

# Handout zum Skript Anorganische und Allgemeine Chemie

## Kurze Anleitung zum Lösen von Redoxgleichungen

### Vorwort

Redoxgleichungen sind integraler Bestandteil von Klausuren im Grundstudium. Sie bereiten Studienanfängern häufig Schwierigkeiten, obwohl sich diese Vorgänge im Sinne des Wortes auf Gleichungen zurückführen lassen und als solche gehorchen sie den Regeln der Mathematik. Nachfolgende Ausführungen sollen als kurze Anleitung hilfreich sein, zumal diese Thematik in Lehrbüchern eher etwas stiefmütterlich behandelt wird.

Allerdings ist dies wiederum berechtigt, denn die Chemie ist „ein weites Feld“ (Theodor Fontane, *Effi Briest*), in dem es noch ein paar andere/wichtigere Dinge gibt, als Redoxgleichungen stimmig zu lösen.

Auf eine vielleicht überkorrekte „chemische Rechtschreibung“, wie sie vielerorts geradezu dogmatisch verehrt wird und geeignet ist, unnötige Hürden aufzubauen, wurde verzichtet (s. Fußnoten in den einzelnen Kapiteln). Derartige Übungen erscheinen in Hinblick auf das angestrebte Ziel entbehrlich.

Die Gleichungen lassen sich auf zwei unterschiedliche Weisen lösen. Sie können zum einen auf klassisch-chemischem Wege über Elektronenbilanzgleichungen gelöst werden und zum anderen vermittels eines rein mathematischen Formalismus über einfache Gleichungssysteme mit mehreren Unbekannten. Somit ist es prinzipiell möglich, Redoxgleichungen zu lösen, ohne genauere Kenntnisse über die chemischen Hintergründe der Materie zu haben. Allerdings ist diese Vorgehensweise an die Voraussetzung geknüpft, dass die Reaktionsprodukte und das Medium sauer/neutral/alkalisch bekannt sind. In speziellen Fällen, z.B. bei schwer überschaubaren Oxidationszahlen, führt der mathematische Weg sogar schneller zu brauchbaren Lösungen (s. unter 4.4.1.).

Beide Methoden sollen nachfolgend vorgestellt werden.

Um den Einstieg in die Materie zu erleichtern, wurden alle Reaktionsprodukte vorgegeben. Dies ist in der Realität vielleicht nicht immer so. Um dem chemischen Hintergrund gerecht zu werden, sollten eigentlich nur die Edukte vorgegeben werden.

Prof. Dr. Gerold Brachtel  
Fachrichtung WGK im Fachbereich IW der FH-Koblenz  
Campus Höhr-Grenzhausen  
Rheinstr. 56  
D- 56203 Höhr-Grenzhausen

# Redoxgleichungen

## 1. Definitionen

Alle Reaktionsgleichungen sind wie mathematische Gleichungen zu behandeln. Dieser Umstand betrifft Massenumsätze jeder Art (stöchiometrische Berechnungen), „normale“ Reaktionsgleichungen und auch spezielle Redoxgleichungen<sup>1</sup>. Der klassische chemische Ansatz für die Lösung von Redoxgleichungen erfolgt über Elektronenbilanzgleichungen, aus denen hervorgeht, welcher Stoff oxidiert wurde

Oxidation = Elektronenabgabe

und welcher Stoff reduziert wurde

Reduktion = Elektronenaufnahme.

Aus Gründen des Elektroneutralitätsprinzips gilt:

Zahl der abgegebenen Elektronen = Zahl der aufgenommenen Elektronen.

## 2. Regeln

Folgende Regeln beim Aufstellen von Redoxgleichungen erscheinen hilfreich.

### Regel 1: Berechnung von Oxidationszahlen<sup>2</sup>

Um die für Redoxvorgänge relevanten Elektronenbilanzgleichungen aufstellen zu können, müssen zunächst die Oxidationszahlen der beteiligten Stoffe ermittelt werden. Oxidationszahlen sind zunächst nur als reine Rechengrößen zu betrachten, wenngleich sie durchaus auch mit den Ionenladungen beteiligter Stoffe übereinstimmen können. Es soll nachfolgende Prioritätenliste gelten:

#### Priorität 1

Elemente (atomar oder molekular) haben die Oxidationszahl 0  
Alkalimetalle haben in Verbindungen stets die Oxidationszahl + 1  
Erdalkalimetalle haben in Verbindungen stets die Oxidationszahl + 2  
Aluminium hat in Verbindungen stets die Oxidationszahl + 3  
Fluor hat in Verbindungen stets die Oxidationszahl – 1  
die übrigen Metalle haben in Verbindungen positive Oxidationszahlen (weitere Privilegien jedoch nicht!)

#### Priorität 2

Wasserstoff hat in Verbindungen meist die Oxidationszahl + 1  
Sauerstoff hat in Verbindungen meist die Oxidationszahl – 2

#### Priorität 3

Halogene (Cl, Br, I) haben in Verbindungen häufig die Oxidationszahl – 1

#### Priorität 4

Die restlichen Stoffe müssen die Oxidationszahlen akzeptieren, die übrigbleiben.

---

<sup>1</sup> Da Redoxgleichungen rein mathematisch behandelt werden, wird bei den nachfolgenden Berechnungen aus Gründen der Vereinfachung anstelle des sonst üblichen Reaktionspfeils häufig ein Gleichheitszeichen verwendet.

<sup>2</sup> Oxidationszahlen werden hier mit arabischen Zahlen gekennzeichnet, indem das Vorzeichen vorangestellt wird. Die kanonische Kennzeichnung mit römischen Ziffern erscheint aus Gründen der Übersichtlichkeit entbehrlich.

### Einfache Beispiele aus der anorganischen Chemie<sup>3</sup>

FeCl <sub>3</sub>	Fe (Prio 1) ist „positiv“ Fe wird zum „Absteiger“ (=> Prio 4) und muss jetzt + 3 (wegen Cl mit Prio 3) akzeptieren	Cl (Prio 3) – 1		Fe(III)- Chlorid
NaH	Na (Prio 1) + 1	H (Prio 2) – 1		Na- Hydrid
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H (Prio 2) + 1 (da H jeweils nur 1 Elektron abgeben kann, muss sich O <sup>-1</sup> bzw. O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> damit zufrieden geben.)	O (Prio 2) – 1		Wasserstoffperoxid
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H (Prio 2) + 1	O (Prio 2) – 2	S (Prio 4) + 6	Schwefelsäure
KIO <sub>3</sub>	K (Prio 1) + 1	O (Prio 2) – 2	I (Prio 3) + 5	K- Iodat
NH <sub>3</sub>	H (Prio 2) + 1	N (Prio 4) – 3		Ammoniak
NaNO <sub>2</sub>	Na (Prio 1) + 1	O (Prio 2) – 2	N (Prio 4) + 3	Na- Nitrit
CaCO <sub>3</sub>	Ca (Prio 1) + 2	O (Prio 2) – 2	C (Prio 4) + 4	Ca- Carbonat
NO <sub>2</sub>	O (Prio 2) – 2	N (Prio 4) + 4		Stickstoffdioxid
KO <sub>2</sub>	K (Prio 1) + 1 (da K nur 1 Elektron abgeben kann, muss sich das ganze O <sub>2</sub> <sup>-</sup> damit zufrieden geben.)	O <sub>2</sub> (Prio 2) – 1		K- Hyperoxid
RbO <sub>3</sub>	Rb (Prio 1) + 1 (da Rb nur 1 Elektron abgeben kann, muss sich das ganze O <sub>3</sub> <sup>-</sup> damit zufrieden geben.)	O <sub>3</sub> (Prio 2) – 1		Rb- Ozonid
NaN <sub>3</sub>	Na (Prio 1) + 1 (da Na nur 1 Elektron abgeben kann, muss sich das ganze N <sub>3</sub> <sup>-</sup> damit zufrieden geben.)	N <sub>3</sub> (Prio 2) – 1		Na- Azid
NH <sub>2</sub> OH	H (Prio 2) + 1	O (Prio 2) – 2	N (Prio 4) + 1	Hydroxylamin

Wie unter 4.2. bei NaN<sub>3</sub> gezeigt werden wird, ist es zweckmäßig, ein Ion als Einheit anzusehen, soweit es als kompakte Einheit an einer Redoxreaktion teilnimmt; weitere Beispiele: Reduktion von S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (Peroxdisulfat) => 2 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oder C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Oxalat) => 2 CO<sub>2</sub>.

