

Anorganische Experimentalchemie

10. Übung:

Redox und Elektrochemie I

1. Bestimmen sie die Oxidationsstufen der Atome in:

a. Sauerstoff, Hydrogenchlorid, Kaliumpermanganat, Salpetersäure, Eisen(III)sulfat, Wasserstoffperoxid, Ammoniak

b. MnO_3F , VOF_3 , CrO_2F_2 , VOF_4^- , $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$, $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$, ReOCl_5^{2-} , $\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}^{4-}$, $\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}^{4-}$

c. N_2H_4 , NaNH_2 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, BeH_2 , S_8 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CCl_4 , Al_2O_3 , CaC_2 , N_2O_5 , H_3PO_4 , N_2O

Lösung: Ox Zahlen eigentlich in römischen Ziffern

0 +1 -1 +1 +7 -2 + 1 +5 -2 +3 +6 -2 +1 -1 -3 +1
a) O_2 , HCl , KMnO_4^- , HNO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2O_2 , NH_3

+7 -2 -1 +5 -2 -1 +6 -2 -1 +5 -2 -1 +4 -2 -1 +5 -1 +5 -2 -1 +3 -1 +4 -1 -2
b. MnO_3F , VOF_3 , CrO_2F_2 , VOF_4^- , $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$, $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$, ReOCl_5^{2-} , $\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}^{4-}$, $\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}^{4-}$

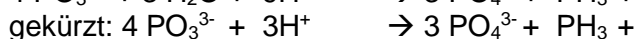
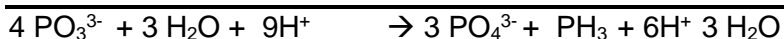
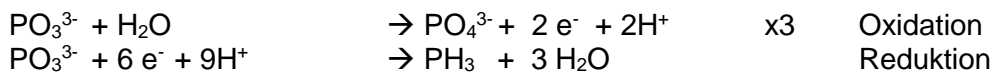
-2 +1 +1 -3 +1 +1 -1 0 +2 -2 +2 -1 0 -3 +1 -1 +1 -2 +1 +4 -1 +3 -2 2+ -1 +5 -2 +1 +5 +1 -2
c. N_2H_4 , NaNH_2 , NaH , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, BeH_2 , S_8 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CCl_4 , Al_2O_3 , CaC_2 , N_2O_5 , H_3PO_4 , N_2O

2. Phosphorige Säure zerfällt zu Phosphorsäure und Phosphan.

a) Um was für eine spezielle Redoxreaktion handelt es sich?

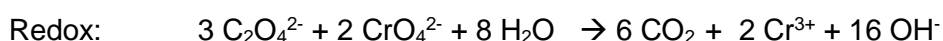
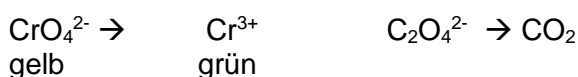
b) Stellen sie die vollständige Redoxgleichung mithilfe beider Teilgleichungen auf. Kennzeichnen Sie die Oxidation und Reduktion

Lösung: Disproportionierung



3. Natriumchromat wird in Wasser gelöst und die Lösung färbt sich gelb. Bei Zugabe von Calciumoxalat (Calciumsalz der Oxalsäure) färbt sich die Lösung langsam grün und es entsteht ein Gas, welches Barytwasser trübt. Stellen sie die vollständige Redoxgleichung mithilfe beider Teilgleichungen auf.

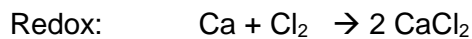
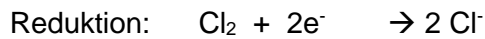
Lösung:



4. Stellen Sie für die folgenden Reaktionen die Redox-Teilgleichungen sowie die Gesamtgleichung auf und bestimmen Sie die Oxidationszahlen von allen Atomen.

a. Calcium reagiert mit Chlor im sauren Milieu zu Calciumchlorid.

