Peter Bützer

Mathematisches Ausgleichen von chemischen Reaktionsgleichungen

Selbstverständlich kann man die Gleichungssysteme der stöchiometrischen Koeffizienten von Hand lösen. Wer das am Beispiel der Manganometrie macht, merkt, wie zeitaufwendig diese Arbeit ist. Wenn das Ziel ist, im Chemieunterricht Chemie zu vermitteln, dann kann weder der Stress durch Probieren noch die mathematische „Handwerkerei“ gemeint sein. Das Aufstellen des Gleichungssystems bringt da für die Chemie tiefere Einblicke und der moderne Rechner ist dann didaktisch ein praktisches Werkzeug.

Ausblick

Interessante Besonderheiten als Ausnahmen treten auf, wenn zu wenig Gleichungen mit zu vielen Unbekannten vorhanden sind – ein Anlass für spannende chemische Interpretationen.

Zwei Beispiele

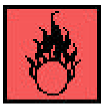
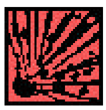
Knallerbsen mit rotem Phosphor

Knallerbsen, ein Versuch der fast immer gelingt – warum eigentlich?

Je eine ***sehr kleine Spatelspitze*** Roter Phosphor wird mit Kaliumchlorat auf einer Eisenplatte vorsichtig und ohne Druck gemischt. Ein Schlag auf das Gemisch mit einem Hammer zeigt als Ergebnis, dass, fast unabhängig von dem Gemischverhältnis, alle Ausgangsstoffe aufgebraucht worden sind. Da stellt sich die Frage: Warum spielt hier die Stöchiometrie fast keine Rolle?

(Dieser Versuch darf nur mit **kleinsten** Mengen und den notwendigen Vorsichtsmassnahmen durchgeführt werden). Die **Reaktionsgleichung** lautet:

a P + b $KClO_3$ → c KCl + d P_2O_5 + e O_2

Bei den folgenden Redoxgleichungen muss die Forderung erfüllt sein, dass gleich viele Elektronen aufgenommen wie abgegeben werden.

	Oxidation:				
d	$2 * P^{0}$	→	$2 * P^{V+}$	$+ 2 * 5 e^-$	$+ 10 e^-$
e	$2 * O^{II-}$	→	$2 * O^{0}$	$+ 2 * 2 e^-$	$+ 4 e^-$
	Reduktion:				
b	Cl^{V+}	→	Cl^{I-}	$- 6 e^-$	$- 6 e^-$

Wird ein Element **o**xidiert, dann wird seine Oxidationszahl p**o**sitiver, wird es **re**duziert, dann wird sie n**e**gativer.

Die Frage stellt sich nun: Welche Kombinationen der Oxidationsgleichungen liefern genau so viele Elektronen, wie die Reduktion aufnehmen kann?

Antwort: 1d + 2e = 3b

a P + 3 $KClO_3$ ➔ c KCl + 1 P_2O_5 + 2 O_2;

der Rest lässt sich leicht ausgleichen

Andere mögliche Antwort: 2d + e = 4b

a P + 4 $KClO_3$ ➔ c KCl + 2 P_2O_5 + 1 O_2: der Rest lässt sich leicht ausgleichen

> Interessante Feststellung:
> Für diese Reaktionsgleichung sind viele verschiedene stöchiometrische Koeffizienten[1] richtig.

Hier einige Beispiele der **Redox**:-Reaktion

	mögliche Varianten											
d	1	2	1	3	1	6	5	7	5	5	11	1
e	2	1	8	3	5	6	1	2	4	4	1	11
b	3	4	7	7	5	7	9	13	11	11	19	9

Die Varianten sind nur deshalb möglich, weil zwei Oxidationen vorliegen und somit mit verschiedenen Kombinationen gleich viele Elektronen abgegeben (Oxidation), wie aufgenommen (Reduktion) werden können.

Aus der **Reaktionsgleichung** ergibt sich das folgende Gleichungssystem (bei den Edukten hat es gleich viele Atome einer Sorte wie bei den Produkten):

P: a = 2d

K: b = c

Cl: b = c

O: 3b = 5d + 2e

Aus den **Redoxgleichungen** erhält man überdies mit den Elektronen

10d + 4e = 6b

(links Oxidation, rechts Reduktion). Diese Gleichung ist mit der O-Gleichung äquivalent, weshalb schliesslich für die 5 Unbekannten a,b,c,d,e nur 3 Gleichungen verbleiben, von denen wir ausserdem die triviale Gleichung b=c aus dem Lösungsprozess heraushalten können, da c sonst nicht vorkommt. Mit dem Solver (Ti 89 oder Ti 92+) ergibt die Eingabe

solve(a=2*d and 3*b=5*d+2*e,{a,b,d,e})

die Lösung:

[1] Stöchiometrischer Koeffizient nach IUPAC, stöchiometrische Zahl nach DIN und stöchiometrischer Faktor in der allgemeinen chemischen Literatur.

a=2·@2 and b=(2·@1+5·@2)/3 and d=@2 and e=@1

@1: Dieses Symbol gibt an, dass der Parameter frei wählbar ist. Das ist wohl mathematisch richtig, chemisch müssen aber ganze Zahlen vorliegen, somit können wir bestimmte Werte zuordnen:

Macht man d ganzzahlig, d=@2=1, so wird:
a=2 and b= (5d+e)/3 and c=b. e=@1 muss nun so gewählt werden, dass b und c ganzzahlig werden; das gilt für e=@1=2, 5, 8, 11, 14 etc. (also immer 3er- Schritte)
Mit d=2 erhält man a=4. Ganze Zahlen erhält man für b=c, wenn e=1, 4, 7, 10, 13,... (auch hier wieder 3er-Schritte).

Mit d=3 erhält man a=6. Ganze Zahlen erhält man für b=c, wenn e= 0, 3, 6, 9, 12,.....

a muss immer gerade sein, weil Phospor stets als P_2 in der Substanz P_2O_5 vorhanden ist.
Extremfall:

a= 0, falls e= 3 heisst, dass sich auch Sauerstoff bildet, wenn kein Phosphor vorhanden ist. (Korrekte Reaktion: **$2\ KClO_3 \rightarrow KCl + KClO_4 + O_2$**)

Ein anderer Extremfall ist:

a=1000 and b= 2*(@1+1250)/3 and c= 2*(@1+1250)/3 and d=500 and e=@1;
e= 1, 4, 7, 10, 13,...
a= 1000. b=834, c=834, d=500, e=1

Stöchiometrische Koeffizienten der Knallerbsen-Reaktion

a P +	**b $KClO_3$**	**→** $P/KClO_3$	**c KCl +**	**d P_2O_5 +**	**e O_2**
0	2	0	2	0	3
2	n		n	1	(n-1)/2 * 3-1
2	13	0.15	13	1	17
2	11	0.18	11	1	14
2	9	0.22	9	1	11
2	7	0,29	7	1	8
2	5	0,40	5	1	5
2	3	0,67	3	1	2
4	4	1,00	4	2	1
6	5	1.2	5	3	0
6	7	0,86	7	3	3
10	11	0,91	11	5	4
10	9	1,11	9	5	1
66	59	1,12	59	33	6
1000	834	1,199	834	500	1

Die Folgerungen aus dieser Besonderheit:

- Der Extremfall, bei welchem überhaupt kein Phosphor benötigt wird, ist die Zersetzungsreaktion von $KClO_3$ mit Sauerstofffreisetzung. Die Instabilität dieser Substanz kann in unserem Beispiel als ein Extremfall der Lösungen erkannt werden.
- Die Reaktion läuft bei verschiedensten Verhältnissen von $P/KClO_3$ = 0 bis 1,2 vollständig ab – sie ist in diesem Bereich nicht vom Mischungsverhältnis abhängig (je eine Spatelspitze beider Ausgangsstoffe und trotzdem keine Rückstände) – der Versuch gelingt daher immer.
- Je mehr Kaliumchlorat, im Verhältnis zum Phosphor, desto stärker der Knall, weil pro Anzahl eingesetzte Teilchen mehr Gasteilchen produziert werden.
- Der Hammerschlag bringt die beiden Stoffe so nahe zusammen, dass die Elektronen vom Phosphor und Sauerstoff auf Chlor überspringen können.

Was ist nun der Vorteil mit dem Rechner

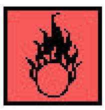
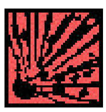
- Der Rechner oder das Mathematikprogramm zeigt uns an, dass das Gleichungssystem auch mit den 5 Gleichungen für 5 Unbekannte nicht genügend bestimmt ist.
- Die praktische Konsequenz aus dieser Aussage ist, dass die Reaktion von den Mengenverhältnissen in einem bestimmten Bereich unabhängig ist - man muss nicht abwägen und die Reaktion läuft trotzdem vollständig.
- Zudem erlaubt uns der Rechner ohne zu grossen Aufwand Extremwerte zu bestimmen, die für die chemische Reaktion zulässig sind.
- Ein Extremwert ist besonders interessant, da er die Instabilität von Kaliumchlorat aufzeigt.