Schwierigkeiten können sich bisweilen bei „mixed-valence“- Verbindungen ergeben.

Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Bleimennige) kann man sich als Doppeloxid aus 2PbO · PbO<sub>2</sub> zusammengesetzt denken  
Pb somit + 2 und + 4; O (Prio 2) – 2 (s.a. Elektronenkonfiguration von Pb mit [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup> 6p<sup>2</sup>)

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Eisenspinell, Magnetit) kann man sich als Doppeloxid FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammengesetzt denken  
Fe somit + 2 und + 3 da O (Prio 2) – 2

CrO<sub>5</sub> (Chromperoxid) ist korrekter in der Form CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zu formulieren

O (Prio 2) – 2 und (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit 2 · (- 2) wie in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; somit hat Cr die Oxidationszahl + 6

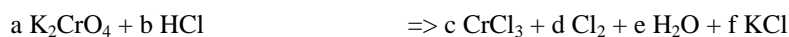
Cr mit [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>1</sup> kann ohnehin nur maximal 6 Außenelektronen abgeben.

„GaCl<sub>2</sub>“ ist korrekter als Ga[GaCl<sub>4</sub>] mit Ga<sup>+</sup> und Ga<sup>3+</sup> zu formulieren, wie es zwanglos mit der Elektronenkonfiguration von Ga [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>1</sup> und einer stufenweise Elektronenabgabe vereinbar ist.

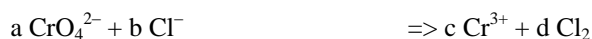
### Regel 2: Ionengleichungen verwenden

Zweckmäßig verwendet man anstelle von Bruttogleichungen sog. **Ionengleichungen**. In diesen Gleichungen werden nur die **direkt** am Redoxvorgang beteiligten Stoffe berücksichtigt.

Beispiel: versetzt man Kaliumchromat mit Salzsäure, so werden Chrom(III)-chlorid, Chlorgas, Wasser und Kaliumchlorid gebildet. Die stöchiometrisch unvollständige Bruttogleichung lautet:



Unter Berücksichtigung der vorstehenden Vorgaben für Ionengleichungen vereinfacht sich der Vorgang:



Wegen des sauren Mediums (HCl), müssen in der Endversion der Gleichung nur noch passende Mengen an H<sup>+</sup> auf der Eduktseite bzw. H<sub>2</sub>O auf der Produktseite eingefügt werden, um eine Ladungskompensation herbeizuführen<sup>4</sup>.

Werden hochkonzentrierte Säuren (z.B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) verwendet, ist die Verwendung von Ionengleichungen nicht mehr korrekt, da in diesen Fällen kompakte, d.h. undissoziierte Säuremoleküle vorliegen. Die vorläufigen Ionengleichungen müssen entsprechend korrigiert werden (s. unter 4.4.).

<sup>3</sup> Bei Molekülverbindungen (organisch und anorganisch) können auch die Elektronegativitätszahlen (EN) zur Bestimmung der Oxidationszahlen herangezogen werden. Beispiele hierzu unter 5.

<sup>4</sup> Zur besseren Überschaubarkeit wird das gute alte Proton H<sup>+</sup> beibehalten. Schulbuchartige Formulierungen mit H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ... H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> sind nicht „richtiger“. Im Gegenteil. Sie überladen die Gleichungen und verkomplizieren die Materie unnötig.

### 3. Redoxgleichungen lösen

Redoxgleichungen lassen sich zum einen über die Elektronenbilanzen (s. 3.1.) von Oxidation und Reduktion lösen und zum anderen auf rein mathematische Weise (s. 3.2.), indem die stöchiometrischen Faktoren in Gleichungssysteme mit mehreren Unbekannten gebracht werden. Allerdings kommt auf diese Weise der Charakter und das chemische Verständnis für Redoxvorgänge etwas zu kurz.

Nachfolgend sollen die drei unterschiedlichen Typen von Redoxgleichungen

- Standard- Redoxgleichungen
- Komproportionierungen/Symproportionierungen
- Disproportionierungen

nach beiden Verfahren anhand allseits bekannter Beispiele gelöst werden.

#### 3.1. Elektronenbilanzen

Nach den unter 2. beschriebenen Regeln werden die Oxidationszahlen der am Redoxvorgang beteiligten Stoffe bestimmt. Mit ihrer Hilfe lassen sich Elektronenbilanzgleichungen erstellen, die in letzter Konsequenz zu allen stöchiometrischen Faktoren der Gleichungen führen.

##### 3.1.1. Standard- Redoxgleichungen

In diesen Fällen werden Elektronen zwischen zwei unterschiedlichen Elementen bzw. deren Verbindungen ausgetauscht.

Beispiel 1:

Kaliumpermanganat,  $\text{KMnO}_4$ , oxidiert Salzsäure zu Chlorgas.  $\text{KMnO}_4$  wird dabei zu  $\text{MnCl}_2$  reduziert.

Da  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$  auf der Edukt- und Produktseite nur bedingt am Redoxvorgang teilnehmen, bleiben sie in der vorläufigen Ionengleichung unberücksichtigt.

##### Schritt 1: Ionengleichung formulieren



##### Schritt 2: Elektronenbilanzgleichungen mit Hilfe der Oxidationszahlen aufstellen



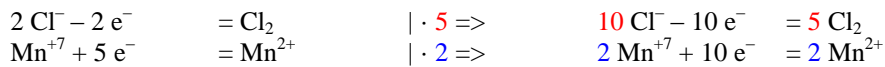
---

<sup>5</sup> Aus Gründen der Logik und Konsequenz wird – entgegen weitverbreiteten Übungen – die Elektronenabgabe mit einem negativen Vorzeichen auf der Eduktseite gekennzeichnet, nämlich dort, wo die Elektronenabgabe auch tatsächlich stattfindet. Dies ist mit mathematischen Konventionen durchaus vereinbar.

Die Formulierung  $2 \text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2 e^-$  mit stets positiven Zeichen erscheint eher etwas widersinnig, weil sie nicht mit der eingangs wiedergegebenen Definition der Oxidation als Elektronenabgabe ( $\Rightarrow$  negatives Vorzeichen am Ort des Geschehens, d.h. auf der Eduktseite) übereinstimmt.

### Schritt 3: Elektronenabgleich

Da die Zahl der abgegebenen Elektronen mit der Zahl der aufgenommenen Elektronen übereinstimmen muss, wird das kleinste gemeinschaftliche Vielfache (= KGV) gebildet.  
Mit KGV = 10 werden die stöchiometrischen Korrekturfaktoren des Redoxvorgangs erhalten.



### Schritt 4: Übernahme dieser Korrekturfaktoren in die Anfangsgleichung



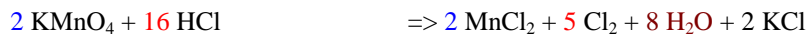
### Schritt 5: Ladungsausgleich

Auf der Eduktseite beträgt die Summe der Ionenladungen  $-12$ .  
Auf der Produktseite beträgt die Summe der Ionenladungen  $+4$ .  
Da die Reaktion im sauren Medium stattfindet, werden auf der Eduktseite  $16 \text{H}^+$  zugefügt.  
Aus den  $16 \text{H}^+$  lassen sich auf der Produktseite problemlos  $8 \text{H}_2\text{O}$  bilden.

### Schritt 6: Übernahme der Korrekturglieder $\text{H}^+$ und $\text{H}_2\text{O}$ aus dem Ladungsausgleich



Aus diesem Ansatz lässt sich relativ leicht die Bruttogleichung bilden. Sie ist weniger korrekt, da sie den Ionencharakter der Reaktion (z.B. Dissoziation von  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{KCl}$ ) nicht berücksichtigt.



Vorsicht ist beim Ladungsausgleich geboten. Die alternative und mathematisch völlig korrekte Gleichung



ist aus chemischer Sicht bei Vorgabe eines sauren Mediums **falsch** (alkalisches Medium).

