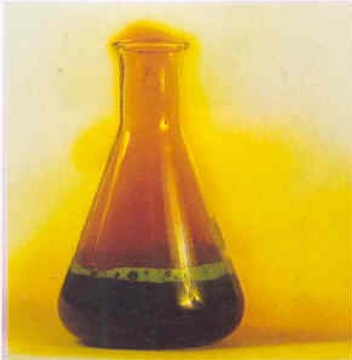


I. Erklärungen, II. Aufgaben zum Thema Redoxreaktionen

Die wichtigste Buchseite (S.74); besonders was im grünen Kasten steht => nächste Seite

74 Redoxreaktionen



1 Kupfer reagiert mit Salpetersäure.

Gefahrenhinweis: Salpetersäure ist ätzend (C) und brandfördernd (O). Die entstehenden Gase sind hochgiftig (T+). Der Versuch muss daher im Abzug durchgeführt werden!

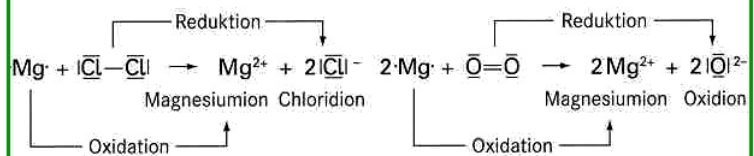
Info

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Oxidationszahl (Oxidationsstufe) anzugeben. Sie kann als römische oder arabische Ziffer rechts oben neben dem Elementsymbol (also als Hochzahl) oder über dem Elementsymbol angegeben werden. Verwendet man arabische Ziffern, kann es allerdings leichter zu einer Verwechslung mit Ionenladungen kommen.

5.2 Redoxreaktion und Oxidationszahl

Reduktion und Oxidation – ein unzertrennliches Paar. Keine Oxidation ist ohne Reduktion und keine Reduktion ohne Oxidation möglich – stets findet eine *Redoxreaktion* statt. Wie die Teilgleichungen zeigen, wirkt ein Reaktionspartner immer als *Elektronendonator* und der andere als *Elektronenakzeptor*. Hier lässt sich, ähnlich wie bei den Protolysen (→ 4.3), das Donator-Akzeptor-Prinzip erkennen.

Bei den Reaktionen von Magnesium mit Sauerstoff und Chlor sieht das so aus: Chloratome bzw. Sauerstoffatome werden reduziert und wirken als Oxidationsmittel. Magnesiumatome werden oxidiert und wirken als Reduktionsmittel.



Die Redoxreaktion ist ein Elektronenübergang vom Elektronendonator (Reduktionsmittel) zum Elektronenakzeptor (Oxidationsmittel).

Die Redoxgleichung. Da die Redoxreaktion in einem *Elektronenübergang* besteht, muss die Zahl der bei der Oxidation abgegebenen und der bei der Reduktion aufgenommenen Elektronen gleich sein. Ein Magnesiumatom gibt zwei Valenzelektronen ab. Da ein Sauerstoffatom zwei Elektronen aufnimmt, muss zwangsläufig das Sauerstoffmolekül $2 \cdot 2 = 4$ Elektronen aufnehmen. Somit werden für die Reduktion des Sauerstoffmoleküls 2 Magnesiumatome oxidiert. Dies ist bei den Koeffizienten in der Reaktionsgleichung zu berücksichtigen (→ M 9).

Das Problem: Oxidation oder Reduktion? Gibt man konzentrierte Salpetersäure auf metallisches Kupfer, so entstehen in heftiger Reaktion ein braunes Gas und eine grüne, nach Wasserzugabe blaue Lösung (Abb. 1). Die blaue Farbe geht auf hydratisierte Kupfer(II)-Ionen $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ zurück, also wurde Kupfer oxidiert: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$. Aus der Salpetersäure entstand braunes Stickstoffdioxid NO_2 . Liegt hier eine Reduktion vor?

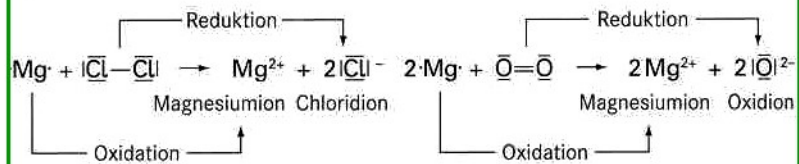
Die Oxidationszahl: Hilfsmittel bei komplizierten Redoxreaktionen.

