text{H}^+$ den Wert 0,000 Volt zugeordnet.

Erstellt man nun eine Versuchsanordnung, bei der auf der einen Seite eine Wasserstoffelektrode eingebaut ist, so können die Einzelpotenziale von sämtlichen Redoxpaaren gegen diese Nullelektrode (=

Bezugselektrode) gemessen werden. Dank der Festlegung des Potentials der Wasserstoffelektrode als 0,000 Volt entspricht die in der Anordnung (s. Abbildung NWE) gemessene Potentialdifferenz dem Einzelpotential des untersuchten Redox-Paars (z.B. von Cu/Cu^{2+}).

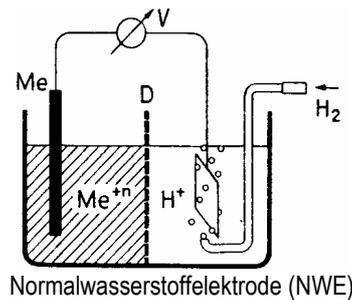
Die praktische Durchführung dieser Messungen ist allerdings nicht einfach. Spezielle Sorgfalt erfordert die Konstruktion der Nullelektrode.

Die in der Abbildung dargestellte Normal-Wasserstoffelektrode besteht aus einem Platinblech, das von einer dünnen Schicht Platinschwamm (feinverteiltes Platin, Oberflächenvergrößerung!) bedeckt ist. Das Platin kann große Mengen Wasserstoffgas absorbieren.

Führt man, wie in der Abbildung angedeutet, H_2 -Gas über die Oberfläche des Platins, so wirkt diese nachher, wie wenn sie aus reinem Wasserstoff bestehen würde. Für die Messungen sind folgende Bedingungen einzuhalten: Der H_2 Druck muss 1 Atmosphäre betragen. In der Lösung, welche die Wasserstoffelektrode umgibt, muss die Konzentration der freien H^+ Ionen genau 1 mol/L sein. Die Versuchstemperatur soll 25 °C betragen. Für diese Normal-Wasserstoffelektrode gilt der Potentialwert 0,000 Volt.

In die zweite Zelle des galvanischen Elements kann nun ein Metall und eine zugehörige Salzlösung gebracht werden (z. B. Cu und CuSO_4). Die Konzentration der Metallionen in der Lösung soll dabei 1-molar sein. Die unter Einhaltung sämtlicher Bedingungen mit dieser Anordnung gemessenen Potentialwerte werden als Normalpotenziale E^0 bezeichnet.

Ordnet man die Metalle nach steigendem Normalpotential, so erhält man die schon erwähnte Spannungsreihe.



Normalpotenziale

Über die Wahl der Vorzeichen für die Potenziale ist bis jetzt noch keine Einigung erzielt worden. Meist werden die Normalpotenziale der unedlen Metalle, die in der Spannungsreihe links vom Wasserstoff stehen, mit einem negativen, diejenigen der edlen Metalle mit einem positiven Vorzeichen versehen. Diese Festlegung entspricht den physikalischen Tatsachen, indem in einem galvanischen Element mit einer Wasserstoffelektrode die unedlen Metalle zur negativen, die edlen Metalle hingegen zum positiven Pol des Elements werden.

Viele Autoren, namentlich amerikanische, verteilen jedoch die Vorzeichen gerade umgekehrt.

In der Tabelle steht links das Redox-Paar mit den Oxidationszahlen in römischen Ziffern, dann folgt die zugehörige Redoxgleichung und in der letzten Kolonne der zugehörige Wert des Normalpotentials E^0 . Alle Reaktionen werden nach Übereinkunft so formuliert, dass links die reduzierte Form, rechts die oxidierte Form und die nötige Anzahl Elektronen steht. Läuft eine Reaktion also von links nach rechts, so handelt es sich um eine Oxidation, im umgekehrten Fall um eine Reduktion.

In der Tabelle erkennt man, von oben nach unten gelesen, die Spannungsreihe wieder, doch ist sie noch um einige Angaben über Nichtmetalle und metallhaltige Anionen erweitert worden. Bei der Auswahl wurden vor allem die analytisch wichtigen Redox-Paare berücksichtigt.