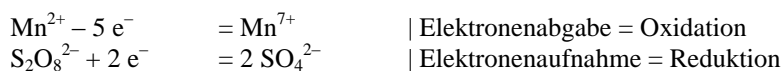
#### Beispiel 2:

Bei Einwirkung von Kaliumperoxodisulfat,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , auf Mangansulfat,  $\text{MnSO}_4$ , wird in Gegenwart katalytischer Mengen von  $\text{AgNO}_3$  im schwach schwefelsauren Medium rotviolettes  $\text{KMnO}_4$  gebildet.

### Schritt 1: vorläufige Ionengleichung

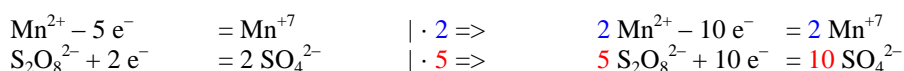


### Schritt 2: Elektronenbilanzgleichungen mit Hilfe der Oxidationszahlen aufstellen



### Schritt 3: Elektronenabgleich

Da die Zahl der abgegebenen Elektronen mit der Zahl der aufgenommenen Elektronen übereinstimmen muss, wird das kleinste gemeinschaftliche Vielfache (= KGV) gebildet.  
Mit KGV = 10 werden die stöchiometrischen Korrekturfaktoren des Redoxvorgangs erhalten.



#### Schritt 4: Übernahme dieser Korrekturfaktoren in die Anfangsgleichung



#### Schritt 5: Ladungsausgleich

Auf der Eduktseite beträgt die Summe der Ionenladungen  $-6$ .

Auf der Produktseite beträgt die Summe der Ionenladungen  $-22$ .

Da die Reaktion im sauren Medium stattfindet, werden auf der Produktseite  $16 \text{H}^+$  zugefügt.

Aus den  $16 \text{H}^+$  lassen sich auf der Eduktseite problemlos  $8 \text{H}_2\text{O}$  bilden.

#### Schritt 6: Übernahme der Korrekturglieder $\text{H}^+$ und $\text{H}_2\text{O}$ und aus dem Ladungsausgleich



Auch hier ist die alternative Lösung  $2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 16 \text{OH}^- \Rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}_2\text{O}$  zwar mathematisch völlig korrekt, jedoch aus chemischer Sicht falsch; es resultierte ein alkalisches Medium.

#### Beispiel 3:

Wasserlösliche  $\text{Cr}^{3+}$ -Salze werden bei Einwirkung von alkalischer Wasserstoffperoxidlösung zu gelbem Chromat,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , oxidiert.

#### Schritt 1: vorläufige Ionengleichung



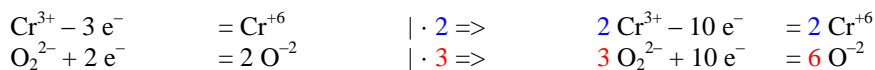
#### Schritt 2: Elektronenbilanzgleichungen mit Hilfe der Oxidationszahlen aufstellen



#### Schritt 3: Elektronenabgleich

Da die Zahl der abgegebenen Elektronen mit der Zahl der aufgenommenen Elektronen übereinstimmen muss, wird das kleinste gemeinschaftliche Vielfache (= KGV) gebildet.

Mit KGV = 10 werden die stöchiometrischen Korrekturfaktoren des Redoxvorgangs erhalten.



#### Schritt 4: Übernahme dieser Korrekturfaktoren in die Anfangsgleichung



#### Schritt 5: Ladungsausgleich

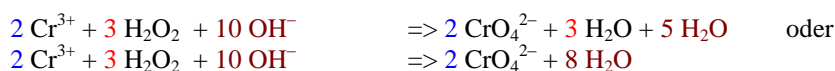
Auf der Eduktseite beträgt die Summe der Ionenladungen  $+6$ .

Auf der Produktseite beträgt die Summe der Ionenladungen  $-4$ .

Da die Reaktion im alkalischen Medium stattfindet, werden auf der Eduktseite  $10 \text{OH}^-$  zugefügt.

Aus den  $10 \text{OH}^-$  kommen auf der Produktseite zu den vorhandenen  $3 \text{H}_2\text{O}$  noch  $5 \text{H}_2\text{O}$  hinzu.

#### Schritt 6: Übernahme der Korrekturglieder $\text{H}^+$ und $\text{H}_2\text{O}$ und aus dem Ladungsausgleich



Die alternative und mathematisch völlig korrekte Lösung  $2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+$  ist aus chemischer Sicht **falsch**; es resultierte ein saures Medium, das mit der Vorgabe „saures Medium“ nicht vereinbar ist.

### 3.1.2. Komproportionierung/Symproportionierung

Bei diesen speziellen Redoxgleichungen hat ein Stoff auf der Eduktseite eine höhere und eine niedere Oxidationszahl; beide werden auf der Produktseite zu einer („mittleren“) Oxidationszahl zusammengeführt.

#### Beispiel

Versetzt man eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat mit Mangan(II)-Sulfat, so ist eine Ausfällung von schwarzbraunem Braunstein,  $\text{MnO}_2$ , zu beobachten. Die stöchiometrisch unvollständige Bruttogleichung lautet:



Da  $\text{K}^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  auf der Edukt- und Produktseite offensichtlich nicht am Redoxvorgang teilnehmen, bleiben sie in der Ionengleichung unberücksichtigt.

#### Schritt 1: vorläufige Ionengleichung

Die vorläufige Ionengleichung lautet:



In der Endversion der Gleichung müssen wegen des alkalischen Mediums nur noch passende Mengen an  $\text{OH}^-$  (Produktseite) und  $\text{H}_2\text{O}$  (Eduktseite) zugefügt werden.

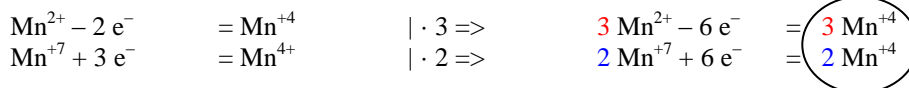
#### Schritt 2: Elektronenbilanzgleichungen mit Hilfe der Oxidationszahlen aufstellen



#### Schritt 3: Elektronenabgleich

Da die Zahl der abgegebenen Elektronen mit der Zahl der aufgenommenen Elektronen übereinstimmen muss, wird auch hier das kleinste gemeinschaftliche Vielfache (KGV) gebildet.

In diesem Fall ist  $\text{KGV} = 6$ ; somit ergibt die KGV-Bildung



#### Schritt 4: Übernahme dieser Korrekturfaktoren in die Anfangsgleichung

In der Summe ergeben sich auf der Produktseite  $3 \text{Mn}^{+4} + 2 \text{Mn}^{+4} \Rightarrow 5 \text{Mn}^{+4}$ .

#### Schritt 5: Ladungsausgleich

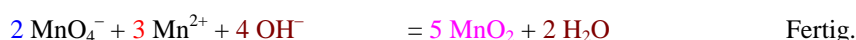
Auf der Eduktseite beträgt die Summe der Ionenladungen + 4.

Auf der Produktseite beträgt die Summe der Ionenladungen 0.

Da die Reaktion im alkalischen Medium stattfindet, werden zweckmäßig  $\text{OH}^-$  zugefügt (Eduktseite).

Aus den  $4 \text{OH}^-$  ergeben sich  $2 \text{H}_2\text{O}$  auf der Produktseite.

#### Schritt 6: Übernahme der Korrekturglieder aus dem Ladungsausgleich



Aus diesem Ansatz lässt sich relativ leicht die weniger korrekte Bruttogleichung bilden. Sie verkompliziert die Sache unnötig und wird dem Wesen der ganzen Reaktion nicht gerecht. Denn  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{KOH}$  und  $\text{KCl}$  dissoziieren in wässriger Lösung, d.h. die Verbindungen liegen in ionischer Form vor.



Vorsicht ist erneut beim Ladungsausgleich geboten. Die alternative und mathematisch völlig korrekte Gleichung



ist unter ganz strikter Vorgabe (alkalisches Medium) aus chemischer Sicht **falsch**, denn aus ihr resultierte ein saures Medium. Dennoch ist diese Gleichung akzeptabel, da  $\text{MnO}_2$  auch in neutraler bis ganz schwach schwefelsaurer Lösung stabil ist (s. Manganometrie: volumetrische Bestimmung von  $\text{Mn}^{2+}$  mit einer  $\text{MnO}_4^-$ -Lösung bekannter Konzentration; ein salzsaures Medium oder die Gegenwart größerer Mengen an  $\text{Cl}^-$  ist wenig geeignet, da  $\text{HCl}$  von  $\text{MnO}_4^-$  oder  $\text{MnO}_2$  zu  $\text{Cl}_2$  oxidiert wird).

