



6. Woche

Redoxreaktionen

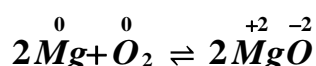
Inhaltsverzeichnis	Seite
6.1. Beispiele für Redoxreaktionen	2
6.2. Korrosion	6
6.3. Wasserstoffperoxid	9
6.4. Oxidation von rotem Phosphor	13
6.5. Der brummende Gummibär	15
6.6. Metallgewinnung I	17
6.7. Metallgewinnung II	19
6.8. Komplexbildung und Reduktion	21



6.1. Beispiele für Redoxreaktionen

Theorie

Die nunmehr gültige Definition einer Redoxreaktion ist, dass es sich um eine Reaktion handelt, bei der die Oxidationszahlen der Atome verändert werden. Eine **Oxidation** ist dabei eine **Elektronenabgabe** (die Oxidationszahl steigt), eine **Reduktion** eine **Elektronenaufnahme** (die OZ sinkt). Ein Beispiel für eine Redoxreaktion ist die Reaktion von Magnesium mit Sauerstoff:



Jede Redoxreaktion lässt sich in 2 Halbreaktionen zerlegen, in eine Oxidation und in eine Reduktion (daher auch der Name). Die Halbreaktionen treten niemals alleine auf. Mit jeder Oxidation ist eine Reduktion verbunden. Für unser Beispiel sind die Halbreaktionen:



Oxidationszahlen (kurz **OZ**) stellen eine nützliche Methode dar, um Redoxreaktionen zu beschreiben. Dabei werden den Atomen „Ladungen“ zugeschrieben, auch wenn es sich nicht um ionische Verbindungen handelt. Diese Ladungen sind rein formal zu betrachten und haben keine physikalische Bedeutung. Deshalb werden sie auch durch die Schreibweise (z.B. +2 statt 2+) von den echten Ionenladungen unterschieden. Die Oxidationszahlen werden nach bestimmten Regeln vergeben, wobei in kovalenten Verbindungen bindende Elektronenpaare dem elektronegativeren Element zugeteilt werden. Bei homöopolaren Verbindungen erfolgt eine gleiche Aufteilung der bindenden Elektronen. Bei Ionen entspricht die Ionenladung der Oxidationszahl. Es gibt noch weitere Regeln, die aber nur für spezielle Fälle erforderlich sind und nichts an den Grundprinzipien ändern.

Gleiche Atome können somit verschiedene Oxidationszahlen haben, z.B. hat Sauerstoff meistens OZ = -2. Es gibt aber auch OZ = -1 bei Peroxiden und OZ = 0 bei elementarem Sauerstoff. Sauerstoff kann aber auch positive Oxidationszahlen haben (Oxofluoride).

Daraus lässt sich nun einfach ableiten, dass Verbindungen mit Atomen mittlerer OZ sowohl oxidiert als auch reduziert werden können, z.B. H₂O₂, MnO₂, SnO, PbO und viele andere. Was nun geschieht, kommt auf den Reaktionspartner an. Somit sind die Begriffe Oxidationsmittel und Reduktionsmittel auch relativ zu sehen. Derselbe Stoff kann je nach Reaktionspartner dies oder jenes sein. Man beachte die Analogie zum Säure-Basen-Begriff, beide Phänomene sind letztlich Ausdruck des in der Chemie allgemein wichtigen „Donor-Akzeptor-Prinzips“.

Der Ablauf von Redoxreaktionen mit unterschiedlichen Reaktionspartnern lässt sich aus den Normalstandardpotentialen (EMK bei Standard-p,T,c gegen Normalwasserstoffelektrode) der Halbreaktionen ableiten. Diese sind unter anderem oft stark vom pH-Wert abhängig. Die Nernst'sche Gleichung gestattet die Umrechnung von Normalstandardpotentialen auf



Realbedingungen. Die Gleichgewichtskonstante und andere thermodynamische Größen lassen sich aus der Messung der EMK von Redoxreaktionen ermitteln.

Didaktische Hinweise

Die unten angeführten Versuche stellen einen Vorschlag zum Einstieg in die Thematik dar. Im Prinzip können beliebige Redoxreaktionen ausgewählt werden, die zeigen, dass weder eine Reaktion mit Sauerstoff noch ein Elektronentransfer notwendige Bedingungen für eine Redoxreaktion sind. Bei der Entstehung der kovalenten Verbindung HCl aus den Elementen ist z.B. beides nicht der Fall, dennoch handelt es sich um eine Redoxreaktion. Dies führt zwangsläufig zu den Oxidationszahlen als Kriterium, die dann als notwendiges Hilfsmittel und nicht als langweiliges Konstrukt erkannt werden können. Klar zu erkennen muss ferner sein, dass es keine Oxidation ohne Reduktion und umgekehrt gibt. Im Sprachgebrauch von Chemikern wird vielfach nur von Oxidation und Reduktion gesprochen, weil das Interesse lediglich der jeweiligen Halbreaktion gilt. Für Laien entsteht dadurch aber leicht der Eindruck, dass es dreierlei, Oxidation, Reduktion und Redoxreaktionen gibt.

Augenmerk ist darauf zu legen, dass es zwar klassische Oxidations- und Reduktionsmittel gibt, deren Neigung reduziert bzw. oxidiert zu werden recht groß ist, diese Begriffe aber trotzdem relativ sind. Chlor ist ein kräftiges Oxidationsmittel, weil es sehr leicht zu Chlorid reduziert werden kann. Trotzdem kann man aber mit Kaliumpermanganat und HCl Chlorgas erzeugen, wobei Chlorid oxidiert wird.

Heftige Reaktionen sind zu erwarten, wenn kräftige Oxidationsmitteln mit starken Reduktionsmitteln reagieren. Dies wird beispielsweise in Sprengstoffen genutzt.

Geräte

- Reagenzgläser
- Tiegelzange
- Brenner
- Spritzen zur Gasentwicklung
- Wanne
- Uhrglas

Chemikalien

- Magnesium
- Natrium
- Zink
- Salzsäure
- Kupfersulfat CuSO_4
- Kaliumiodid KI
- Kaliumpermanganat KMnO_4
- Phenolphthaleinlösung
- Brennstoffe (z.B. Erdgas, Ethanol, Kohle, Papier, etc.)



Versuchsablauf

Brennstoffe

Verbrennung ist kein streng definierter Begriff - es handelt sich jedenfalls um eine Redoxreaktion. Alle Stoffe, die nach Zufuhr der nötigen Aktivierungsenergie (Entzündung) an Luft unter Flammenerscheinung und Abgabe von Wärme oxidiert werden, kann man als klassische Brennstoffe bezeichnen. Man spricht aber auch von kalter Verbrennung oder stiller Oxidation im Falle von Korrosion oder von Brennstoffzellen bei speziellen galvanischen Zellen (siehe 7. Woche).