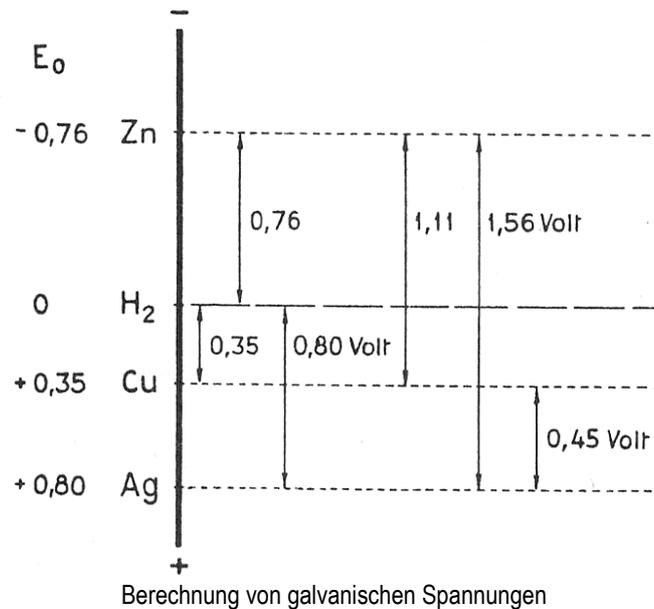
Das Normalpotential ist ein Maß für die Tendenz eines Atoms, unter Elektronenabgabe in Ionen überzugehen. Diese ist bei den unedlen Metallen am größten und entspricht der geringen Ionisierungsspannung dieser Elemente. Je edler jedoch ein Metall ist, umso schwächer wird die Tendenz zur Elektronenabgabe; der Wert des Normalpotentials steigt an. Nachdem nun die E^0 -Werte für alle Redoxpaare

bekannt sind, ist es einfach, die Spannung (elektromotorische Kraft) für beliebige galvanische Elemente anzugeben. Sie setzt sich aus den Einzelpotenzialen zusammen und wird als Differenz $E_1^0 - E_2^0$ gefunden (Spannung = Potenzialgefälle). Die Abbildung zeigt die graphische Lösung dieser Aufgabe.

Für das schon behandelte DANIELL-Element sind die Einzelpotenziale $E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76$ Volt und $E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,35$ Volt. Die Kupferelektrode bildet den \oplus -Pol, die Zinkelektrode den \ominus -Pol.

Um immer eine positive Spannung zu erhalten definieren wir für die Berechnung der Spannung:

$$U = E^0(+)-E^0(-) = 0,35 \text{ V} - (-0,76\text{V}) = 0,35 \text{ V} + 0,76 \text{ V} = 1,1 \text{ V}$$



Normalpotenziale E^0

Redoxpaar	Reaktion	E_0 Volt
Li(O)–Li(I)	$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$	– 3,02
K(O)–K(I)	$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{e}^-$	– 2,92
Ba(O)–Ba(II)	$\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$	– 2,90
Ca(O)–Ca(II)	$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	– 2,87
Na(O)–Na(I)	$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{e}^-$	– 2,71
Mg(O)–Mg(II)	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	– 2,34
Al(O)–Al(III)	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	– 1,67
Zn(O)–Zn(II)	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	– 0,76
Fe(O)–Fe(II)	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	– 0,44
Sn(O)–Sn(II)	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	– 0,136
Pb(O)–Pb(II)	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	– 0,126
Fe(O)–Fe(III)	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	– 0,036
H(O)–H(I)	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,000
Sn(II)–Sn(IV)	$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$	0,15
S(IV)–S(VI)	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,20
Cu(O)–Cu(II)	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,35
O(–I)–O(O)	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,68
Fe(II)–Fe(III)	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	0,77
Ag(O)–Ag(I)	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	0,80
Hg(O)–Hg(II)	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,85
N(III)–N(V)	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,94
N(II)–N(V)	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	0,96
Cl(V)–Cl(VII)	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1,00
Br(–I)–Br(O)	$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	1,07
Cl(–I)–Cl(O)	$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	1,36
Cr(III)–Cr(VI)	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	1,36
Au(O)–Au(III)	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	1,42
Mn(II)–Mn(VII)	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^-$	1,52
O(–II)–O(–I)	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1,77
F(–I)–F(O)	$2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{F}_2 + 2\text{e}^-$	2,85

Galvanische Elemente, z.B. das DANIELL-Element, können als Batterien verwendet werden. Der vom Zn zum Cu fließende Strom kann zur Betreibung eines elektrischen Apparats benutzt werden. Wenn man nachher einen elektrischen Strom in der umgekehrten Richtung durch die Anordnung schickt, so wird die vorher erfolgte stoffliche Änderung in der Batterie rückgängig gemacht, wenn der zugehörige Redox-Vorgang reversibel ist; die Batterie wird wieder aufgeladen:



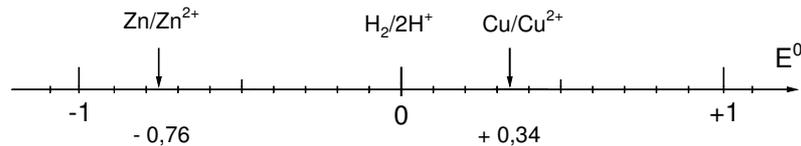
Vorhersage von Redoxreaktionen

Am Beispiel der bekannten Redoxreaktion $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ soll ein Schema entwickelt werden, das auch für komplizierte Redoxreaktionen eine sichere Vorhersage über deren Ablauf ermöglicht.