### 3.1.3. Disproportionierungen

Bei diesen speziellen Redoxgleichungen hat ein Stoff der Produktseite eine höhere und eine niedere Oxidationszahl; die Oxidationszahl des Edukts liegt zwischen beiden Produktwerten.

#### Beispiel

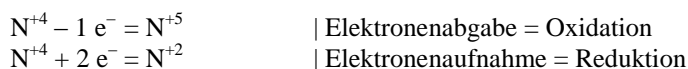
Beim Einleiten von  $\text{NO}_2$  in Wasser wird  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}$  gebildet.

#### Schritt 1: vorläufige Gleichung

Die Formulierung einer Ionengleichung entfällt in diesem Fall.

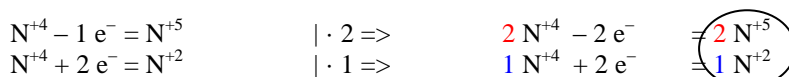


#### Schritt 2: Elektronenbilanzgleichungen mit Hilfe der Oxidationszahlen aufstellen



#### Schritt 3: Elektronenabgleich

Da die Zahl der abgegebenen Elektronen mit der Zahl der aufgenommenen Elektronen übereinstimmen muss, wird das kleinste gemeinschaftliche Vielfache (KGV) gebildet. In diesem Fall ist das KGV = 2; somit ergibt die KGV-Bildung



#### Schritt 4: Übernahme dieser Korrekturfaktoren in die Anfangsgleichung

Zu beachten: in der Summe ergeben sich auf der Eduktseite  $2 \text{N}^{+4} + 1 \text{N}^{+4} \Rightarrow 3 \text{N}^{+4}$  als  $3 \text{NO}_2$ .



#### Schritt 5: Ladungsausgleich erübrigt sich.

#### Schritt 6: Korrektur des Wassergehaltes



### 3.2. Mathematische Ansätze

Die unbekannt stöchiometrischen Faktoren einer Reaktion werden durch Lösen von Gleichungssystemen mit mehreren Unbekannten ermittelt.



### 3.2.1. Standard- Redoxgleichungen

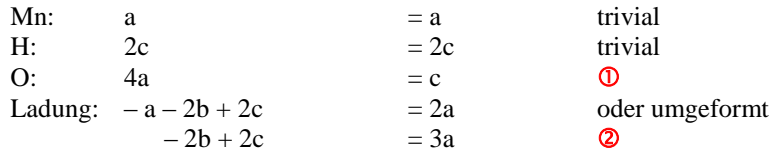
Beispiel:

Kaliumpermanganat,  $\text{KMnO}_4$ , oxidiert Salzsäure zu Chlorgas. Gleichzeitig entsteht  $\text{MnCl}_2$ .

Schritt 1: vorläufige Ionengleichung (saures Medium und  $\text{H}_2\text{O}$  einbeziehen)



Schritt 2: Einzelgleichungen für Mn, Cl, H und Ladungen aufstellen



Schritt 3: Einzelgleichungen auflösen (hier: ① in ② einsetzen)

$$\begin{array}{rcl} -2b + 8a & = & 3a \quad \Rightarrow \\ 5a & = & 2b \end{array} \quad \text{③ (= Beziehung wie über das KGV, s.o.)}$$

Für a werden in ③ ganzzahlige Werte  $a = 1 \dots$  usw. eingesetzt mit dem Ziel, für b ebenfalls einen ganzzahligen Wert zu erhalten.

Mit  $a = 2$  ist  $b = 5$ ; wegen ① ist  $c = 8$ . Gleiches Ergebnis wie unter 3.1.1.; das Produkt von a und b entspricht dem dort gebildeten KGV.



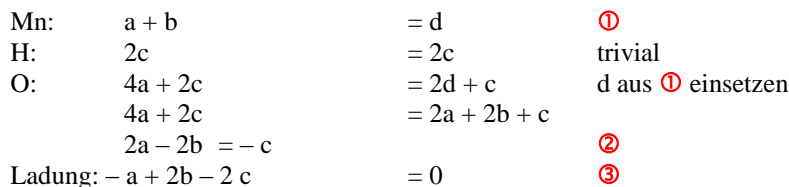
### 3.2.2. Komproportionierungen/Symproportionierungen

Beispiel: versetzt man Kaliumpermanganat im alkalischen Medium, z.B. KOH, mit Mangan(II)-chlorid, so ist eine Ausfällung von schwarzbraunem Braunstein,  $\text{MnO}_2$ , zu beobachten.

Schritt 1: vorläufige Ionengleichung (alkalisches Medium und  $\text{H}_2\text{O}$  einbeziehen)



Schritt 2: Einzelgleichungen für Mn, Cl, H und Ladungen aufstellen



Schritt 3: Einzelgleichungen auflösen (hier: ② in ③ einsetzen)

$$\begin{array}{rcl} -a + 2b + 2(2a - 2b) & = & 0 \quad \Rightarrow \\ 3a & = & 2b \end{array} \quad \text{③ (= Beziehung wie über das KGV, s.o.)}$$

Für a werden in ③ ganzzahlige Werte  $a = 1 \dots$  usw. eingesetzt mit dem Ziel, für b ebenfalls einen ganzzahligen Wert zu erhalten.

Mit  $a = 2$  ist  $b = 3$ ; wegen ① ist  $d = 5$  und über ② ist  $c = 2$ . Gleiches Ergebnis wie unter 3.1.2.



### 3.2.3. Disproportionierungen

Bei diesen speziellen Redoxgleichungen hat ein Stoff der Produktseite eine höhere und eine niedere Oxidationszahl; beide Produkte sind auf der Eduktseite aus einer Oxidationszahl entstanden; sie liegt zwischen den beiden Produktwerten.

Beispiel: beim Einleiten von  $\text{NO}_2$  in Wasser wird  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}$  gebildet.

#### Schritt 1: vorläufige Ionengleichung

Die Formulierung einer Ionengleichung entfällt in diesem Fall.

#### Schritt 2: Einzelgleichungen für N, H und O aufstellen



#### Schritt 3: Einzelgleichungen auflösen (hier: $\textcircled{1}$ und $\textcircled{2}$ in $\textcircled{3}$ einsetzen)

$$\begin{array}{lcl} 2a + b & = & 6b + a - 2b \\ a & = & 3b \quad \textcircled{4} \end{array}$$

Für a werden in  $\textcircled{4}$  ganzzahlige Werte  $a = 1 \dots$  usw. eingesetzt mit dem Ziel, für b ebenfalls einen ganzzahligen Wert zu erhalten.

Mit  $a = 3$  ist  $b = 1$ ; über  $\textcircled{2}$  ist  $c = 2$  und über  $\textcircled{1}$  ist  $d = 1$ . Gleiches Ergebnis wie unter 3.1.3.



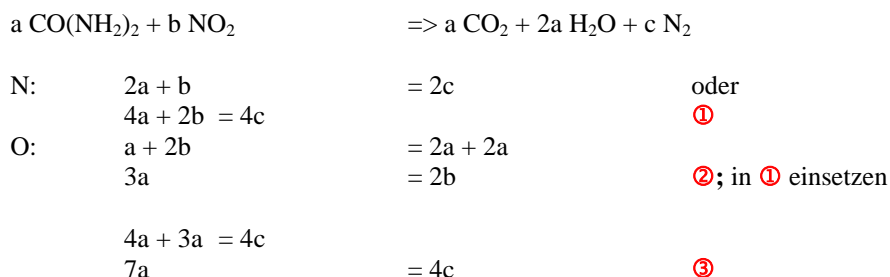
## 4. Weitere Beispiele

### 4.1. Entfernung von $\text{NO}_2$ aus Abgasen durch Reaktion mit Harnstoff

Vorläufige Gleichung:



Es sei nur der mathematische Ansatz angeführt<sup>6</sup>.