Die Verbrennung von Erdgas im Brenner, von Ethanol im Uhrglas, von Papier, Holz oder Kohle wird gezeigt und vergleichend diskutiert. Was bleibt zurück? Was entsteht? Wie verändert sich die Masse?

Verbrennen von Magnesium

Versuchsablauf siehe Kapitel 1.1.!

Magnesium verbrennt - es entsteht eine weiße Substanz - die Masse steigt. Nach entsprechender Aktivierung verbrennen auch Metalle. Dies erstaunt viele Menschen, da sie Metalle als nicht brennbar einstufen (Brandkatastrophe Kaprun).

Natrium in Wasser

Versuchsablauf siehe Kapitel 3.3.!

Die Reduktionswirkung von Natrium ist so stark, dass H_2O gespalten und die Wasserstoffatome reduziert werden.

Zink in CuSO_4 -Lösung

Versuchsablauf siehe Kapitel 7.1.!

Hier findet eine Redoxreaktion ohne Beteiligung von Sauerstoff, jedoch mit echtem Elektronentransfer statt.

Entsorgung



- Magnesium – getrennt von anderen Gefahrenstoffen in eigenem Behältnis entsorgen
- Natrium – nach Umsetzung in Ethanol in den Abfluss, mit Wasser nachspülen
- Salzsäure – mit viel Wasser in den Abfluss
- Kupfersulfat – anorganische Abfälle mit Schwermetallen
- Kaliumpermanganat – anorganische Abfälle mit Schwermetallen
- Phenolphthaleinlösung – flüssige organische Abfälle, halogenfrei

Sicherheitshinweise

Magnesium





Natrium			
Salzsäure			
Kupfer(II)-sulfat			
Kaliumpermanganat			
Phenolphthaleinlösung			



6.2. Korrosion

Theorie

Eine von der Oberfläche ausgehende, teilweise oder völlige Zerstörung eines Werkstoffes durch chemische oder elektrochemische Reaktionen nennt man Korrosion (lat. „corrodere“ = zernagen). Das bekannteste Beispiel dafür ist wohl das Rosten von Eisen:



Das basische Eisenoxid FeO(OH) ist Hauptbestandteil von frischem Rost, später erfolgt teilweise Umsatz zu Fe₃O₄. Primär entsteht beim Rosten Fe(OH)₂, welches sich an Luft aber rasch zu FeO(OH) umsetzt. Tatsache ist, dass zum Rosten Wasser und Sauerstoff nötig sind. Eisen rostet nicht an trockener Luft bzw. in sauerstofffreiem Wasser. Zum Schutz vor Rost werden Legierungszusätze (rostfreie Chromstähle), verschiedene metallische (Zn, Sn, etc.) und nichtmetallische (Fett, Phosphatieren, Lack) Überzüge sowie Opferanoden angewendet.

Didaktische Hinweise

Sowohl die Verbrennung als auch das Rosten sind sehr häufig zu beobachtende Vorgänge. Das hinter den phänomenologisch so unterschiedlichen Erscheinungen recht ähnliche chemische Reaktionen, nämlich Redoxreaktionen mit Sauerstoff, stecken, muss klar werden. Aus dem hier beschriebenen Versuch lassen sich die zur Korrosion notwendigen und förderlichen Voraussetzungen ableiten.

Geräte

- 5 Reagenzgläser
- 5 durchbohrte Gummistopfen mit dazu passendem Glasrohr (2-3 mm Durchmesser, 10-15 cm lang, alle möglichst gleich lang)
- 1 kleine Wanne

Chemikalien

- Stahlwolle
- Speiseöl
- Kochsalz
- Aceton (oder Alkohol)
- Kupfersulfat
- Stickstoff aus der Stahlflasche - falls vorhanden
- Methylenblau oder Lebensmittelfarbe
- Wasser aus der Spritzflasche

Versuchsablauf

Aus der Stahlwolle werden fünf fingerdicke, etwa 5 cm lange Stücke ausgeschnitten. Je ein Stück davon wird wie folgt behandelt

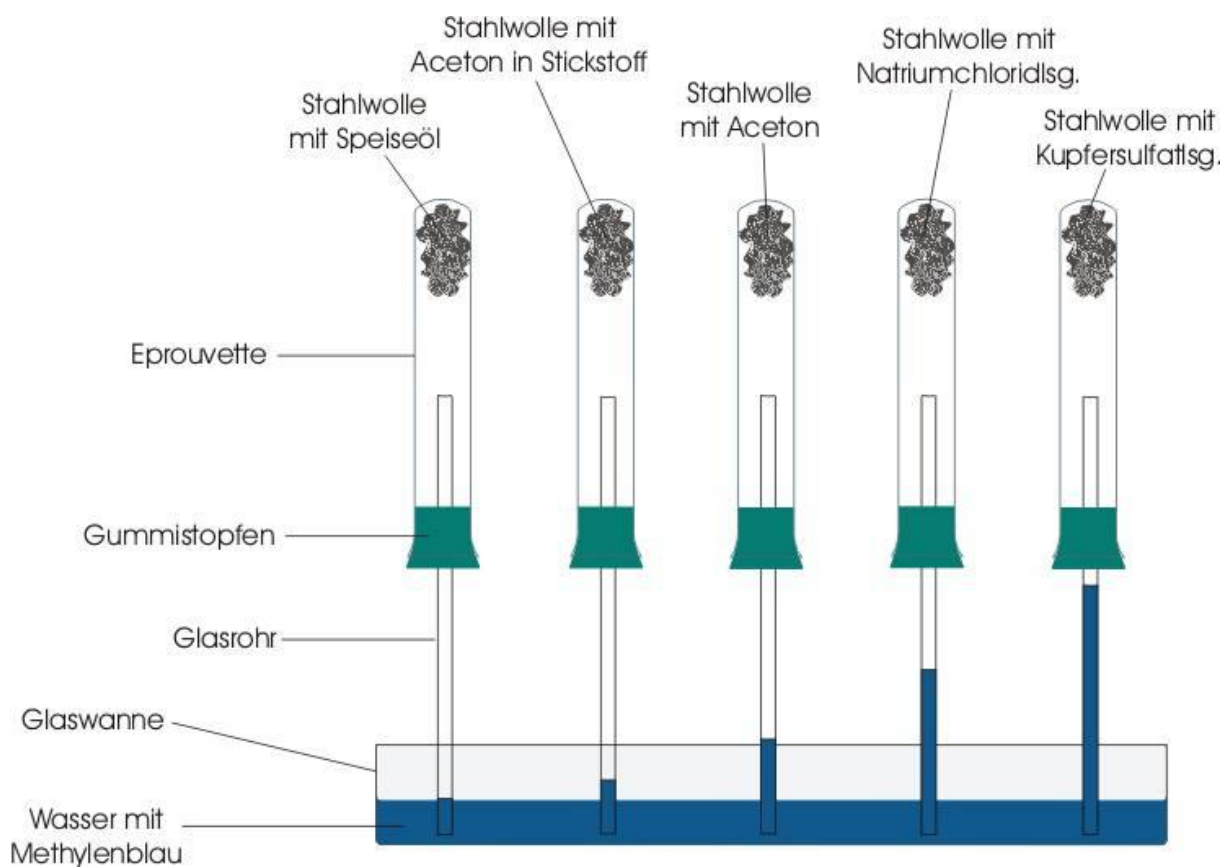
1. in Speiseöl legen, abtropfen lassen
2. in Aceton oder Alkohol legen, abtropfen lassen, mit Wasser befeuchten
3. in Aceton oder Alkohol legen, abtropfen lassen, mit Wasser befeuchten