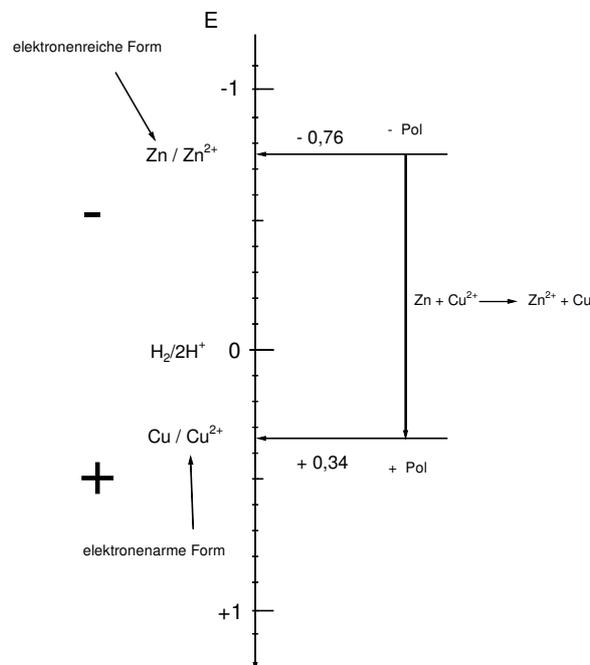
Frage:

In welche Richtung läuft die obige Reaktion unter Standardbedingungen ?

Die bekannte Redoxreihe wird um 90° im Uhrzeigersinn gedreht:



Einzeichnen der Redoxpotentiale (E^0 im Falle von Standardbedingungen, E im Falle von beliebigen Bedingungen) liefert:



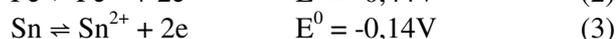
- Strom fließt vom \ominus -Pol zum \oplus -Pol. D.h. vom Zn als elektronenreiche Form zum Cu^{2+} als elektronenarme Form.
- Die Reaktion verläuft von links nach rechts: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
- Die Spannung errechnet sich nach $U = E(+)-E(-)$, $U = 0,34\text{V} - (-0,76\text{V}) = 1,1\text{V}$

Übungsaufgaben:

1. Was geschieht, wenn man Eisen in eine Lösung von Zinnchlorid (SnCl_2) gibt? In welcher Richtung läuft die Reaktion

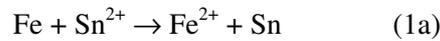


Aus der Tabelle können die zugehörigen Normalpotentiale entnommen werden:



Daraus geht hervor, dass Zinn edler ist als Eisen (höherer E^0 -Wert). Im System mit dem höheren Normalpotential (hier Sn/Sn^{2+}) besteht immer eine Tendenz zur Elektronenaufnahme, die Reaktion (3) wird also von rechts nach links laufen (Reduktionsreaktion). Der Übergang Fe/Fe^{2+} mit dem tieferen E^0 -Wert wird hingegen von links nach rechts laufen, da hier eine Tendenz zur Elektronenabgabe herrscht (Oxidationsreaktion).

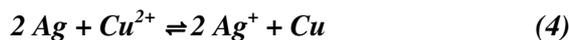
Die auftretende Gesamtreaktion ergibt sich durch Addition der beiden Teilreaktionen (2) und (3):



Es wird also Zinn ausgeschieden, während das Eisen unter Oxidation zu Fe^{2+} -Ionen in Lösung geht. Aus diesem Beispiel geht die allgemeingültige Regel für die Bestimmung des Verlaufs von Redoxreaktionen hervor:

In einem Redoxsystem führt das Redoxpaar mit dem höheren Normalpotential eine Reduktion, dasjenige mit dem tieferen Normalpotential eine Oxidation durch.
Nach beendeter Reaktion liegt somit vom edleren Redox-Paar die reduzierte, vom unedleren die oxidierte Form vor.