<sup>6</sup> Bei der chemischen Lösung über die Elektronenbilanz hat N in  $\text{NO}_2$  die Oxidationszahl + 4; N in Harnstoff wird unter Berücksichtigung der Elektronegativitätszahlen (EN) die Oxidationszahl - 3 zugeordnet. Bei Redoxreaktionen von Verbindungen mit kovalenten Bindungen (org. Moleküle; bereits auch  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{NO}_3^-$ ) ist die Verwendung der EN-Zahlen hilfreich, indem die Bindungselektronen dem elektronegativeren Partner zugeordnet werden. Einzelheiten unter Punkt 5 dieser Schrift.

Für a werden ganzzahlige Werte a = 1 ... usw. in ③ eingesetzt mit dem Ziel, für b ebenfalls einen ganzzahligen Wert zu erhalten. Mit a = 4 ist c = 7. Nach ② ist b = 6. Ergebnis:



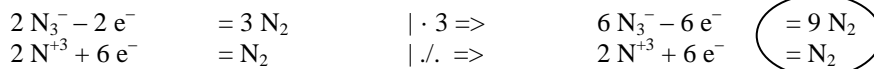
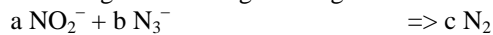
Kontrolle

	Edukte	Produkte
C	4	4
O	$4 + 6 \cdot 2 = 16$	$4 \cdot 2 + 8 = 16$
N	$4 \cdot 2 + 6 = 14$	$7 \cdot 2 = 14$
H	$4 \cdot 2 \cdot 2 = 16$	$8 \cdot 2 = 16$

## 4.2. Zersetzung von Nitriten durch Na- Azid (saurer Medium)

### 4.2.1. Ansatz über die Elektronenbilanz

Vorläufige Reaktionsgleichung:



Einsetzen in die vorläufige Reaktionsgleichung:

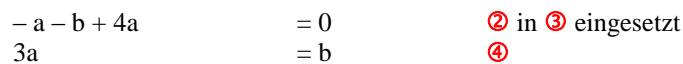
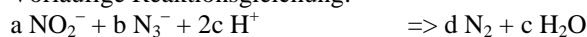


Ladungsausgleich: Zufügen von 8 H<sup>+</sup> auf der Eduktseite; => 4 H<sub>2</sub>O Produktseite



### 4.2.2. Mathematischer Ansatz

Vorläufige Reaktionsgleichung:



Für a werden ganzzahlige Werte a = 1 ... usw. in ④ eingesetzt mit dem Ziel, für b ebenfalls einen ganzzahligen Wert zu erhalten. Mit a = 1 ist b = 3.

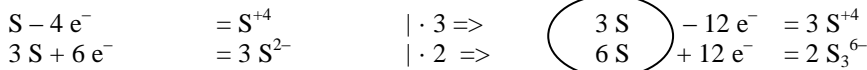
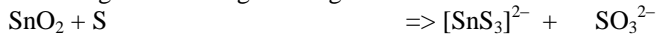
Über ② ist c = 1 und über ① ist d = 5. Gleiches Ergebnis wie unter 4.2.1.



### 4.3. Freiburger Aufschluss

Unlösliches SnO<sub>2</sub> kann durch eine Schmelze, bestehend aus Schwefel und Soda, in eine lösliche Thioverbindung überführt werden. Der elementare Schwefel disproportioniert bei diesem sog. *Freiburger Aufschluss* in Sulfid und Sulfat. Soda wird benötigt, um ein wasserlösliches Na-Salz der Sn-Verbindung zu bilden. Da in wasserfreiem Medium gearbeitet wird, kann der Ladungsausgleich nicht, wie sonst üblich, durch H<sup>+</sup> oder OH<sup>-</sup> erfolgen.

Vorläufige Reaktionsgleichung.



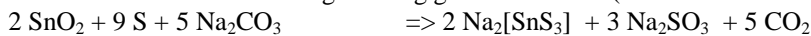
Einsetzen in die vorläufige Reaktionsgleichung (gleichzeitige Korrektur bei SnO<sub>2</sub> notwendig):



Ladungsausgleich: Zufügen von 5 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> auf der Eduktseite (=> 5 CO<sub>2</sub> Produktseite)



Heraus kann leicht die Bruttogleichung gebildet werden (+ 10 Na<sup>+</sup> auf beiden Seiten):



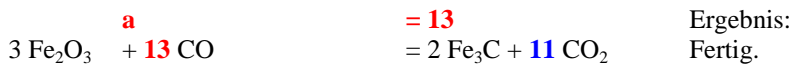
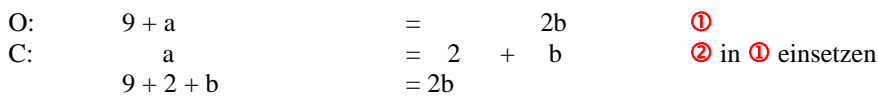
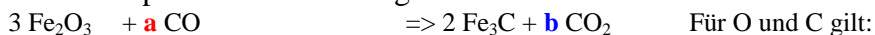
### 4.4. Doppelte Redoxreaktionen

#### 4.4.1. Zementitbildung, Fe<sub>3</sub>C, aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO

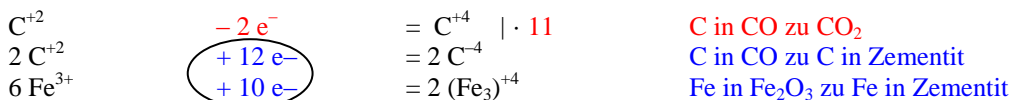
Vorläufige Gleichung:



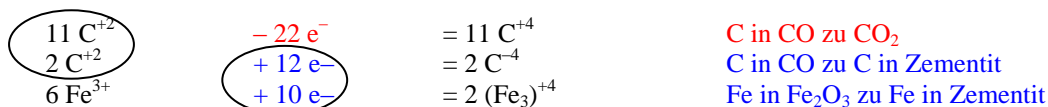
Wegen unklarer Oxidationszahlen ist in diesem Fall der mathematische Ansatz am einfachsten. Fe kann unproblematisch korrigiert werden:



Die recht undurchsichtigen Elektronenbilanzgleichungen seien kurz erwähnt:



Es ergibt sich folgende ausgeglichene Elektronenbilanz



In der Summe ergeben sich auf der Eduktseite 13 mol CO, wie oben bereits auf relativ einfache Weise berechnet.

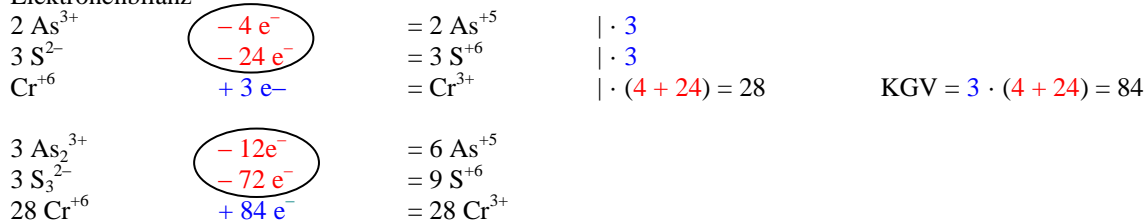
#### 4.4.2. Oxidation von $\text{As}_2\text{S}_3$ mit $\text{K}_2\text{CrO}_4$ zu $\text{AsO}_4^{3-}$ und $\text{SO}_4^{2-}$ im sauren Medium

##### 4.4.2.1. Chemischer Ansatz über die Elektronenbilanz

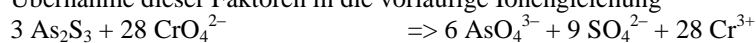
Vorläufige Reaktionsgleichung:



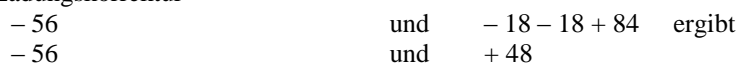
Elektronenbilanz



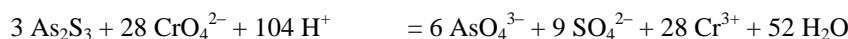
Übernahme dieser Faktoren in die vorläufige Ionengleichung



Ladungskorrektur



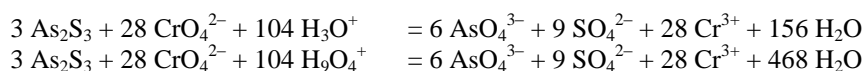
$\Rightarrow + 104 \text{H}^+$  auf der Eduktseite zufügen; hierbei entstehen  $52 \text{H}_2\text{O}$  auf der Produktseite.