4. in konz. Kochsalzlösung tauchen, abtropfen lassen, nicht abspülen
5. in konz. Kupfersulfatlösung tauchen, abtropfen lassen, nicht abspülen

Die Stahlwollstücke werden je in ein Reagenzglas bis fast zum Boden gestopft und die Reagenzgläser beschriftet. Das Reagenzglas mit Stahlwollstück Nr. 2 (Aceton oder Alkohol) wird mit Stickstoff gespült und befüllt.

Die Reagenzgläser werden mit den Gummistopfen inklusive Glasrohr verschlossen und in einer Kunststoffhalterung befestigt. So können sie gleichzeitig mit dem Glasrohr nach unten in die fingerhoch mit Wasser und Farbe gefüllte Wanne gestellt werden.



Versuchsaufbau Korrosion von Stahlwolle

Entsorgung

- Aceton – Gefäß für flüssige organische Abfälle halogenfrei
- Kupfersulfatlösung – Gefäß für anorganische Abfälle mit Schwermetallen



Sicherheitshinweise

Aceton



Kupfer(II)-sulfat



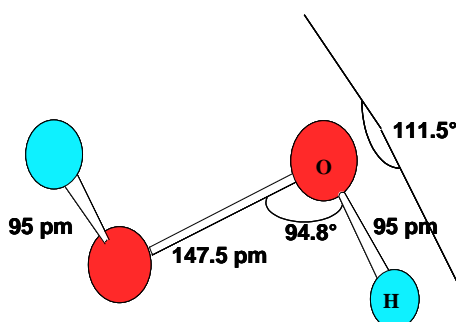


6.3. Wasserstoffperoxid

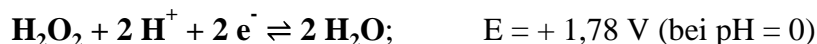
Theorie

Reines H_2O_2 ist eine farblose, sirupartige Flüssigkeit (Schmp. = $-0,4^\circ\text{C}$, Sdp. = $150,2^\circ\text{C}$), im Handel wird es meist als Perhydrol (30%ige wässrige Lösung) angeboten. Der Sauerstoff hat in dieser Verbindung die Oxidationszahl -1!

Es ist eine relativ instabile Verbindung, die unter Hitzeeinwirkung bzw. mit Katalysatoren (Basen, Ag, Au, Pt, MnO_2 , Fe- und Cu-Salze, Aktivkohle, bestimmte Enzyme, etc.) rasch disproportioniert.



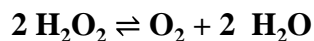
H_2O_2 ist im allgemeinen als **Oxidationsmittel** bekannt und wird als solches dabei selbst reduziert:



H_2O_2 ist ein gutes Beispiel dafür, dass Reduktions- und Oxidationsmittel keine absoluten Kategorien sind. Gegenüber stärkeren Oxidationsmitteln (z.B. MnO_4^-) wird H_2O_2 selbst oxidiert und fungiert als **Reduktionsmittel**!



H_2O_2 kann im Zuge einer intermolekularen Redoxreaktion auch **disproportionieren**:



Dies wird durch verschiedene Substanzen katalysiert (siehe oben) bzw. gehemmt (z.B. H_3PO_4 , Barbitursäure, Harnsäure).

Didaktische Hinweise

Aus der Fülle der angegebenen Versuche sollten für den Unterricht nur einige wenige, prägnante ausgewählt werden.

Geräte

- Reagenzgläser
- Einwegpipetten
- Reagenzglasständer
- Spatel

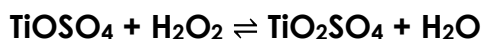


Chemikalien

- Titanoxidsulfat (Titanylsulfat) TiOSO_4
- Wasserstoffperoxid H_2O_2
- Kaliumiodid KI
- Kaliumdichromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- Diethylether
- Kaliumpermanganat KMnO_4
- Mangansulfat MnSO_4
- Kaliumthiocyanat KSCN
- Blei(II)-sulfid PbS
- Ammoniaklösung conc. NH_3
- Silbernitrat AgNO_3
- Eisen(II)-sulfat FeSO_4
- Kaliumhexacyanoferrat(III) (rotes Blutlaugensalz) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- Eisen(III)-chlorid FeCl_3
- Stärkelösung (ca. 1%, frisch bereitet, aufkochen!)

Versuchsablauf

Nachweise



TiOSO_4 -Lösung ist farblos, während TiO_2SO_4 gelborange (Verdünnung) gefärbt ist.



Iod zeigt violette Dämpfe und mit Stärkelösung eine schwarzviolette Färbung.



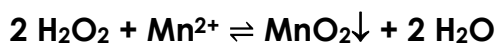
CrO_5 ist in wässriger Lösung rot, in Ether blau gefärbt.

Wenig Dichromat verwenden!

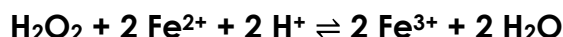
Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel



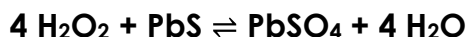
Diese Reaktion wird im Reagenzglas durchgeführt, kann aber auch als Geheimtinte mit 3%iger H_2O_2 -Lsg. als Entwickler ausgeführt werden.



Bei Verwendung von Mangansulfat muss dieses zuerst mit etwas NaOH verd. zu Manganhydroxid umgesetzt werden, bevor Wasserstoffperoxid zugegeben wird. Dunkler Braunstein fällt aus!



Fe^{3+} kann mit SCN^- als tieferer Komplex, der sich in Ether ausschütteln lässt, nachgewiesen werden. Zum Nachweis etwas KSCN in einem Reagenzglas vorlegen und nur einen Tropfen Fe^{3+} zusetzen.