2. Was geschieht, wenn man Silber mit Kupfersulfatlösung in Berührung bringt? Die fragliche Reaktion ist



Aus den Normalpotentialen $E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,35 \text{ V}$ und $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,80 \text{ Volt}$ ist ersichtlich, dass Silber edler ist als Kupfer. Daher wird die Reaktion (4) so verlaufen, dass am Ende das Silber als Ag , das Kupfer als Cu^{2+} vorliegt. Das war jedoch schon zu Beginn des hier untersuchten Experiments der Fall; deshalb wird hier keine Reaktion eintreten.

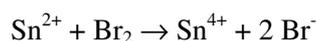
3. Kann man mit elementarem Brom Sn^{2+} zu Sn^{4+} oxidieren?



Aus der Tabelle der Normalpotentiale können die betreuenden Redoxpaare entnommen werden:



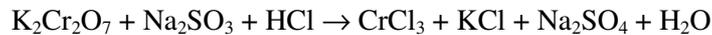
Das Redoxpaar $2\text{Br}^-/\text{Br}_2$ weist das höhere Normalpotential auf und neigt daher zur Elektronenaufnahme. Die zum Übergang von Br_2 in 2Br^- benötigten Elektronen werden dem Sn^{2+} entzogen; die Reaktion (5) läuft von links nach rechts. Die Oxidation von Sn^{2+} zu Sn^{4+} mit Brom ist also möglich. Die zugehörige Reaktionsgleichung erhält man durch Addition der Teilreaktionen (6) und (7):



Bestimmung der Koeffizienten von chemischen Reaktionsgleichungen

Voraussetzung für die Aufstellung einer chemischen Reaktionsgleichung ist, dass sämtliche beteiligten Ausgangsstoffe und Endprodukte bekannt sind.

Weiß man etwa, dass die Umsetzung von Kaliumdichromat mit Natriumsulfit in saurer Lösung nach



vor sich geht, so hat man mit dieser Formulierung zwar das Ergebnis der Reaktion beschrieben, doch handelt es sich dabei noch nicht um eine chemische Gleichung. Es sind jetzt noch die zu den einzelnen Posten gehörenden Koeffizienten zu bestimmen, und zwar so, dass die drei folgenden Bedingungen erfüllt werden:

1. Jede an der Reaktion beteiligte Atomsorte muss auf beiden Seiten der Gleichung gleich oft vertreten sein.
2. Die beiden Seiten der Gleichung müssen in der Summe der elektrischen Ladungen übereinstimmen.
3. Die beiden Seiten der Gleichung müssen in der Summe der Oxidationszahlen übereinstimmen.

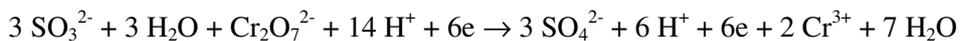
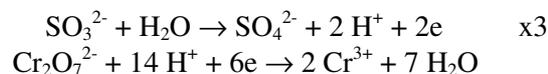
Treten in der Reaktionsgleichung nur elektrisch neutrale Moleküle auf, so sind die Bedingungen 2) und 3) immer erfüllt.

Wie das hier angeführte Beispiel zeigt, kann die Bestimmung der Koeffizienten durch „Probieren“ und Kombinieren recht langwierig sein. Viel rascher und sicherer kommt man zum Ziel, wenn man zur Lösung der Aufgabe ein Redoxsystem verwenden kann.

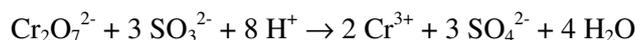
Dazu ist es nötig, zunächst die Oxidationszahlen von sämtlichen an der Reaktion beteiligten Elementen zu bestimmen, um festzustellen, ob und welche Elemente während der Umsetzung ihre Oxidationszahl verändern:



Daraus ist ersichtlich, dass Cr^{+6} zu Cr^{+3} reduziert und S^{+4} zu S^{+6} oxidiert wird. Die Aufstellung des zugehörigen Redoxsystems erfolgt am besten so, dass zuerst die Oxidationsreaktion und darunter die Reduktionsreaktion formuliert wird:



oder geordnet und zusammengefasst:



Aus dieser Gesamtgleichung folgt sofort

$x = 1$, $t = 2$, $y = v = 3$, $z = 8$, $w = 4$ und schließlich $u = 2$, da auf der linken Seite 2 K vorliegen. Die vollständige Reaktionsgleichung lautet somit:



Übungsaufgaben

1. Bestimme die Oxydationszahlen der Elemente in den folgenden Verbindungen:

- | | | | |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| a) Na_2SO_3 | b) NH_3 | c) K_2CrO_4 | d) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ |
| e) NaClO_4 | f) N_2O | g) HNO_3 | h) S_8 |
| i) FeF_3 | k) KOH | l) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ | m) KMnO_4 |

Antworten: a) Na_2SO_3 , b) NH_3 , c) K_2CrO_4 , d) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, e) NaClO_4 , f) N_2O ,
g) HNO_3 , h) S_8 (elementar), i) FeF_3 , k) KOH , l) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, m) KMnO_4 .

