

Redoxreaktion und Oxidationszahl

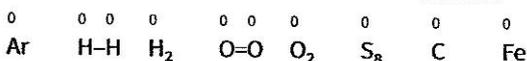
Im Laufe der Zeit wurden unterschiedliche Definitionen für die Begriffe **Oxidation** und **Reduktion** entwickelt. Ursprünglich verstand man unter Oxidation eine *Sauerstoffaufnahme* und unter Reduktion eine *Sauerstoffabgabe*. Nach dem heute allgemein gültigen Konzept wird eine Oxidation als *Elektronenabgabe* und eine Reduktion als *Elektronenaufnahme* definiert.

Oxidationszahl. Bei Redoxreaktionen in der organischen Chemie lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden, welche Atome bei der Reaktion Elektronen abgeben und welche Elektronen aufnehmen. Damit alle Redoxreaktionen als *Elektronenübertragungsreaktionen* beschrieben werden können, hat man die **Oxidationszahl** eingeführt. Sie gibt die Anzahl der Ladungen an, die ein Atom in einer Verbindung hat, wenn man sich vorstellt, die Verbindung sei aus Ionen aufgebaut. Für diesen *formalen Ansatz* ordnet man die Bindungselektronen dem elektronegativeren Bindungspartner zu. Die Oxidationszahlen der einzelnen Atome werden als römische Zahlen über die Atomsymbole geschrieben. Die Oxidationszahl I bedeutet Abgabe eines Elektrons, -I bedeutet Aufnahme eines Elektrons.

Beispiel: Im Chlorwasserstoff-Molekül ordnet man dem elektronegativeren Chlor-Atom beide Bindungselektronen der H-Cl-Bindung zu. Dadurch erhöht sich die Zahl seiner Außenelektronen von sieben auf acht. Das Chlor-Atom im HCl-Molekül hat damit im Vergleich zu einem freien Chlor-Atom *formal* ein Elektron aufgenommen: Das Chlor-Atom wurde reduziert. Die Erhöhung der negativen Ladung wird durch die Oxidationszahl -I angezeigt. Das Wasserstoff-Atom hat entsprechend - verglichen mit dem elementaren Zustand - ein Elektron abgegeben: Es wurde also oxidiert. Die formale Abgabe des Elektrons wird durch die Oxidationszahl I angezeigt.

Ermittlung von Oxidationszahlen. Die Oxidationszahlen in elementaren Stoffen, Verbindungen und Ionen lassen sich nach folgenden Regeln ermitteln:

1. Bindungselektronen zwischen *gleichartigen Atomen* werden auf beide Atome aufgeteilt. Die Atome elementarer Stoffe haben daher die Oxidationszahl Null:

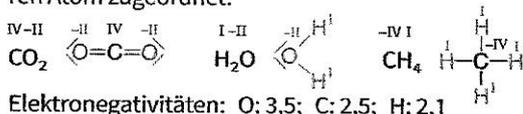


Eine Oxidationszahl gilt immer für *alle* Atome über denen sie steht: Die 0 über der Formel H₂ bedeutet also, dass beide H-Atome die Oxidationszahl 0 haben.

2. In *Verbindungen* ist die Oxidationszahl von Metallen immer positiv. Bei Alkalimetallen ist sie immer I, bei Erdalkalimetallen immer II.

Wasserstoff: immer I (außer in Metallhydriden -I),
Sauerstoff: immer -II (außer in Peroxiden -I).

3. In einer *polaren Elektronenpaarbindung* werden die Bindungselektronen jeweils ganz dem elektronegativeren Atom zugeordnet:



Elektronegativitäten: O: 3,5; C: 2,5; H: 2,1

4. In *neutralen Teilchen* ist die Summe der Oxidationszahlen aller Atome gleich Null:



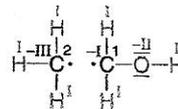
5. In *Ionen* entspricht die Summe der Oxidationszahlen aller Atome der Ionenladung:

Beispiel: Sulfat-Ion (SO₄²⁻)
Ionenladung: 2-; Oxidationszahlen: SO₄²⁻
Summe der Oxidationszahlen: VI + 4 · (-II) = -II

Oxidationszahlen unterschiedlich gebundener Atome. Geht man im Falle von Ethanol von der Molekülformel C₂H₆O aus, ergibt sich für die C-Atome die Oxidationszahl -II:



Die beiden C-Atome sind jedoch mit unterschiedlichen Bindungspartnern verbunden. Für die einzelnen C-Atome ergeben sich daher unterschiedliche Oxidationszahlen:



Das C-1-Atom hat fünf Elektronen, seine Oxidationszahl ist -I.

Das C-2-Atom hat sieben Elektronen, seine Oxidationszahl ist -III.

Der Mittelwert beider Oxidationszahlen ist gleich -II. Dies stimmt mit der Berechnung über die Molekülformel überein.

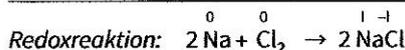
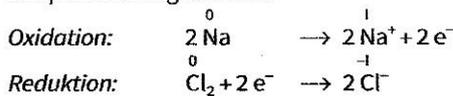
Nomenklatur. Oxidationszahlen werden auch bei der Benennung von Verbindungen verwendet.

Beispiel: Cu₂O: Kupfer(I)-oxid (gelesen: „Kupfer-eins-oxid“).

Aufstellen von Reaktionsgleichungen. Mithilfe von Oxidationszahlen lassen sich Reaktionsgleichungen einfach aufstellen.

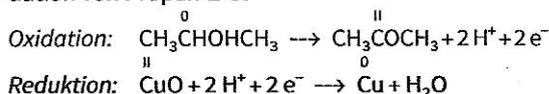
1. Wenn bei einer chemischen Reaktion Ionen entstehen, werden bei der Oxidation tatsächlich Elektronen abgegeben; bei der Reduktion werden diese Elektronen aufgenommen.

Beispiel: Bildung von NaCl

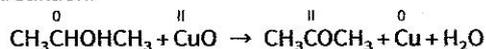


2. Bei Molekülverbindungen entspricht eine Oxidation nur *formal* einer Abgabe von Elektronen und eine Reduktion nur *formal* einer Aufnahme von Elektronen. Deshalb werden die Begriffe *Oxidation* und *Reduktion* erweitert: Bei einer Oxidation erhöht sich die Oxidationszahl, bei einer Reduktion erniedrigt sich die Oxidationszahl.

Bei organischen Verbindungen gibt man Oxidationszahlen nur für die C-Atome an, bei denen sich die Oxidationszahl ändert. *Beispiel:* Bildung von Aceton durch Oxidation von Propan-2-ol



Redoxreaktion:



Oxidationszahlen sind Hilfsmittel, um die Anzahl übertragener Elektronen bei Redoxreaktionen zu bestimmen. Dabei entspricht eine Erhöhung der Oxidationszahl einer Elektronenabgabe, also einer Oxidation; eine Erniedrigung einer Elektronenaufnahme, also einer Reduktion.