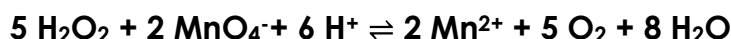


Für Gemälderestaurierung wichtig!



Die Haare müssen zuvor entfettet werden. Von dieser Methode kommt die Bezeichnung „wasserstoffblond“!

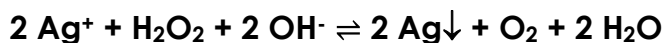
Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel



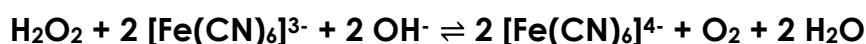
bzw.



Diese Reaktion verläuft im basischen nur bis zum Braunstein (siehe E^0 -Werte) und ist ein gutes Beispiel für die Relativität der Begriffe Oxidations- und Reduktionsmittel sowie der Nützlichkeit der Spannungsreihe.



Dunkler Silberniederschlag fällt aus!



Beide Blutlaugensalzlösungen sind gelb gefärbt. Unterscheidung durch Zugabe von Fe^{3+} , wodurch $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ als Berlinerblau nachgewiesen werden kann.

Entsorgung

- Wasserstoffperoxid – mit viel Wasser in den Abfluss
- Natronlauge – mit viel Wasser in den Abfluss
- Salzsäure – mit viel Wasser in den Abfluss
- Kaliumdichromat – in den Sammelbehälter für Chromatabfälle
- Diethylether – flüssige organische Abfälle, halogenfrei
- Mangansulfat – anorganische Abfälle mit Schwermetallen
- Kaliumthiocyanat – mit viel Wasser in den Abfluss
- Eisen(II)-sulfat – anorganische Abfälle mit Schwermetallen
- Blei(II)-sulfid – anorganische Abfälle mit Schwermetallen
- Ammoniak – mit viel Wasser in den Abfluss
- Kaliumpermanganat – anorganische Abfälle mit Schwermetallen
- Silbernitrat – in den Sammelbehälter für Silberabfälle (wird wieder aufgearbeitet!)
- Eisen(III)-chlorid – anorganische Abfälle mit Schwermetallen



Sicherheitshinweise

Wasserstoffperoxid



Natronlauge



Salzsäure



Kaliumdichromat


















Diethylether



Mangansulfat





Kaliumthiocyanat			
Eisen(II)-sulfat			
Blei(II)-sulfid			
Ammoniak			
Kaliumpermanganat			
Silbernitrat			
Eisen(III)-chlorid			



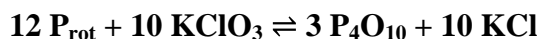
6.4. Oxidation von rotem Phosphor

Theorie

Phosphor kommt in mehreren Modifikationen vor, wobei der weiße Phosphor (kubische Kristallstruktur) und der rote Phosphor (amorph) die wichtigsten sind. **Weißer Phosphor** ist thermodynamisch instabil, entzündet sich bei ca. 50°C, und ist außerordentlich giftig (ab ca. 60 mg tödlich)!

Roter Phosphor ist in keinem Lösungsmittel löslich, entzündet sich erst bei ca. 250°C und ist ungiftig. Mit starken Oxidationsmitteln, z.B. KClO_3 , reagiert er heftig. Die Reibfläche von Zündholzschachteln enthält roten Phosphor. Die Köpfe enthalten KClO_3 , Sb_2S_5 und Bindemittel. Früher war weißer Phosphor in den Köpfen von Zündhölzern, die an jeder rauhen Fläche entzündet werden konnten. Seit 1903 sind diese jedoch verboten. Die oben beschriebenen **Sicherheitszündhölzer** wurden von R.C. Boettger schon 1848 entwickelt, aber erst nach dem Verbot solcher mit weißem Phosphor auf den Markt gebracht.

Die durchzuführende Redoxreaktion läuft nach folgender Gleichung ab:



Der Phosphor wird also von der Oxidationsstufe 0 in die Oxidationsstufe +5 oxidiert. Die Reaktion mit dem starken Oxidationsmittel Kaliumchlorat verläuft sehr heftig und exotherm.

Didaktische Hinweise

Nur kleinste Mengen verwenden. Die Schüler sollten vor der Explosion gewarnt werden, es ist empfehlenswert, den Mund zwecks Druckausgleichs zu öffnen. Der Geruch nach der Explosion erinnert an jenen von Spielzeugpistolen, deren Magazine mit demselben Explosivstoff befüllt sind.

Geräte

- Feuerfeste Unterlage
- Hammer

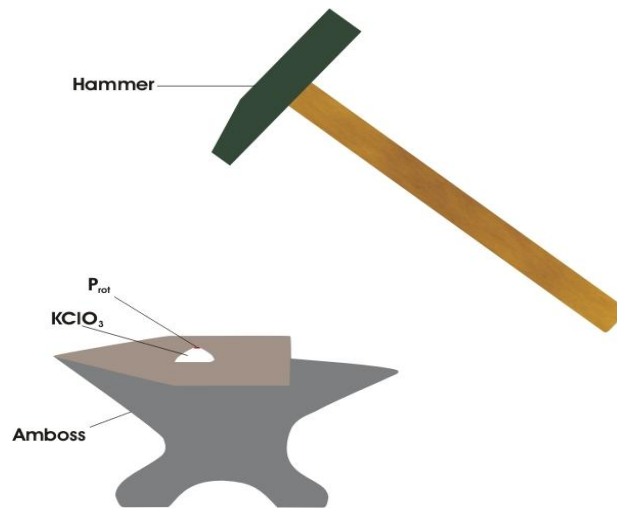
Chemikalien

- Roter Phosphor
- Kaliumchlorat

Versuchsablauf

Man gibt eine sehr kleine Menge roten Phosphors auf Kaliumchlorat, welches sich auf einer feuerfesten Unterlage befindet. Nun kann man die explosionsartige Reaktion durch einen Schlag mit dem Hammer initiieren.

ACHTUNG: Phosphor niemals mit Kaliumchlorat verreiben! Schutzschild verwenden, glühende Partikel können einige Meter weit fliegen!



Versuchsaufbau

Entsorgung

- Phosphor rot – In kleinen Mengen im Freien oder im Abzug verbrennen, da er teilweise zu gelbem Phosphor resublimiert. Anschließend in eigenem Behälter getrennt von anderen Gefahrenstoffen entsorgen.
- Kaliumchlorat – Die wässrige Lösung von Kaliumchlorat wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Eisen oder Zinkpulver zu Kaliumchlorid reduziert und dann im Gefäß für anorganische Abfälle mit Schwermetallen entsorgt.