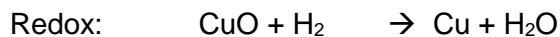
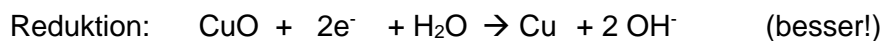
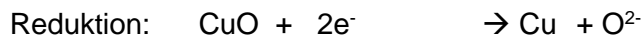
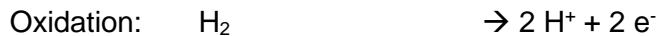
Lösung:



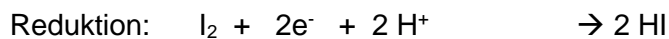
b. Zink wird in Salzsäure aufgelöst. Dabei entstehen Zinkchlorid und Wasserstoff. Die Reaktion findet im sauren Milieu statt.



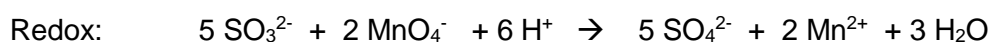
c. Kupferoxid und Wasserstoff reagieren im alkalischen Milieu zu Kupfer und Wasser.



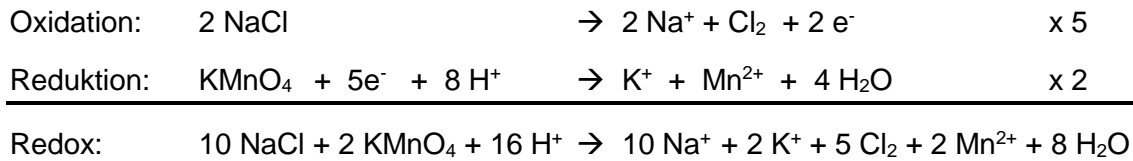
d. Schweflige Säure und Iod reagieren im sauren Milieu zu Schwefelsäure und Iodwasserstoff.



e. Kaliumpermanganat reagiert in saurer Lösung mit Natriumsulfit zu Mangan(II)-Ionen und Sulfationen.



f. Natriumchlorid reagiert mit Kaliumpermanganatlösung im sauren Milieu zu Chlor und Mangan(II)-Ionen.



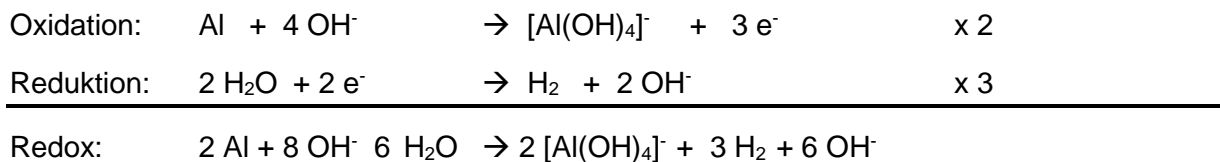
g. Iodlösung wird mit Schwefliger Säure versetzt, es entstehen Iodionen und Sulfationen.

siehe d

h. Eine Lösung mit Eisen(II)-Ionen und Nitrationen reagiert im basischen Milieu zu Eisen(III)-Ionen und Ammoniak.



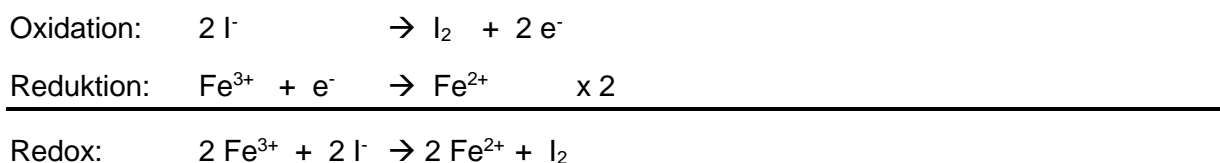
i. Aluminium reagiert mit Wasser im basischen Milieu zu Tetrahydroxyaluminat $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ und Wasserstoff.