Kontrolle

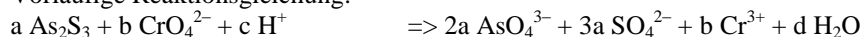
	Edukte	Produkte
As	6	6
S	9	9
Cr	28	28
O	112	$24 + 34 + 52 = 112$
H	104	104

Kommentarlos die „richtige“ chemische Rechtschreibung mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  oder alternativ mit  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ :

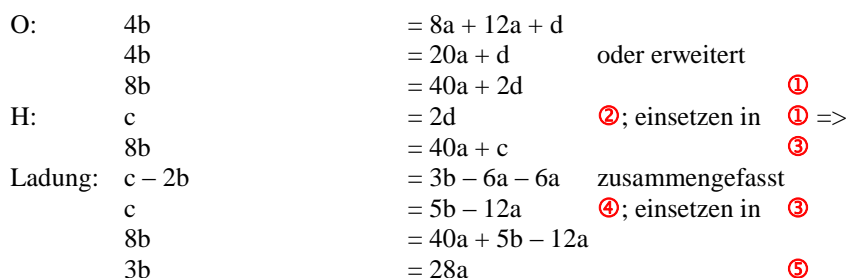


##### 4.4.2.2. Mathematischer Ansatz

Vorläufige Reaktionsgleichung:



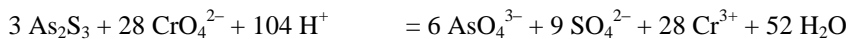
In dieser Form sind keine Korrekturen hinsichtlich As, Cr und S notwendig.



Für a werden ganzzahlige Werte a = 1 ... usw. in ⑤ eingesetzt mit dem Ziel, für b ebenfalls einen ganzzahligen Wert zu erhalten.

Mit **a = 3** ist **b = 28** (s.o.: KGV = 84). Über ③ ist **c = 104** und über ① ist **d = 52**.

Die korrekte Reaktionsgleichung lautet wie oben:



In der weniger zutreffenden Bruttogleichung bleibt der ionische Charakter der Reaktion unberücksichtigt. Sie könnte formuliert werden:



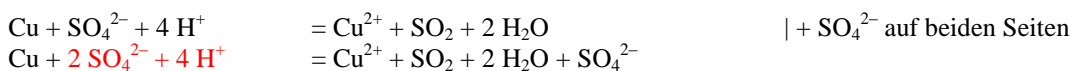
## 4.5. Konzentrierte Säuren

In diesen Fällen sind Formulierungen als Ionengleichung unstatthaft, da z.B. Schwefelsäure und Salpetersäure nur in verdünntem Zustand dissoziiert sind. Bei konzentrierten Säuren liegen jedoch kompakte, d.h. undissoziierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{HNO}_3$ - Moleküle vor.

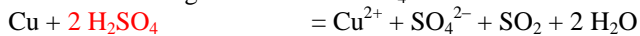
### 4.5.1. Konzentrierte Schwefelsäure

Bei Einwirkung von heißer konzentrierter Schwefelsäure auf Cu oder Fe entsteht  $\text{SO}_2$ .

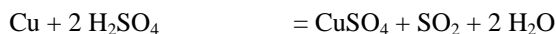
Die vorläufige Ionengleichung, mit der sich der Redoxvorgang rechnerisch richtig beschreiben lässt, würde lauten:



Mit der beidseitigen Korrektur +  $\text{SO}_4^{2-}$  lässt sich nun konzentrierte Schwefelsäure als **Molekül** bilden:

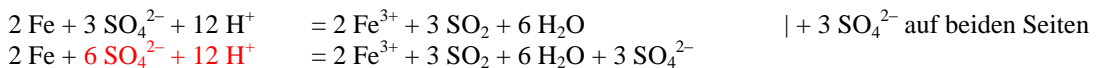


- Weniger korrekt erscheint die Bruttogleichung

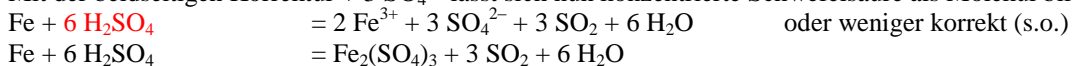


da sie den ionischen Charakter der Reaktion (= Dissoziation von  $\text{CuSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ) nicht berücksichtigt.

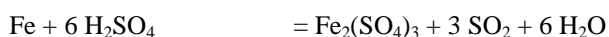
Analog



Mit der beidseitigen Korrektur +  $3 \text{SO}_4^{2-}$  lässt sich nun konzentrierte Schwefelsäure als Molekül bilden:

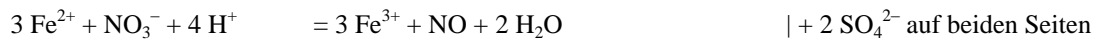


- Weniger korrekt erscheint auch hier die Bruttogleichung



da sie den ionischen Charakter der Reaktion (= Dissoziation von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in dem auf der Produktseite gebildeten  $\text{H}_2\text{O}$ ) nicht berücksichtigt.

Nitratnachweis: NO- Bildung aus Nitraten durch Reaktion mit FeSO<sub>4</sub> und konzentrierter Schwefelsäure



Mit der beidseitigen Korrektur + 2 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> lässt sich nun konzentrierte Schwefelsäure als Molekül bilden:  
 $3 \text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SO}_4^{2-}$

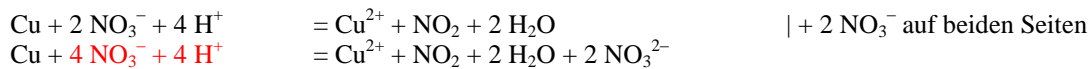
Anm.:

Die Farbreaktion von überschüssigem Fe<sup>2+</sup> mit NO unter Bildung von [Fe(NO)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> (=> brauner Ring an der Phasengrenze zwischen konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und wässriger Phase; beim Nitratnachweis als „Ringprobe“ bekannt) ist eine verdeckte Redoxreaktion.

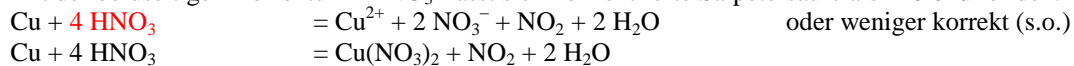
Denn zwischen Fe<sup>2+</sup> und dem NO- Radikal wird jeweils 1 Elektron ausgetauscht. Somit besteht die Verbindung [Fe(NO)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> bemerkenswerterweise aus einwertigem Eisen, Fe<sup>+</sup>, und einem Nitrosylion, NO<sup>+</sup> [1], das isoelektronisch zu CO, CN<sup>-</sup>, C<sub>2</sub><sup>2-</sup> (Acetylid- Anion in Ca- Acetylid, CaC<sub>2</sub>) und N<sub>2</sub> ist, somit vergleichbare zwischenatomare Bindungsverhältnisse hat. Auch sind die MO- Schemata dieser Verbindungen vergleichbar.

#### 4.5.2. Konzentrierte Salpetersäure

Bei Einwirkung von heißer konzentrierter Salpetersäure auf Cu oder Zn entsteht NO<sub>2</sub>.

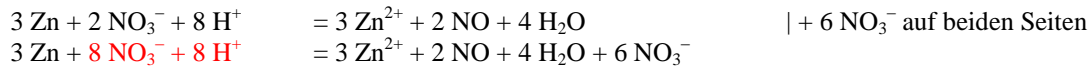


Mit der beidseitigen Korrektur + 2 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> lässt sich konzentrierte Salpetersäure als **Molekül** bilden.

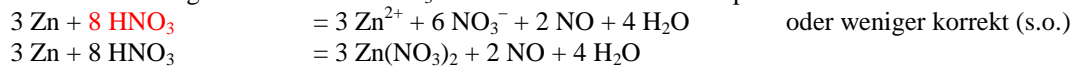


Anm.: verdünnte HNO<sub>3</sub> kann – wie alle anderen verdünnten Säuren – das edle Cu nicht angreifen.

Bei Einwirkung von heißer halb-konzentrierter Salpetersäure auf Cu oder Zn entsteht bevorzugt NO.

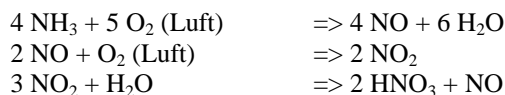


Mit der beidseitigen Korrektur + 6 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> lässt sich konzentrierte Salpetersäure als **Molekül** bilden.