Sicherheitshinweise

Phosphor rot



Kaliumchlorat

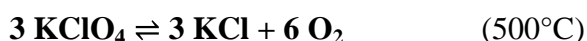
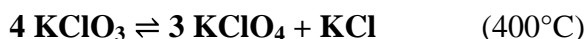




6.5. Der brummende Gummibär

Theorie

Kaliumchlorat zersetzt sich bei höheren Temperaturen unter Sauerstoffabgabe:



Ist bei der Zersetzung unter Abgabe von Sauerstoff ein starkes Reduktionsmittel (Brennstoff) vorhanden, kommt es zu einer heftigen bis explosionsartigen Reaktion.

Gummibärchen enthalten Glucose und andere Zucker sowie Gelatine (ein Polypeptid). Die Kohlenhydrate werden in einer stark exothermen Reaktion oxidiert, wobei Wasser und Kohlendioxid gebildet werden (siehe folgende Reaktionsgleichung der Oxidation von Glucose):



Didaktische Hinweise

Der Versuch ist auch exzellent als Schauversuch geeignet. Es ist darauf zu achten, dass der Gummibär leicht in das geschmolzene Kaliumchlorat hineinfallen kann (Reagenzglas mit größerem Durchmesser verwenden bzw. Gummibär der Länge nach halbieren). Sofort nach dem Abkühlen sollte das Reagenzglas mit Wasser gefüllt werden, da sonst die Reinigung schwer fällt. Interessant ist, dass auch in unserem Körper aus Glucose durch Oxidation H_2O und CO_2 entsteht, wobei Energie für die Lebensfunktionen zur Verfügung gestellt wird. Allerdings läuft die Reaktion wesentlich langsamer und über viele Zwischenstufen ab, wodurch die frei werdende Energie sehr effizient genutzt werden kann.

Geräte

- Stativmaterial
- Reagenzglas
- Teclubrenner
- große Pinzette

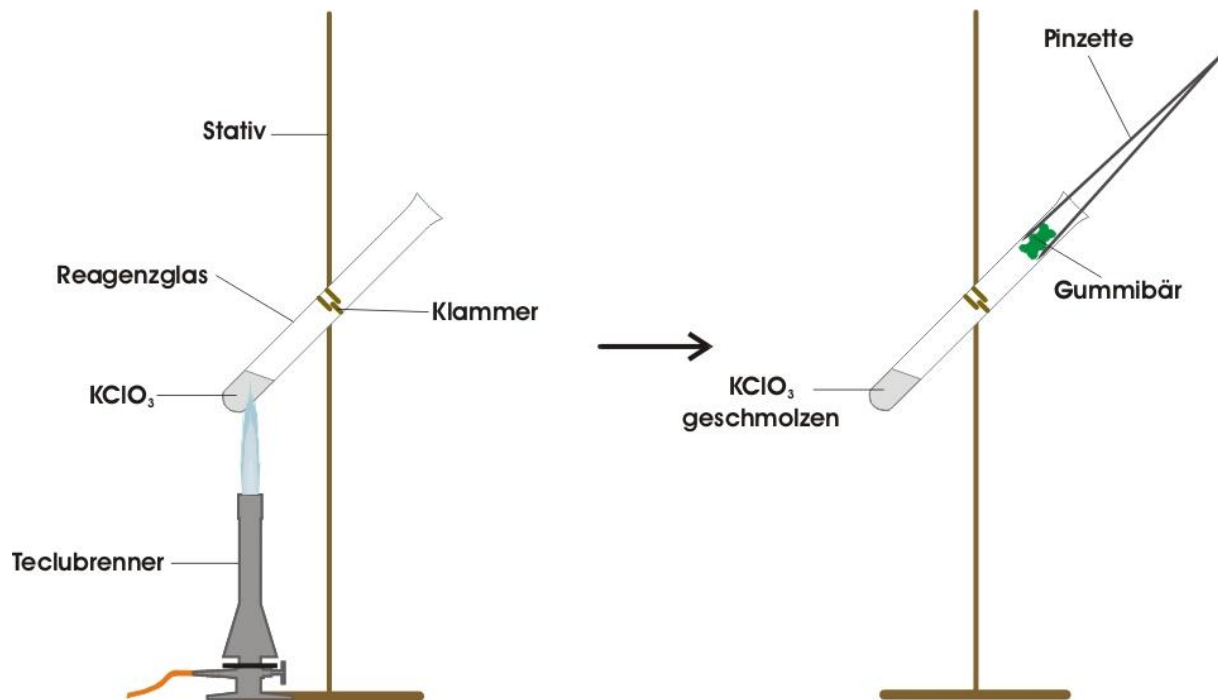
Chemikalien

- Kaliumchlorat
- Gummibär

Versuchsablauf

Man füllt das Reagenzglas ca. 3 cm hoch mit Kaliumchlorat und befestigt es am Stativ im Winkel von 45° . Mit dem Brenner wird das Kaliumchlorat erwärmt bis es geschmolzen ist. Dann wirft man den Gummibären in das Reagenzglas.

Der Gummibär verbrennt mit einem brummenden Geräusch mit heller, violetter Flamme (Kalium!) und unter Entwicklung von weißem Rauch.



Versuchsdurchführung

Entsorgung

- Kaliumchlorat – Die wässrige Lösung von Kaliumchlorat wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Eisen oder Zinkpulver zu Kaliumchlorid reduziert. Dann Entsorgung in Gefäß für anorganische Abfälle mit Schwermetallen.

Sicherheitshinweise

Kaliumchlorat

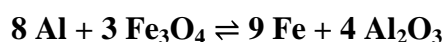




6.6. Metallgewinnung I

Theorie

Bei verschiedenen chemotechnischen Prozessen werden geringe Mengen eines Metalls aus dessen Verbindungen durch Reduktion mit einem unedleren Metall gewonnen. Diese nennt man **Metallthermie**. Ist dieses Metall Aluminium, spricht man von **Aluminothermie**, einem Verfahren, das 1894 von W. Goldschmidt entwickelt wurde. Diese **Redoxreaktionen** sind **sehr stark exotherm** und laufen zwar heftig aber nicht explosionsartig ab. Man kann damit Metalle und Metalllegierungen kohlenstofffrei herstellen und sehr hohe Temperaturen erreichen. Ein sehr bekanntes Beispiel dafür ist die **Thermitreaktion**, bei der mit Aluminium Eisenoxid zu Eisen reduziert wird.



Dabei werden Temperaturen von ca. 2600 °C erreicht. Dieses Verfahren kann unter anderem zum Verschweißen von Schienen eingesetzt werden.