Die Erhöhung der positiven Ladung eines Ions wird als Oxidation bezeichnet. Somit ist der Übergang $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+}$ ebenso wie der Übergang $\text{Cu}^{+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ eine Oxidation. Allerdings ist das Kupfer(II)-ion höher oxidiert: Es besitzt eine höhere *Oxidationsstufe*. Diese wird durch die *Oxidationszahl* (OZ) ausgedrückt, die man in römischen Ziffern mit positivem bzw. negativem Vorzeichen über das Elementsymbol schreibt.

Die Oxidationszahl beschreibt die Oxidationsstufe, in der sich ein Atom befindet, und ist eine formale Hilfsgröße beim Aufstellen der Elektronenbilanz von Redoxreaktionen. Sie wird als römische Ziffer über das Elementsymbol geschrieben.

Reduktion und Oxidation – ein unzertrennliches Paar. Keine Oxidation ist ohne Reduktion und keine Reduktion ohne Oxidation möglich – stets findet eine *Redoxreaktion* statt. Wie die Teilgleichungen zeigen, wirkt ein Reaktionspartner immer als *Elektronendonator* und der andere als *Elektronenakzeptor*. Hier lässt sich, ähnlich wie bei den Protolysen (→ 4.3), das Donator-Akzeptor-Prinzip erkennen.

Bei den Reaktionen von Magnesium mit Sauerstoff und Chlor sieht das so aus: Chloratome bzw. Sauerstoffatome werden reduziert und wirken als Oxidationsmittel. Magnesiumatome werden oxidiert und wirken als Reduktionsmittel.

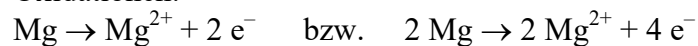


Die Redoxreaktion ist ein Elektronenübergang vom Elektronendonator (Reduktionsmittel) zum Elektronenakzeptor (Oxidationsmittel).

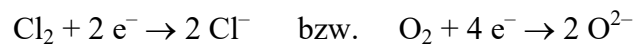
Die Redoxgleichung. Da die Redoxreaktion in einem *Elektronenübergang* besteht, muss die Zahl der bei der Oxidation abgegebenen und der bei der Reduktion aufgenommenen Elektronen gleich sein. Ein Magnesiumatom gibt zwei Valenzelektronen ab. Da ein Sauerstoffatom zwei Elektronen aufnimmt, muss zwangsläufig das Sauerstoffmolekül 2 · 2 = 4 Elektronen aufnehmen. Somit werden für die Reduktion des Sauerstoffmoleküls 2 Magnesiumatome oxidiert. Dies ist bei den Koeffizienten in der Reaktionsgleichung zu berücksichtigen (→ M 9).

Die Verwendung der Elektronenformeln bei den Reaktionen des Magnesiums macht, dass man sehen kann, wie die Elektronen übertragen wurden vom Magnesium zum Chlor bzw. zum Sauerstoff

Oxidationen:



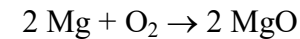
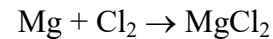
Reduktionen:



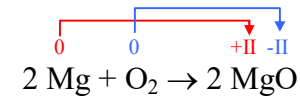
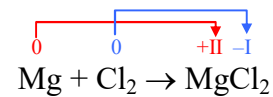
Oxidation und Reduktion sind die Halbreaktionen (Teilgleichungen), die aber nicht getrennt von einander ablaufen. Die Oxidation liefert e⁻, die Reduktion verbraucht sie, und zwar immer genausoviele, wie die Oxidation aniefert

Dass im Folgenden Magnesium einerseits mit Sauerstoff, andererseits mit Chlor reagiert, soll aufzeigen, dass Redoxreaktionen nicht an Sauerstoff gebunden sind, wie es die historische Definition besagt (Sauerstoffaufnahme = Oxidation bzw. Sauerstoffabgabe = Reduktion)

Die Reaktionen sind mit Elektronenformeln (Lewis-Formeln) geschrieben; zum Vergleich die Reaktionen mit einfachen Formeln der Stoffe:

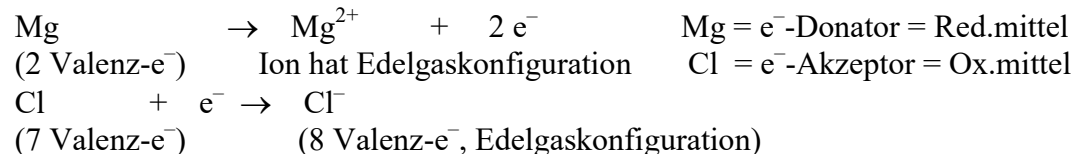


Solche einfachen Stoffgleichungen lassen den Elektronenübergang nicht erkennen. Ein Grund, dass Oxidationszahlen (OZ) einführt. Die OZ sind formale Ladungszahlen, die den Ladungszustand der Atome deutlich machen und deren Änderung den Elektronenübergang leicht ablesbar machen:



das **Positiverwerden** der OZ zeigt die **Oxidation, (e⁻-Abgabe)** an
ihr **Negativerwerden** zeigt die **Reduktion (e⁻-Aufnahme)** an.

Die „Triebkraft“ für den Elektronenübergänge dieser Art ist die Erreichung des stabilen Edelgaszustands:



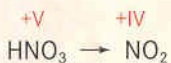
Regeln zum Aufstellen von Oxidationszahlen:

- Bei Elementen ist die OZ = 0, z. B. $\overset{0}{\text{Fe}}, \overset{0}{\text{Cl}}_2$.
- Bei Atomionen entspricht die OZ der Ionenladung, z. B. $\overset{III}{\text{Fe}}^{3+}, \overset{-I}{\text{Cl}}^-$.
- Bei ungeladenen Molekülen muss die Summe der OZ = 0 sein.
- Bei Molekülionen entspricht die Summe der OZ der Ionenladung.
- Bei Verbindungen aus verschiedenen Atomen muss man folgende Regeln mit abnehmender Priorität beachten:
 1. Metallatome: OZ > 0
 2. Fluoratom: OZ = -I
 3. Wasserstoffatome: OZ = I
 4. Sauerstoffatome: OZ = -II
 5. Chlor-, Brom-, Iodatome: OZ = -I

Beispiele:

- $\overset{I}{\text{Na}}\overset{-I}{\text{H}}$: Na als Metallion erhält die OZ = I, folglich muss das H-Atom die OZ = -I erhalten (Regel 1 vor Regel 3).
- $\overset{I}{\text{H}}_2\overset{-I}{\text{O}}_2$: OZ(H) = I, OZ(O) = -I (nicht -II, da Regel 3 vor Regel 4)
- $\overset{I}{\text{H}}_2\overset{VI}{\text{S}}\overset{-II}{\text{O}}_4$: $2 \cdot \text{OZ}(\text{H}) + \text{OZ}(\text{S}) + 4 \cdot \text{OZ}(\text{O}) = 0$
 $2 \cdot (I) + \text{OZ}(\text{S}) + 4 \cdot (-II) = 0$
 $\Rightarrow \text{OZ}(\text{S}) = VI$
- $\overset{V}{\text{N}}\overset{-II}{\text{O}}_3$: $\text{OZ}(\text{N}) + 3 \cdot \text{OZ}(\text{O}) = -1$
 $\text{OZ}(\text{N}) + 3 \cdot (-II) = -1$
 $\Rightarrow \text{OZ}(\text{N}) = V$

Die Lösung des Problems. Nun sind wir auch in der Lage, den Übergang von der Salpetersäure zum Stickstoffdioxid in unserem Versuch (Abb. 1) als Reduktion zu erkennen:



Die Oxidationszahl des Stickstoffs nimmt von +V auf +IV ab!