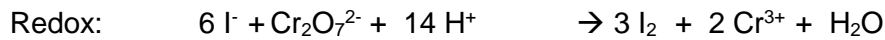
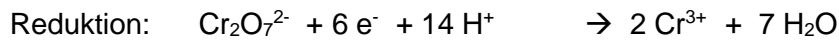
j. Eisen(III)-hydroxidlösung reagiert mit Hypochloritionen (OCl^-) zu FeO_4^{2-} -Ionen und Chloridionen.



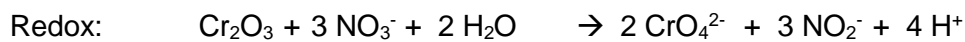
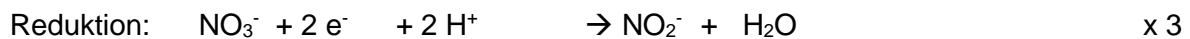
k. Eisen(III)-Ionen reagieren mit Iodid-Ionen zu Eisen(II)-Ionen und Iod.



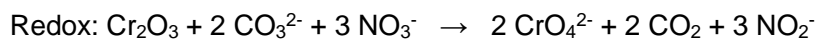
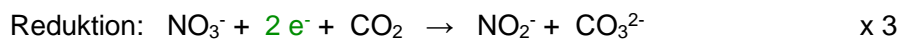
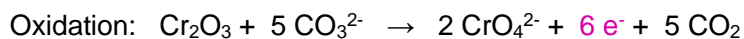
**I. Dichromat-Ionen reagieren mit Iodid-Ionen zu Iod und Chrom(III)-Ionen.
Die Reaktion findet im sauren pH-Wert-Bereich statt.**



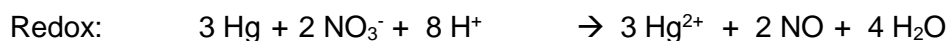
m. Chrom(III)-Oxid reagiert mit Nitrat-Ionen zu Chromat-Ionen und Nitrit-Ionen. Dabei werden H⁺-Ionen frei.



**Reaktion läuft in Wasser nicht ab, daher
besser in Schmelze mit CO₃²⁻ und CO₂ ausgleichen**



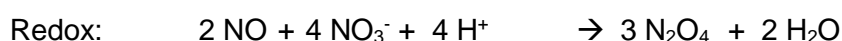
**n. Quecksilber reagiert mit Salpetersäure zu Quecksilber(II)-Ionen
und Stickstoffmonoxid.**



o. Iod und Chlor reagieren zu Iodat-Ionen und Chlorid-Ionen.



**p. Stickstoffmonoxid und Salpetersäure reagieren zu Distickstofftetroxid
und Wasser.**

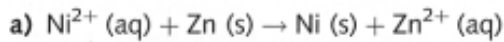


5. Stellen Sie die Gleichungen für die Elektrodenreaktionen folgender galvanischer Zellen auf und berechnen Sie die Zellspannung unter Standardbedingungen.

a) Ni/Ni²⁺ // Zn²⁺/Zn

b) Cu/Cu²⁺ // Ag⁺/Ag

c) Mg/Mg²⁺ // 2 Cl⁻/Cl₂



$$U_{\text{H}}^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$$

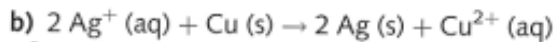
$$U_{\text{H}}^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

$$U = U_{\text{H}}^0 (\text{Akzeptor}) - U_{\text{H}}^0 (\text{Donator})$$

$$U = -0,23 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 0,53 \text{ V}$$

positiveres Potential ⇒ Akzeptorhalbzelle

negativeres Potential ⇒ Donatorhalbzelle



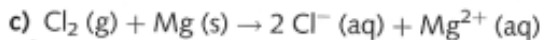
$$U_{\text{H}}^0 (\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

$$U_{\text{H}}^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,35 \text{ V}$$

$$U = 0,8 \text{ V} - 0,35 \text{ V} = 0,45 \text{ V}$$

positiveres Potential ⇒ Akzeptorhalbzelle

negativeres Potential ⇒ Donatorhalbzelle



$$U_{\text{H}}^0 (\text{Cl}_2/2 \text{Cl}^{-}) = 1,36 \text{ V}$$

$$U_{\text{H}}^0 (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ V}$$

$$U = 1,36 \text{ V} - (-2,36 \text{ V}) = 3,72 \text{ V}$$

positiveres Potential ⇒ Akzeptorhalbzelle

negativeres Potential ⇒ Donatorhalbzelle

Die Potentiale der drei Zellen betragen unter Standardbedingungen 0,53 V; 0,45 V und 3,72 V.