Schwefelerbsen

Wird der rote Phosphor durch Schwefel ersetzt, dann läuft die Reaktion auch, nur ist das Gemisch viel weniger reib- und schlagempfindlich. Dieses Gemisch wurde bei Schwefel-Zündhölzern verwendet. Das Gemisch mit Schwefel ist viel weniger schlagempfindlich als mit Phosphor. Die oft ausbleibende Zündung des Pulvergemisches mit dem Hammer hat dazu geführt, dass Experimente durchgeführt wurden, das Gemisch zu optimieren. Ca. 20 Gramm vom Material der vielen erfolglosen Versuche wurde gesammelt und in einen Mörser gegeben. Am 10 Januar 2000 führte das in Sirnach (Kanton Thurgau, Schweiz) zu einer Explosion mit schweren Verletzungen.

Hier lautet die **Reaktionsgleichung**:

$a\ \{S\} + b\ KClO_3 \rightarrow c\ KCl + d\ SO_2 + e\ SO_3 + f\ O_2$

Sie führt auf die Gleichungen:

S: a = d + e
K: b = c
Cl: b = c
O: 3b = 2d +3e + 2f

Redox:
d (SO_2): $S^0 \rightarrow S^{IV+}$ + 4 e
e (SO_3): $S^0 \rightarrow S^{VI+}$ + 6 e
f: (O_2) : $O^{II-} \rightarrow O^0$ + 2e

b: $Cl^{V+} \rightarrow Cl^{I-}$ - 6e

Gleichung für Redox: Abgabe = Aufnahme

4d + 6e +2f = 6b

Hier ist die Redox-Gleichung nicht äquivalent zu einer der Gleichungen, die sich aus der Reaktionsgleichung ergeben.

Wiederum können wir die triviale Gleichung b=c aus dem Lösungsvorgang heraushalten, da c sonst nicht vorkommt. Es verbleiben 3 Gleichungen für 5 Unbekannte. Die Solver-Eingabe lautet

```
solve(a=d+e and 3*b=2*d+3*e+2*f and
      4*d+6*e+2*f=6*b,{a,b,d,e,f})
```

und führt zum Resultat

a=@1+@2 and b=(3·@1+2·@2)/3 and d=@2 and e=@1 and f=0.

Schreibt man abgekürzt @:=@1 und wählt für d=@2 der Reihe nach d=0,3,6,9,...,, so ergibt sich die folgende Tabelle:

Stöchiometrische Koeffizienten der Schwefelerbsen-Reaktion

a **{S}+**	**b** **$KClO_3$**	→ {S}/$KClO_3$	**c** **KCl+**	**d** **SO_2+**	**e** **SO_3+**	**f** **O_2**
0	2	0	2	0	0	3
1	1	1/1=1	1	0	1	
@	@	@>1 nicht erlaubt		0	@	0
3 96 g	2 122,5 g	3/2=1.5 a=0, s.oben	2	3	0	0
@+3	@+2		@+2	3	@	0
@+6	@+4		@+4	6	@	0
@+9	@+6		@+6	9	@	0
@+12	@+8		@+8	12	@	0

a=0: bekannte Reaktion der Zersetzung von $KClO_3$ in der Hitze, ohne weitere Substanzen.

Die geringe Schlagempfindlichkeit des Schwefel-Kaliumchlorat-Gemischs hat schliesslich dazu verleitet, das im Mörser gesammelte Gemisch mit dem Pistill zu mischen.... mehrere Gramm!! Was vorher nicht reagiert hatte führte nun zur, diesmal unerwünschten, Explosion. Das tragische an diesem Unfall ist auch, dass die Versuche nach der dargestellten Theorie völlig unnötig waren – aber diese Theorie fehlt noch heute in fast allen Lehrbüchern.

Das wirksamste Gemisch, mit dem grössten Anteil an Gasen, lässt sich theoretisch berechnen.

Folgerung aus dem Vergleich der beiden Reaktionen:
Für Demonstrationen ist es besser ein Gemisch von Kaliumchlorat und rotem Phosphor, und nicht Schwefel zu verwenden. Dieses Gemisch reagiert besser, ist schlagempfindlicher. Von diesem „Sprengstoff" dürfen nur kleinste Mengen verwendet werden.

Anschrift des Autors:
Prof. Dr. Peter Bützer
Pädagogische Hochschule
Nokerstrasse 27
CH-9004 St. Gallen
email: peter.buetzer@unisg.ch