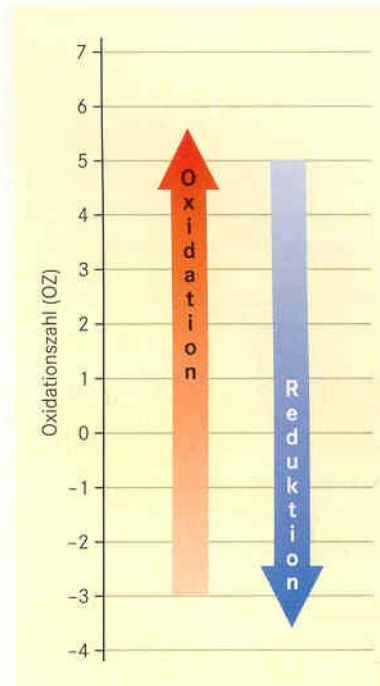
Reduktion zeigt sich in der Abnahme der Oxidationszahl, Oxidation in einem Anstieg der Oxidationszahl (Abb. 2).

Aufgaben

- 1 Ermittle die Oxidationszahlen der fett gedruckten Bindungspartner in folgenden Molekülen oder Molekülionen:

a) SiO_2	b) P_4O_{10}	c) H_2SO_3	d) MnO_4^-
e) C_2H_6	f) MnO_4^{3-}	g) H_2S	h) N_2
- 2 Überprüfe anhand der Oxidationszahlen, ob es sich bei den folgenden Veränderungen um eine Oxidation, eine Reduktion oder keinen Redoxvorgang handelt:

a) H_2S zu S	d) SO_2 zu H_2SO_3
b) NO_2 zu HNO_3	e) H_3PO_4 zu HPO_4^{2-}
c) H_2SO_4 zu SO_4^{2-}	f) CrO_4^{2-} zu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



2 Bei Oxidation und Reduktion ändern sich die Oxidationszahlen.

Info

Da Fluor das elektronegativste Element ist, erhält Sauerstoff in Fluorverbindungen eine positive Oxidationszahl:



Wie stellt man eine Redoxgleichung auf? → M 9

Erklärungen zu den Oxidationszahlen

Die Oxidationszahl beschreibt die Oxidationsstufe, in der sich ein Atom befindet, und ist eine formale Hilfsgröße beim Aufstellen der Elektronenbilanz von Redoxreaktionen. Sie wird als römische Ziffer über das Elementsymbol geschrieben.

Diese 4 Regeln lassen sich auf 1 Regel zurückführen

Regeln zum Aufstellen von Oxidationszahlen:

- Bei Elementen ist die OZ = 0, z. B. $\overset{0}{\text{Fe}}$, $\overset{0}{\text{Cl}_2}$.
- Bei Atomionen entspricht die OZ der Ionenladung, z. B. $\overset{\text{III}}{\text{Fe}^{3+}}$, $\overset{-\text{I}}{\text{Cl}^-}$.
- Bei ungeladenen Molekülen muss die Summe der OZ = 0 sein.
- Bei Moleküllionen entspricht die Summe der OZ der Ionenladung.

Auch die folgenden „Prioritätsregeln“ haben eine gemeinsame Ursache

- Bei Verbindungen aus verschiedenen Atomen muss man folgende Regeln mit abnehmender Priorität beachten:

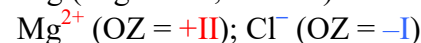
1. Metallatome: OZ > 0
2. Fluoratom: OZ = -1
3. Wasserstoffatome: OZ = +1
4. Sauerstoffatome: OZ = -2
5. Chlor-, Brom-, Iodatome: OZ = -1

Ausnahmen: Zu 4. In der Chemie des Elements Sauerstoffs sind *Peroxide* besonders wichtig, weil sie besonders reaktionsfähig sind, *merke* besonders das

$\overset{+\text{I}}{\text{H}} \overset{-\text{I}}{\text{O}}$
Wasserstoffperoxid H_2O_2 in allen *Peroxiden* OZ von O = -1

Erklärungen zur Definition im Buch

„**OZ beschreibt die Oxidationsstufe**“: diese Stufe meint den Ladungszustand (Oxidationszustand) eines Atoms: leicht zu sehen bei einzelnen Atomen und Ionen; Beispiele: Mg (ungeladen; OZ = 0)



„**formales Hilfsmittel beim Aufstellen der Elektronenbilanz von Redoxreaktionen**“: Die OZ dient einfach zum Abzählen der Elektronen. „*formal*“ heißt, dass die Ladungszustände oft nicht real existieren, sondern nach bestimmten Regeln „*formal*“ zugeteilt werden; Beispiel Methan



Die Ionen C^{-4} und H^+ sind in dieser Verbindung überhaupt nicht real, C ist lediglich minimal elektronegativer als H, das genügt aber, dass ihm alle Bindungselektronen zugeteilt werden und er vom Wasserstoff formal (!) 4 zusätzliche e^- erhalten hat.