Didaktische Hinweise

Neben der Tatsache, das Thermitschweißen immer noch von technologischer Bedeutung ist, können mit diesem Versuch auch noch weitere Themen wie Reaktionswärme und **Self Heating Syntheses (SHS)** angesprochen werden. Ein faszinierender Punkt ist auch, flüssiges Eisen zu sehen. Dazu ist es aber erforderlich, ein Cobaltglas so anzubringen, dass das Ausfließen des Eisens ohne Schädigung der Augen beobachtet werden kann. Darüber hinaus hat die Thermitreaktion natürlich als Schauversuch ihre Qualitäten!

Vom VCÖ kann auch eine fertige Thermitmischung bezogen werden. Anstatt des schwarzen Fe_3O_4 (Hammerschlag) kann auch rotes Fe_2O_3 als Edukt eingesetzt werden. Es ist günstig, den Versuch im Freien auszuführen.

Geräte

- Sandbad
- Stativ mit Ring
- Blumentopf aus Ton mit Loch im Boden
- Auffanggefäß aus Metall
- Alufolie
- Feuerzeug/Streichhölzer
- Wunderkerze

Chemikalien

- Aluminiumgrieß
- Eisen(III)-oxid Fe_2O_3
- Magnesiumspäne

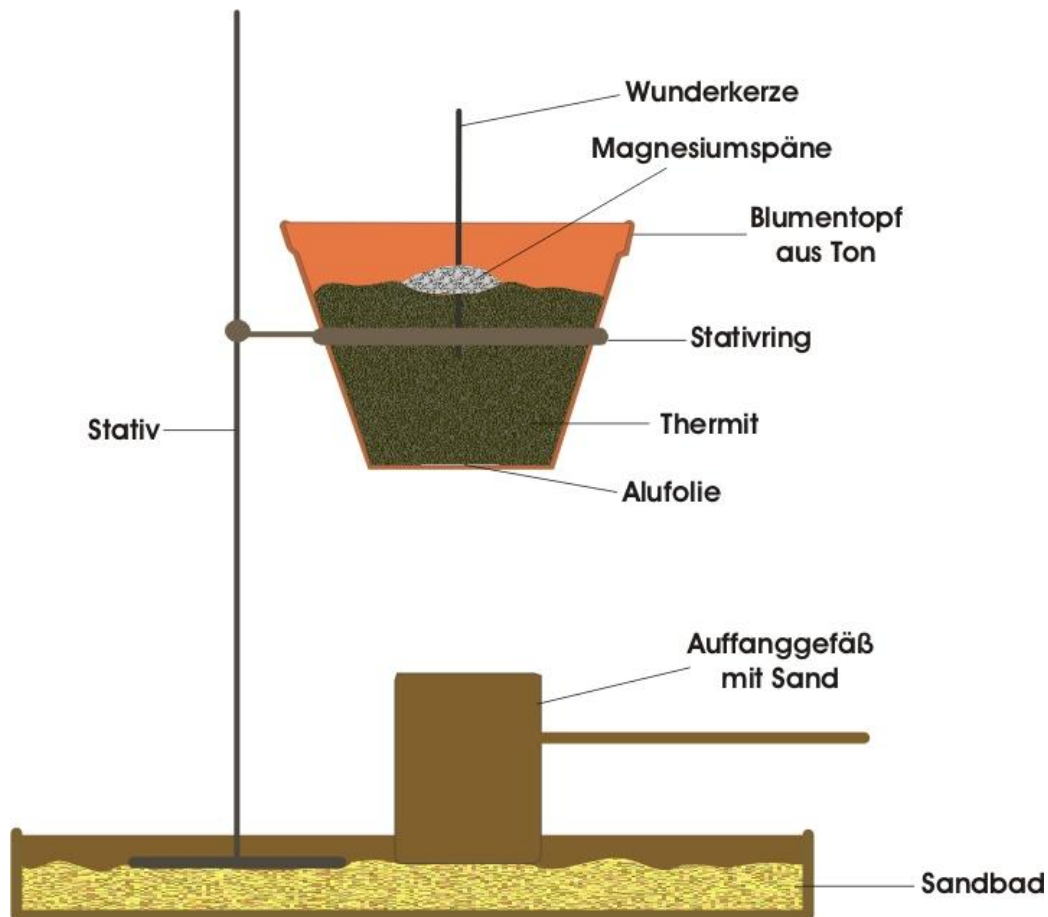
Versuchsablauf

Man mischt Aluminiumgrieß innig mit trockenem Fe_2O_3 -Pulver im Masseverhältnis 1:3, füllt damit zu zwei Drittel einen kleinen, trockenen Blumentopf (Loch eventuell mit Alufolie abdecken) und macht oben mittig eine kleine Mulde, in die mit Magnesiumspänen befüllt wird. Nun steckt man eine Wunderkerze zum Entzünden des Magnesiums, welches die in



weiterer Folge das Reaktionsgemisch zündet, hinein. Der Topf kommt in eine Vorrichtung, die ein gefahrloses Abbrennen und Auffangen des flüssigen Eisens ermöglicht. Entzündet man die Wunderkerze, setzt diese die Reaktion in Gang und das flüssige Eisen rinnt durch das Loch im Blumentopf in das mit Sand gefüllte Auffanggefäß.

Achtung: Aus der Nähe ein Cobaltglas zum Beobachten der Reaktion verwenden, da das entstehende UV-Licht die Augen schädigen kann.



Versuchsaufbau

Entsorgung

- Aluminium – getrennt von anderen Gefahrenstoffen in eigenem Gefäß entsorgen

Sicherheitshinweise

Aluminium

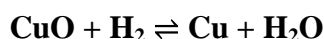




6.7. Metallgewinnung II

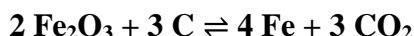
Theorie

Im Prinzip können alle Oxide edler Metalle mit **Wasserstoff** zum Metall reduziert werden. Oft eingesetzt wird die Reduktion von CuO:



Diese Reaktion ist mit einer Farbänderung verbunden – CuO ist ein schwarzes Pulver. Die Reduktion ist exotherm ($\Delta H = -129 \text{ kJ/mol}$) und muss bei höheren Temperaturen stattfinden (über 250°C , ab 900°C bildet sich allerdings Cu_2O !). Technisch wichtig ist die Reduktion von Metallverbindungen zu den Metallen mit Wasserstoff bei der Herstellung von Wolfram, Cobalt, Molybdän und anderen.

Ein weiteres in der Metallurgie gebräuchliches Reduktionsmittel ist der **Kohlenstoff** – dieser wird oft in Form des vergleichsweise billigen Koks eingesetzt, z.B. bei der Eisengewinnung im **Hochofenprozess**. In Summe ergibt sich dabei folgende Reaktion (im Hochofen bildet sich aus dem Koks und heißer Luft zunächst Kohlenmonoxid, das dann als eigentliches Reduktionsmittel wirkt):



Didaktische Hinweise

Die Reduktion von CuO mit Wasserstoff kann auch als Spritzenversuch durchgeführt werden (siehe Woche 11).