2. Berechne die elektromotorische Kraft (Spannung) für die folgenden galvanischen Elemente:

- | | |
|--|--|
| a) $\text{Zn}/\text{Zn}^{++} - \text{Pb}/\text{Pb}^{++}$ | b) $\text{Fe}/\text{Fe}^{++} - \text{Sn}/\text{Sn}^{++}$ |
| c) $\text{Cu}/\text{Cu}^{++} - \text{Ag}/\text{Ag}^+$ | d) $\text{Zn}/\text{Zn}^{++} - \text{Hg}/\text{Hg}^{++}$ |

Antworten: a) 0,634 V, b) 0,304 V, c) 0,455 V, d) 1,61 V.

3. Was geschieht, wenn man die folgenden Reagenzien zusammenbringt:

- | | |
|-----------|---|
| a) Zink | und eine Lösung von Bleinitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ |
| b) Kupfer | „ „ „ „ Zinnchlorid SnCl_2 |
| c) Eisen | „ „ „ „ Kupfersulfat CuSO_4 |
| d) Zink | „ „ „ „ Quecksilberchlorid HgCl_2 |
| e) Silber | „ „ „ „ Eisen(II)-sulfat FeSO_4 |

Begründe die Antworten mit Hilfe der Redoxgleichungen und der E_0 -Werte.

Antworten: a) $\text{Zn} + \text{Pb}^{++} \rightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Pb}$, b) nichts, c) $\text{Fe} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{++} + \text{Cu}$,
d) $\text{Zn} + \text{Hg}^{++} \rightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Hg}$, e) nichts.

4. Welche der folgenden Metalle lösen sich in Salzsäure, welche in Salpetersäure? Begründung!

Na Ag Ca Fe Au Hg Zn Pb

Antwort: Na, Ca, Fe, Zn und Pb lösen sich in HCl und HNO_3 unter H_2 -Entwicklung (negativer E_0 -Wert). Ag und Hg lösen sich dank der oxydierenden Wirkung des Nitrations in HNO_3 , da ihre Normalpotentiale zwischen 0 und 0,96 Volt (= E_0 von NO_3^-/NO) liegen. Nur Gold ($E_0 = 1,42$ Volt) ist in beiden Säuren unlöslich.

5. Für die folgenden Reaktionsgleichungen sind mit Hilfe eines Redoxsystems die Koeffizienten zu bestimmen:

- a) $x \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + y \text{KI} + z \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow t \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + u \text{I}_2 + v \text{K}_2\text{SO}_4 + w \text{H}_2\text{O}$.
- b) $m \text{KMnO}_4 + n \text{HNO}_2 + o \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow p \text{MnSO}_4 + q \text{K}_2\text{SO}_4 + r \text{HNO}_3 + s \text{H}_2\text{O}$.
- c) $k \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow l \text{NH}_3 + m \text{N}_2\text{O} + n \text{H}_2\text{O}$.
- d) $q \text{FeO} + r \text{Al} \rightarrow s \text{Fe} + t \text{Al}_2\text{O}_3$.
- e) $x \text{KIO}_3 \rightarrow y \text{KI} + z \text{O}_2$.
- f) $q \text{I}_2 + r \text{HOCl} + s \text{H}_2\text{O} \rightarrow t \text{HIO}_3 + u \text{HCl}$.
- g) $m \text{FeCl}_3 + n \text{H}_2\text{SO}_3 + o \text{H}_2\text{O} \rightarrow p \text{FeCl}_2 + q \text{H}_2\text{SO}_4 + r \text{HCl}$.
- h) $t \text{SnCl}_2 + u \text{HgCl}_2 \rightarrow v \text{SnCl}_4 + w \text{Hg}$.
- i) $x \text{KClO}_3 \rightarrow y \text{KClO}_4 + z \text{KCl}$.

Antworten: a) $x = t = 1, y = 6, z = w = 7, u = 3, v = 4$.

b) $m = p = 2, n = r = 5, o = s = 3, q = 1$.

c) $k = 4, l = 2, m = 1, n = 3$.

Auf die Angabe aller Lösungen kann hier verzichtet werden, da man sich durch Abzählen leicht selbst davon überzeugen kann, ob die Aufgabe richtig gelöst ist. In diesem Fall muß jede Atomsorte auf beiden Seiten der Gleichung gleich oft vertreten sein.