Das abweichende Verhalten von konzentrierter Salpetersäure (=> direkte Bildung von NO<sub>2</sub>) im Vergleich zur halbkonzentrierten Salpetersäure (=> Bildung von NO) lässt sich dadurch erklären, dass konzentrierte HNO<sub>3</sub> eine höhere oxidierende Wirkung hat als die halbkonzentrierte Form. Somit wird alles intermediär gebildete NO von der heißen konzentrierten Säure zu NO<sub>2</sub> oxidiert.

Im Ergebnis wird auch bei der Reaktion von halbkonzentrierter Salpetersäure mit Zn das primär gebildete farblose NO sehr leicht von Luftsauerstoff zu braunem NO<sub>2</sub> oxidiert. Hierauf beruht die Herstellung von Salpetersäure durch Ammoniakverbrennung nach dem Ostwald- Verfahren (s. hierzu auch 3.2.3.).



## 5. Redoxreaktionen mit organischen Verbindungen

Bekannt dürften folgende Reaktionen sein:

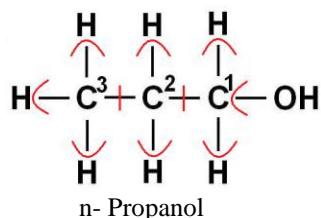
- Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und zu Carbonsäuren mit typischen Oxidationsmitteln wie  $K_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$  usw.
- Oxidation von Anthracen zu Anthrachinon mit  $K_2Cr_2O_7$
- Oxidation von ethylenischen Doppelbindungen mit  $KMnO_4$  zu Diolen
- Reaktion von Aldehyden mit ammoniakalischen Silbersalzlösungen
- Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin mit  $Fe/HCl$

Die Oxidationszahlen werden in diesen Fällen am besten mit Hilfe der Elektronegativitätszahlen (EN) ermittelt (EN hier nach ALLRED-ROCHOW).

Es sollen nachfolgende Grundsätze gelten, wie sie z.B. auch bei anorganischen Molekülen ( $HNO_3$ ,  $N_2H_4$ ,  $NH_2OH$  usw.) verwendet werden können:

1. die Bindungselektronen werden demjenigen Element mit der höheren Elektronegativitätszahl (EN) zugeordnet; freie Elektronen verbleiben am Stammatom
2. die Bindungen zwischen gleichartigen Atomen werden gleichrangig behandelt, d.h. sie werden in der Mitte geteilt, so dass z.B. bei jedem C-Atom 1 Elektron verbleibt.
3. Subtraktion der Elektronen aus Punkt 1 von der Elektronenzahl des neutralen Atoms (s. dessen Stellung im PSE) ergibt die gesuchte Oxidationszahl.

Als Beispiele seien n-Propanol und Nitrobenzol mit  $EN(C) = 2,5$   $EN(O) = 3,5$   $EN(H) = 2,2$  und  $EN(N) = 3,1$  angeführt.



- $C^1$ : die Elektronen der OH-Gruppe werden aufgrund der höheren Elektronegativität dem O zugeordnet  
 die Bindung zwischen den C-Atomen wird in der Mitte geteilt  
 die Bindungselektronen zwischen C und H werden dem C-Atom zugeordnet (höhere EN des C-Atoms)  
 das  $C^1$ -Atom ist von 5 Elektronen umgeben; es hat die Oxidationszahl  $4 - 5 = -1$ .
- $C^2$ : nach dem gleichen Prinzip ist das  $C^2$ -Atom von 6 Elektronen umgeben  
 es hat die Oxidationszahl  $4 - 6 = -2$ .
- $C^3$ : das  $C^3$ -Atom ist von 7 Elektronen umgeben; es hat die Oxidationszahl  $4 - 7 = -3$ .

Nach diesem formalen Muster ergibt sich folgendes Bild:

Oxidationszahl des C-Atoms	allgemeine Formel	Beispiel
-4	$CH_4$	Methan
-3	$R-CH_3$	Ethan; Kettenende von Alkanen
-2	$R-CH_2-R$	zentrales C in Propan
-1	$R-CH-R$   R	zentrales C in Isobutan (= Methylpropan)



0	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R} - \text{C} - \text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$	zentrales C, z.B. in Neopentan (= Dimethylpropan)
+ 1	$\text{R} - \text{CH} = \text{O}$	Aldehyde, z.B. Acetaldehyd (= Ethanal)
+ 2	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} - \text{R} \\    \\ \text{O} \end{array}$	Ketone, z.B. Aceton (= Propanon)
+ 3	$\begin{array}{l} \text{R} - \text{COOH} \\ \text{R} - \text{COHal} \\ \text{R} - \text{C} \equiv \text{N}   \end{array}$	Carbonsäuren, z.B. Essigsäure (= Ethansäure) Carbonsäurehalogenide Nitrile
+ 4	$\text{R} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$	Isocyanate, z.B. Phenylisocyanat

Bei stickstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Nitrobenzol (s.u.) können die formalen Ladungen unberücksichtigt bleiben.



Nach dem EN- Reglement verbleiben am N- Atom 2 Elektronen. Somit berechnet sich die Oxidationszahl von N zu  $5 - 2 = +3$ . *Vice versa* haben beide O- Atome die Oxidationszahl  $6 - 8 = -2$ , wie sie für oxidische Verbindungen durchaus üblich ist.

Oxidationszahl des N- Atoms	allgemeine Formel	Beispiele (falls nicht vermerkt, auch R = Ar)
- 3	$\begin{array}{l} \text{R} - \text{NH}_2 \\ \text{R} - \text{CO}(\text{NH}_2) \end{array}$	alle Amine (primäre ... quartäre); z.B. Anilin Carbonsäureamide, auch Harnstoff
- 2	$\begin{array}{l} \text{R} - \text{NH} - \text{NH}_2 \\ \text{R} = \text{N} - \text{NH}_2 \end{array}$	Hydrazine; z.B. 2,4- Dinitrophenylhydrazin Hydrazone (jeweils beide N- Atome)
- 1	$\begin{array}{l} \text{R} - \text{NHOH} \\ \text{Ar} - \text{N} = \text{N} - \text{Ar} \end{array}$	Hydroxylamine; z.B. Phenylhydroxylamin aromat. Diazoverbindungen; z.B. Diazobenzol
0	$\text{H}_2\text{C}^- - \text{N}^+ \equiv \text{N}  $	aliphat. Diazoverbindungen; z.B. Diazomethan (beide N- Atome)
+ 1	$\begin{array}{l} \text{R} - \text{CH} = \text{N} - \text{OH} \\ \text{R} - \text{N} = \text{O} \end{array}$	Oxime; z.B. Cyclohexanonoxim Nitrosoverbindungen; z.B. Nitrosobenzol
+ 2	$\text{R}_2\text{N} - \text{N} = \text{O}$	Nitrosamine (rechtes N- Atom)
+ 3	$\begin{array}{l} \text{R} - \text{C} \equiv \text{N}   \\ \text{R} - \text{NO}_2 \end{array}$	Nitrile, z.B. Acetonitril Nitroverbindungen, z.B. Nitrobenzol
+ 4	$\text{NO}_2$	Stickstoffdioxid
+ 5	$\begin{array}{l} \text{R} - \text{O} - \text{NO}_2 \\ \text{HNO}_3 \end{array}$	Salpetersäureester, z.B. Glycerin- trinitrat Salpetersäure

In Analogie zu anorganischen Redoxgleichungen können auch bei Reaktionen mit organischen Molekülen zwei Rechenwege beschriftet werden: über die Oxidationszahlen oder auch über einen rein mathematischen Ansatz.

Nachfolgend seien zwei Beispiele angeführt, die beliebig erweitert werden können (s. die eingangs 5. erwähnten Reaktionen).

## 5.1. Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd mit $\text{CrO}_4^{2-}$ (saurer Medium)

### 5.1.1. Redoxlösung

#### Schritt 1: vorläufige Ionengleichung



#### Schritt 2: Elektronenbilanzgleichungen mit Hilfe der Oxidationszahlen aufstellen



#### Schritt 3: Elektronenabgleich



#### Schritt 4: Übernahme dieser Korrekturfaktoren in die Anfangsgleichung



#### Schritt 5: Ladungsausgleich

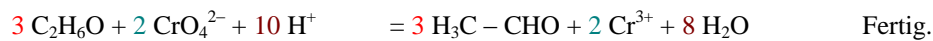
Auf der Eduktseite beträgt die Summe der Ionenladungen  $-4$ .