Geräte

- Waschflasche
- Schläuche und Glasrohre
- Verjüngtes Glasrohr mit Zündsicherung
- Quarzrohr mit Porzellanschiffchen
- Flächenbrenner
- Reagenzglas
- Teclubrenner
- Stabmagnet

Chemikalien

- Kupfer(II)-oxid
- Wasserstoff aus der Gasflasche
- Konzentrierte Schwefelsäure
- Kohlepulver

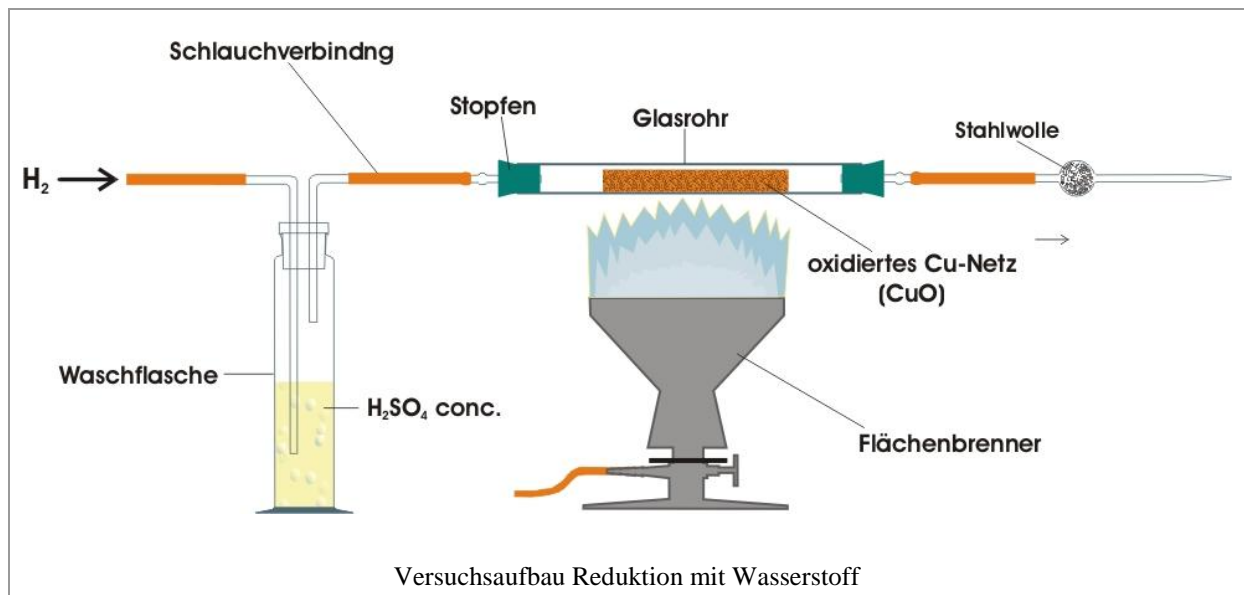
Versuchsablauf

Reduktion mit Wasserstoff:

Die Apparatur wird wie unten skizziert aufgebaut – es ist jedoch zur Einleitung von H_2 in Schwefelsäure statt dem einfachen Glasrohr eine Fritte zu verwenden. Am rechten Ende wird das verjüngte Glasrohr mit Zündsicherung angebracht, sodass der überschüssige Wasserstoff verbrannt werden kann. Zunächst lässt man den Wasserstoff ca. 2 Minuten durch die



Apparatur strömen, bis alle Luft verdrängt wurde. **ACHTUNG! Vor dem Erhitzen ist unbedingt die Knallgasprobe durchführen!** Erst wenn diese negativ ausfällt, wird mit dem Brenner (Flächenbrenner) erhitzt und der Wasserstoff angezündet! Der Gasstrom ist so zu regulieren, dass man eine 1 bis 2 cm hohe Flamme erhält (die Waschflasche wirkt auch als Blasenähler und gibt so Auskunft über die Stärke des Gasstromes). Das entstehende Wasser kann mit wasserfreiem CuSO_4 nachgewiesen werden.



Reduktion mit Kohlenstoff:

Schwarzes Kupfer(II)-oxid und Kohlepulver werden gemischt, in ein Reagenzglas gefüllt und bis zum Glühen erhitzt. Das Reaktionsprodukt kommt in ein Becherglas mit Wasser, im Sediment findet sich das rötliche Kupfer.

Entsorgung

- Wasserstoff – überschüssiger Wasserstoff wird zu Wasser verbrannt.
- Schwefelsäure – neutralisieren und mit viel Wasser in den Abfluss.

Sicherheitshinweise

Wasserstoff



Schwefelsäure



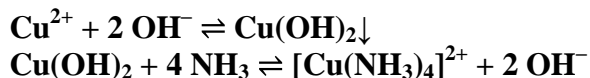


6.8. Komplexbildung und Reduktion

Theorie

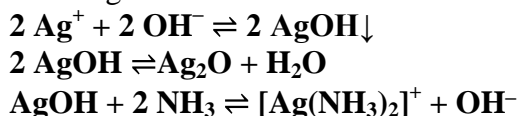
Als Beispiele für Komplexbildungsreaktionen sollen hier die Bildung des tiefblauen Tetraamminkupfer(II)-Komplexes sowie des Diamminsilber(I)-Komplexes, der als Tollens-Reagens zum Nachweis reduzierender Verbindungen wichtig ist, besprochen werden.

Versetzt man Cu^{2+} -Salzlösungen mit Ammoniaklösung, so bildet sich zunächst ein blauer Niederschlag von Kupfer(II)-hydroxid. Im Ammoniak-Überschuss geht der Niederschlag wieder in Lösung und es bildet sich der intensiv kornblumenblaue **Tetraamminkupfer(II)-Komplex**:

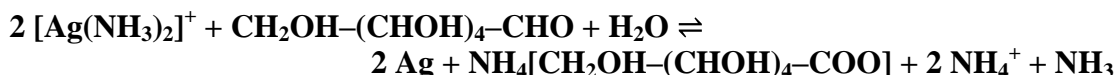


Dieser ist quadratisch-planar gebaut und wird wegen seiner charakteristischen Farbe als qualitativer Nachweis für Cu^{2+} -Ionen verwendet (Chemieolympiade!). Die tiefblaue Lösung könnte durch Zugabe von KCN-Lösung entfärbt werden, weil der entsprechende farblose Cyanokomplex stabiler ist als der Amminkomplex.