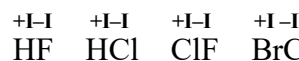
Die übergeordnete Regel lautet: **die OZ-Summe ist gleich der Gesamtladung** des Stoffes

Cl_2 Elemente sind immer ungeladene Stoffe, ihre Atome haben also OZ = 0

CH_4 ist ungeladen OZ-Summe = $(-\text{IV} + [4 \cdot +\text{I}]) = 0$

SO_4^{2-} ist doppelt negativ geladen OZ-Summe = $(+\text{VI} + [4 \cdot -\text{II}]) = -2$

Die übergeordnete Regel lautet: **je elektronegativer ein Element, desto höher ist seine negative Ladungspriorität**



das elektronegativere Element setzt sich durch es steht auch immer rechts und trägt die Endung -id (Hydrogenchlorid, Chlorfluorid, Bromchlorid). Weil Metalle die geringste EN haben sind sie immer

$\overset{+\text{II}}{\text{Mg}} \overset{-\text{I}}{\text{Cl}}$
positiv geladen, entsprechend ihrer Wertigkeit Mg(II)chlorid MgCl_2

Weitere Ausnahmen: Zu 5. Chlor-, Brom-, Iodatome haben nur in *Chloriden, Bromiden und Iodiden* die OZ = -1, es gibt viele Gegenbeispiele, z.B.

$\overset{+\text{I}+\text{V}-\text{II}}{\text{HClO}_3}$
Chlorsäure HClO_3 O ist elektronegativer als Cl, das in deswegen in einen positiven Ladungszustand gezwungen wird (vgl. ClF)

Beispiele:

- $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{H}}$: Na als Metallion erhält die OZ = I, folglich muss das H-Atom die OZ = -I erhalten (Regel 1 vor Regel 3).

- $\overset{+1}{\text{H}_2}\overset{-1}{\text{O}_2}$: OZ(H) = I, OZ(O) = -I (nicht -II, da Regel 3 vor Regel 4)

- $\overset{+1}{\text{H}_2}\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}_4}$: $2 \cdot \text{OZ}(\text{H}) + \text{OZ}(\text{S}) + 4 \cdot \text{OZ}(\text{O}) = 0$
 $2 \cdot (\text{I}) + \text{OZ}(\text{S}) + 4 \cdot (-\text{II}) = 0$
 $\Rightarrow \text{OZ}(\text{S}) = \text{VI}$

- $\overset{+5}{\text{N}}\overset{-2}{\text{O}_3}$: $\text{OZ}(\text{N}) + 3 \cdot \text{OZ}(\text{O}) = -1$
 $\text{OZ}(\text{N}) + 3 \cdot (-\text{II}) = -1$
 $\Rightarrow \text{OZ}(\text{N}) = \text{V}$

Die Berechnungsbeispiele gehen alle nach dem gleichen Muster
Man schaut nach der höheren Priorität und legt danach fest z.B. H=+I
und ergänzt das Element mit der niedrigeren Priorität über die Ladungssumme

• OZ(H) = +I, • Ladungssumme $\text{H}_2\text{O}_2 = 0$, • $\Rightarrow \text{OZ}(\text{O}) = -\text{I}$

S und N haben keine hohe Priorität, deswegen müssen deren OZ über die Ladungssummen-Regel berechnet werden.