Auf der Produktseite beträgt die Summe der Ionenladungen  $+6$ .

Da die Reaktion im saueren Medium stattfindet, werden auf der Eduktseite zweckmäßig  $10 \text{H}^+$  zugefügt.

Abzählen des Sauerstoffgehaltes ergibt  $8 \text{H}_2\text{O}$  auf der Produktseite.

#### Schritt 6: Übernahme der Korrekturglieder aus dem Ladungsausgleich

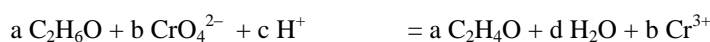


Stöchiometrische Kontrolle

	Edukte	Produkte
C	6	6
H	$18 + 10 = 28$	$12 + 16 = 28$
O	$3 + 8 = 11$	$3 + 8 = 11$
Cr	2	2
Ladungen	+ 6	+ 6

### 5.1.2. Mathematischer Ansatz ; nur Summenformeln notwendig

Vorläufige Reaktionsgleichung: keine Korrektur hinsichtlich C notwendig



$$\begin{array}{rcl} \text{H:} & 6a + c & = 4a + 2d \\ & \mathbf{2a + c} & = \mathbf{2d} \quad \textcircled{1} \\ \text{O:} & a + 4b & = a + d \\ & \mathbf{4b} & = \mathbf{d} \quad \text{in } \textcircled{1} \text{ einsetzen} \\ \text{Ladungen:} & -2b + c & = 3b \\ & \mathbf{c} & = \mathbf{5b} \quad \text{in } \textcircled{1} \text{ einsetzen} \\ & 2a + 5b & = 8b \\ & 2a & = 3b \end{array}$$

Einsetzen ganzer Zahlen  $a = 1$  usw. ergibt mit  $a = 3$  die glatte Zahl  $b = 2$ ; somit sind  $c = 10$  und  $d = 8$ . Das Ergebnis stimmt mit 5.1.1. überein:



## 5.2. Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin mit Fe

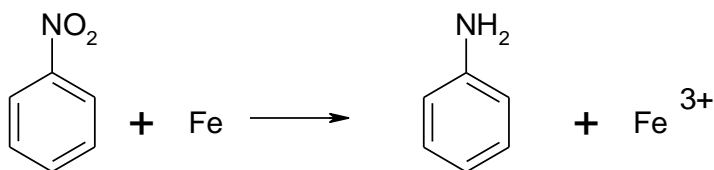
Die Herstellung von Anilin gelingt durch Ammonolyse von Phenol. Ansonsten wird Anilin i.d. R. durch Hydrierung von Nitrobenzol mit Wasserstoff unter katalytischen Bedingungen durchgeführt.

Alternativ kann die Reduktion von Nitrobenzol nach BÉCHAMP auch mit Fe im schwach sauren Medium<sup>7</sup> durchgeführt werden. Die hierbei benötigte Säuremenge ist relativ gering. Die Hauptmenge des für die Reaktion benötigten Wasserstoffs wird vom anwesenden Wasser geliefert.

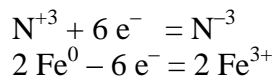
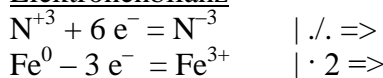
Je nach Reaktionsbedingungen bilden sich Fe- Hydroxide bzw. -Oxidhydrate mit unterschiedlichen Strukturen, die nach Filtration und Calcinierung zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> weiter verarbeitet werden.

Bei diesem Verfahren steht weniger die Gewinnung von Anilin im Vordergrund, sondern die Herstellung von farblich unterschiedlichen Fe- Oxidpigmenten. Deren Farbspektrum reicht von hellgelben, roten, braunen bis zu nahezu schwarzen Tönungen.

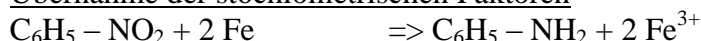
Die vorläufige Reaktionsgleichung lautet:



### Elektronenbilanz

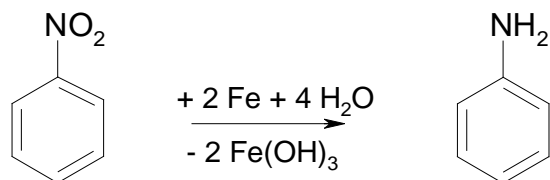


### Übernahme der stöchiometrischen Faktoren



### Ladungsausgleich

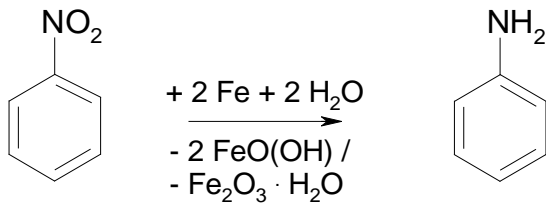
Der Ladungsausgleich erfolgt in diesem Fall durch OH<sup>-</sup>- Ionen, mit dem sich auf der Eduktseite schwerlösliches Fe(OH)<sub>3</sub> bzw. FeO(OH) bilden lässt. Zufügen von 6 OH<sup>-</sup> auf der Produktseite führen zu 4 mol H<sub>2</sub>O auf der Eduktseite. Die Reaktionsgleichung lautet somit:



<sup>7</sup> Den in diesem Zusammenhang (hier z.B. Fe/HCl) oft zitierten Wasserstoff *in statu nascendi* gibt es nicht. Eine Schimäre aus vergangenen Jahrhunderten, die die *Phlogiston*- Hypothese oder die Vorstellung einer magischen *vis vitalis* bei der Entstehung organischer Verbindungen bei weitem überdauerte. Ein munteres Weiterleben des Begriffes *in statu nascendi* kann jedoch aufgrund bestehender Internetseiten und einschlägiger Enzyklopedien u.a.m. als gesichert angesehen werden. Über das gleichfalls interessante Pendant, einen Wasserstoff *in statu moriendi*, wurde indes bislang noch nicht berichtet.

### Korrektur

Wegen  $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 - 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{FeO}(\text{OH})$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erscheint die Formulierung als basisches Fe- Oxid bzw. Fe- Oxidhydrat

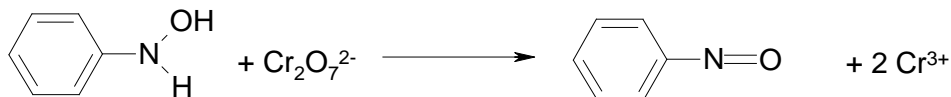


etwas zutreffender.

Die Ausfällung von basischem Fe- Oxid bzw. Fe- Oxidhydrat im schwach sauren Medium ist in Anbetracht des Löslichkeitsproduktes von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mit ca.  $10^{-38} \text{ mol}^4/\text{l}^4$  durchaus plausibel.

### 5.3. Oxidation von Phenylhydroxylamin mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu Nitrosobenzol in kalter $\text{H}_2\text{SO}_4$

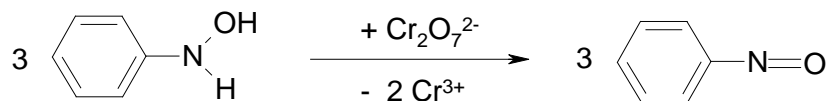
Die unvollständige vorläufige Reaktionsgleichung lautet:



### Elektronenbilanz

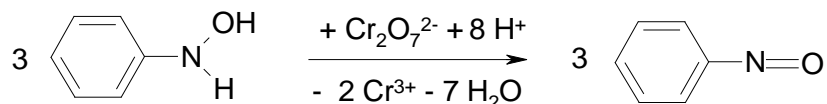


### Übernahme der stöchiometrischen Faktoren



### Ladungsausgleich

Da die Reaktion im sauren Medium erfolgt, müssen auf der Eduktseite  $8 \text{H}^+$  zugefügt werden. Über die Sauerstoffbilanz sind auf der Produktseite  $7 \text{H}_2\text{O}$  erforderlich.



### Literatur

[1] Cotton/Wilkinson, Anorganische Chemie, 4. Auflage (1985), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim; S. 436 u. 766.