6. Konservendosen bestehen aus "Weißblech". Dieses wird hergestellt, indem man Eisenblech elektrolytisch verzinkt. Welche Art von Korrosion läuft ab, wenn der Überzug aus Zinn zerstört wird?

Lösung:

Bei Anwesenheit eines Elektrolyten beginnt sich das Eisen des Weißblechs aufzulösen. An der Berührungsstelle zwischen Eisen und Zinn entsteht ein **Lokalelement**. Eisen als Element mit dem kleineren Standard-Elektrodenpotential geht unter Abgabe von Elektronen in Lösung, das edlere Zinn wird nicht oxidiert.

7. Ein saures Abwasser mit dem pH-Wert 1 enthält Blei(II)-Ionen, die bei diesem pH-Wert nicht elektrolytisch abgeschieden werden können. Berechnen Sie, ab welchem pH-Wert Blei(II)-Ionen unter Standardbedingungen abgeschieden werden können. Überspannungseffekte sollen nicht berücksichtigt werden.

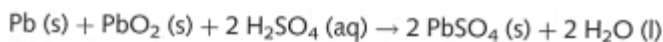
Die Abscheidung von Wasserstoff ist möglich, sobald die Potentialdifferenz positiv ist, sobald also das Akzeptorpotential (H⁺/H₂-Halbzelle) größer ist als das Donatorpotential (Pb²⁺/Pb-Halbzelle):

$$\begin{aligned}
 U_H (\text{Akzeptor}) &> U_H (\text{Donator}) \\
 U_H^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,059 \text{ V} \cdot \lg c (\text{H}^+) &> U_H^0 (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) \\
 0 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg c (\text{H}^+) &> -0,13 \text{ V} \\
 \lg c (\text{H}^+) &> -2,203 \\
 \text{pH} &< 2,2
 \end{aligned}$$

Blei-Ionen können unter Standardbedingungen nur bei pH-Werten >2,2 abgeschieden werden.

8. In einem PKW wird 30 Minuten lang eine Warnblinkanlage mit einer Leistungsaufnahme von 90 Watt durch die Autobatterie (Bleiakku; U = 12 V) betrieben. Berechnen Sie die Masse an gebildetem Blei(II)-sulfat, wenn beim Betrieb 6 % Leistungsverluste auftreten.

Lösung:



Zur Lösung verwendet man das FARADAY-Gesetz:

$$P = U \cdot I$$

für einen Wirkungsgrad von 94 %:

$$I = \frac{P}{U} = \frac{90 \text{ W}}{12 \text{ V}} = \frac{90 \text{ V} \cdot \text{A}}{12 \text{ V}} = 7,5 \text{ A}$$

für einen Wirkungsgrad von 100 %:

$$I = 7,98 \text{ A}$$

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot z} = \frac{7,98 \text{ A} \cdot 1800 \text{ s} \cdot 303,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{9,64 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2} = 22,6 \text{ g}$$

Da laut Gleichung zwei Mol Blei(II)-sulfat gebildet werden, muss der Wert verdoppelt werden. Es werden unter den gegebenen Bedingungen demzufolge 45,2 g Blei(II)-sulfat gebildet.