Beim Versetzen von Ag^+ -Lösungen mit Ammoniaklösung bildet sich zunächst ein dunkelbrauner Niederschlag von AgOH , der leicht zum Ag_2O entwässert. Bei Überschuss von Ammoniak bildet sich ein gut löslicher **Diamminsilber(I)-Komplex** – man erhält eine farblose Lösung.



Diese Lösung wird als Nachweisreagens für reduzierende Zucker (z.B. Glucose) und Aldehyde verwendet (**Tollens-Reagens**). Das Silber im Komplex wird zu elementarem Silber reduziert, das als Silberspiegel an der Reagenzglaswand haftet. Die Glucose wird zu Gluconsäure bzw. Gluconat-Ionen oxidiert:



Didaktische Hinweise

Ogleich die komplexen Verbindungen (koordinative Bindung!) im Chemieunterricht kaum in expliziter Form behandelt werden, spielen sie bei einigen Versuchen eine wesentliche Rolle. **Wichtig ist daher, dass folgendes verstanden wird:** stabile Komplexe lösen sich in Wasser, ohne dass sie komplett in ihre Ionen dissoziieren; ein komplexiertes Kation bleibt daher in Lösung, ohne dass es weiter als freies Ion in Erscheinung tritt und z.B. Niederschläge bildet. Somit ist es durch Komplexbildung möglich, Niederschläge aufzulösen oder Ionen zu maskieren. Wird der Komplex zerstört, tritt das freie Ion wieder in Erscheinung.

Es bietet sich an, im Zusammenhang mit obigen Reaktionen auf die qualitative Analytik einzugehen, die auch eines der zentralen Themen der Chemieolympiade-Kurse ist. Neben der Flammenfärbung stellen hier Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen wertvolle Werkzeuge zur Identifizierung von Kationen dar. Die Tollens-Probe ist nicht nur ein netter Schauversuch (kann auch als Schülerversuch durchgeführt werden), sondern erschließt auch die Zuckerchemie in der Oberstufe (reduzierende/nicht reduzierende Zucker,...).



Geräte

- Bechergläser
- Dreifuss mit Netz
- Teclubrenner
- Neues, fettfreies Reagenzglas

Chemikalien

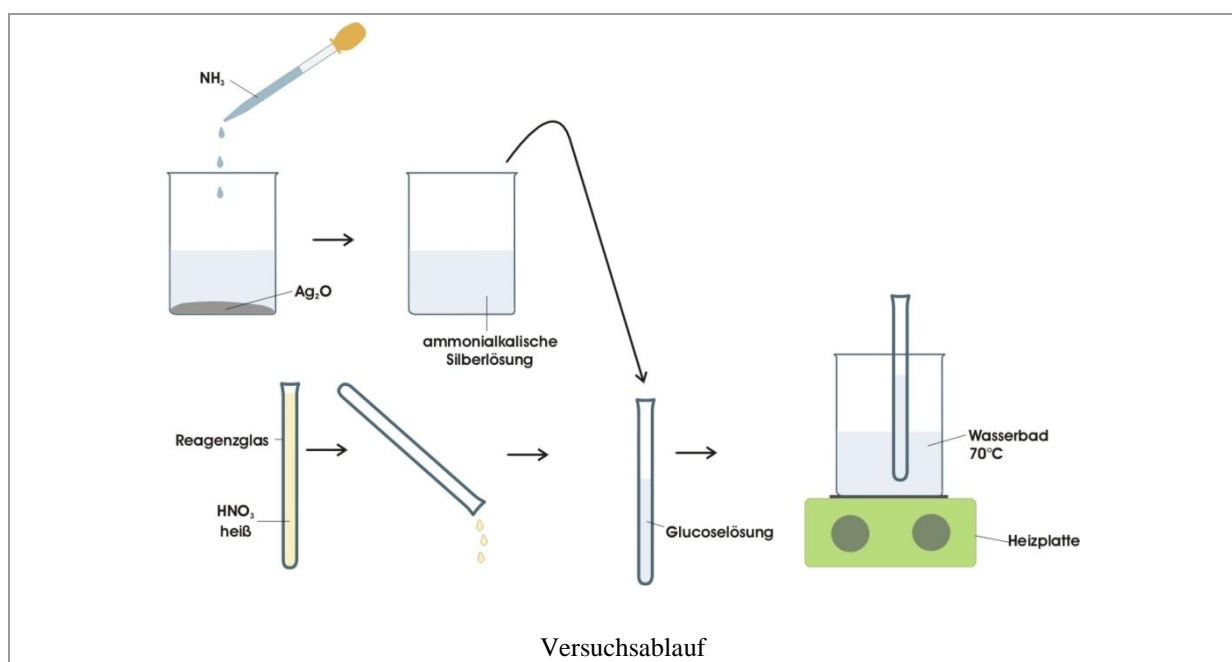
- 2 M Kupfer(II)-sulfatlösung
- 2 M Ammoniaklösung
- 0,1 M Silbernitratlösung
- 0,5 M Glucoselösung

Versuchsablauf

Zu ca. 100 mL Kupfersulfatlösung im Becherglas wird langsam und schrittweise die Ammoniaklösung zugegeben und beobachtet.

Das Tollens-Reagens muss jeweils frisch zubereitet werden. **ACHTUNG! Bei längerer Aufbewahrung kann sich explosives Silberazid bilden!** Zur Herstellung der ammoniakalischen Silberlösung gibt man zu 0,1 M AgNO_3 -Lösung solange NH_3 -Lösung, bis sich der zunächst gebildete Niederschlag gerade wieder auflöst. Das Reagenzglas muss unbedingt fettfrei sein, eventuell kann es vor Verwendung mit halbkonzentrierter Salpetersäure ausgekocht werden. Man vermischt 5 mL Glucoselösung und 5 mL Tollens-Reagens im sauberen Reagenzglas. Dann stellt man es in ein Becherglas mit fast siedendem Wasser – an der Glaswand bildet sich ein schöner Silberspiegel. Will man das Reagenzglas wieder reinigen, kann man das mit konzentrierter Salpetersäure tun (Ag löst sich als AgNO_3).

Man kann auch 2 Reagenzgläser mit Tollens-Reagens vorbereiten und in eines eine Spatel Glucose, in das andere eine Spatel Saccharose zugeben und so die Reaktion beider Zucker vergleichen.





Entsorgung

- Kupfersulfatlösung – anorganische Abfälle mit Schwermetallen.
- Ammoniaklösung – mit viel Wasser in den Abfluss.
- Silbernitratlösung – in den Sammelbehälter für Silberabfälle (wird wieder aufgearbeitet)

Sicherheitshinweise

Kupfersulfatlösung



Ammoniaklösung



Silbernitratlösung