Aufgaben

- 1) Sieh dir auf YouTube Videos zur Erklärung der OZ an.
- 2) Bearbeite folgende Aufgaben aus dem Buch S.74

Aufgaben

1) Ermittle die Oxidationszahlen der fett gedruckten Bindungspartner in folgenden Molekülen oder Moleküllionen:

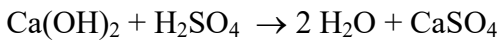
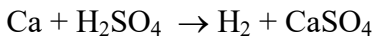
- a) **SiO₂** b) **P₄O₁₀** c) **H₂SO₃** d) **MnO₄⁻**
 e) **C₂H₆** f) **MnO₄³⁻** g) **H₂S** h) **N₂**

2) Überprüfe anhand der Oxidationszahlen, ob es sich bei den folgenden Veränderungen um eine Oxidation, eine Reduktion oder keinen Redoxvorgang handelt:

- a) H₂S zu S d) SO₂ zu H₂SO₃
 b) NO₂ zu HNO₃ e) H₃PO₄ zu HPO₄²⁻
 c) H₂SO₄ zu SO₄²⁻ f) CrO₄²⁻ zu Cr₂O₇²⁻

3) Welche von beiden folgenden Reaktionen ist eine Redoxreaktion, welche nicht?

Beantworte anhand von Oxidationszahlen:



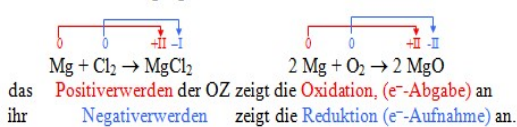
4) Ergänze deine Hefteinträge in Form der folgenden Texte (weiter oben besser lesbar)

Dass im Folgenden Magnesium einerseits mit Sauerstoff, andererseits mit Chlor reagiert, soll aufzeigen, dass Redoxreaktionen nicht an Sauerstoff gebunden sind, wie es die historische Definition besagt (Sauerstoffaufnahme = Oxidation bzw. Sauerstoffabgabe = Reduktion)

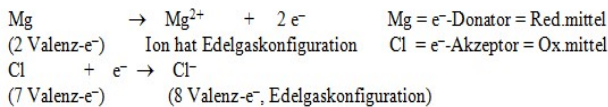
Die Reaktionen sind mit Elektronenformeln (Lewis-Formeln) geschrieben; zum Vergleich die Reaktionen mit einfachen Formeln der Stoffe:



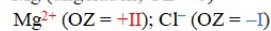
Solche einfachen Stoffgleichungen lassen den Elektronenübergang nicht erkennen. Ein Grund, dass Oxidationszahlen (OZ) einführt. Die OZ sind formale Ladungszahlen, die den Ladungszustand der Atome deutlich machen und deren Änderung den Elektronenübergang leicht ablesbar machen:



Die „Triebkraft“ für den Elektronenübergänge dieser Art ist die Erreichung des stabilen Edelgaszustands:



„**OZ beschreibt die Oxidationsstufe**“: diese Stufe meint den Ladungszustand (Oxidationszustand) eines Atoms: leicht zu sehen bei einzelnen Atomen und Ionen; Beispiele: Mg (ungeladen; OZ = 0)



„**formales Hilfsmittel beim Aufstellen der Elektronenbilanz von Redoxreaktionen**“: Die OZ dient einfach zum Abzählen der Elektronen. „*formal*“ heißt, dass die Ladungszustände oft nicht real existieren, sondern nach bestimmten Regeln „*formal*“ zugeteilt werden; Beispiel Methan



Die Ionen C⁻⁴ und H⁺¹ sind in dieser Verbindung überhaupt nicht real, C ist lediglich minimal elektronegativer als H, das genügt aber, dass ihm alle Bindungselektronen zugeteilt werden und er vom Wasserstoff formal (!) 4 zusätzliche e⁻ erhalten hat.

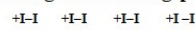
Die übergeordnete Regel lautet: **die OZ-Summe ist gleich der Gesamtladung** des Stoffes

Cl₂ Elemente sind immer ungeladene Stoffe, ihre Atome haben also OZ = 0

CH₄ ist ungeladen OZ-Summe = (-IV + [4 · +I]) = 0

SO₄²⁻ ist doppelt negativ geladen OZ-Summe = (+VI + [4 · -II]) = -2

Die übergeordnete Regel lautet: **je elektronegativer ein Element, desto höher ist seine negative Ladungspriorität**



das elektronegativere Element setzt sich durch es steht auch immer rechts und trägt die Endung -id (Hydrogenchlorid, Chlorfluorid, Bromchlorid). Weil Metalle die geringste EN haben sind sie immer

positiv geladen, entsprechend ihrer Wertigkeit Mg(II)chlorid MgCl₂