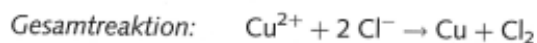
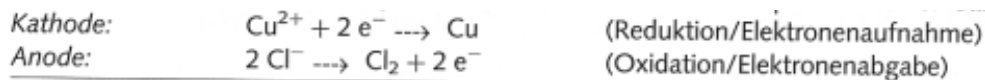
9. a) Beschreiben Sie die Vorgänge bei der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung an Graphitelektroden durch Teilgleichungen.

b) Entfernt man nach einiger Zeit die Spannungsquelle und ersetzt sie durch ein Spannungsmessgerät, so kann man eine Spannung ablesen. Erklären Sie diese Beobachtung.

c) Warum ist dieser Effekt bei der Elektrolyse einer Kupfer(II)-sulfat-Lösung nicht zu beobachten?

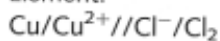
Lösung:

a) Kupfer(II)-chlorid-Lösung wird zersetzt zu elementarem Kupfer und Chlor-Gas:



Die Wasserzersetzung tritt nicht auf.

b) Während der Elektrolyse scheiden sich an den Graphit-Elektroden Chlor und Kupfer ab, die die Elektrodenoberflächen verändern. Es entstehen somit die Bedingungen für folgendes galvanisches Element:



Die Spannung ist niedriger als die theoretisch berechnete und fällt schnell ab.

c) Bei einer Kupfer(II)-sulfat-Lösung wird an der Anode das Wasser zersetzt, weil Sulfat-Ionen ein zu hohes Potential haben. Die Anode wird dabei mit Sauerstoff besetzt. Es müssten in der Lösung Oxid-Ionen vorhanden sein, um die Bedingung für eine Halbzelle zu erfüllen.

Anhang

Tabelle: Elektrochemische Spannungsreihe

Reduzierte Form	⇌	Oxidierter Form	+ z e ⁻	E ⁰ in V
Li	⇌	Li ⁺	+ 1 e ⁻	-3,04
K	⇌	K ⁺	+ 1 e ⁻	-2,92
Ca	⇌	Ca ²⁺	+ 2 e ⁻	-2,87
Na	⇌	Na ⁺	+ 1 e ⁻	-2,71
Al	⇌	Al ³⁺	+ 3 e ⁻	-1,68
Mn	⇌	Mn ²⁺	+ 2 e ⁻	-1,19
Zn	⇌	Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	-0,76
S ²⁻	⇌	S	+ 2 e ⁻	-0,48
Fe	⇌	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	-0,41
Cd	⇌	Cd ²⁺	+ 2 e ⁻	-0,40
Sn	⇌	Sn ²⁺	+ 2 e ⁻	-0,14
Pb	⇌	Pb ²⁺	+ 2 e ⁻	-0,13
<hr/>				
H ₂ + H ₂ O	⇌	2 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	0
Sn ²⁺	⇌	Sn ⁴⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,15
Cu	⇌	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,34
2 I ⁻	⇌	2 I ₂	+ 2 e ⁻	+ 0,54
Fe ²⁺	⇌	Fe ³⁺	+ 1 e ⁻	+ 0,77
Ag	⇌	Ag ⁺	+ 1 e ⁻	+ 0,80
NO + 6 H ₂ O	⇌	NO ₃ ⁻ + 4 H ₃ O ⁺	+ 3 e ⁻	+ 0,96
2 Br ⁻	⇌	Br ₂	+ 2 e ⁻	+ 1,07
6 H ₂ O	⇌	O ₂ + 4 H ₃ O ⁺	+ 4 e ⁻	+ 1,23
2 Cr ³⁺ + 21 H ₂ O	⇌	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ₃ O ⁺	+ 6 e ⁻	+ 1,33
2 Cl ⁻	⇌	Cl ₂	+ 2 e ⁻	+ 1,36
Pb ²⁺ + 6 H ₂ O	⇌	PbO ₂ + 4 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	+ 1,46
Au	⇌	Au ³⁺	+ 3 e ⁻	+ 1,50
Mn ²⁺ + 12 H ₂ O	⇌	MnO ₄ ⁻ + 8 H ₃ O ⁺	+ 5 e ⁻	+ 1,51
2 F ⁻	⇌	F ₂	+ 2 e ⁻	+ 2,87

