

# Chemische Grundlagen III



04.07.2020

# Übersicht

## 1. Ausbildungsjahr

- Atome, Elemente, Periodensystem 28.5.20
- Chemische Reaktionen 25.6.20
- Redoxreaktionen, Oxidationszahlen ← 2.7.20

## 2. Ausbildungsjahr

- Organische Chemie 2021
- Mathematik & Chemie 2021
- Chemisches Rechnen 2021

# Redoxreaktionen

1. Verbrennung, Oxidation, Reduktion
2. Aufstellen einer Redoxgleichung
3. Exkurs: Elektronegativität, Polarität
4. Oxidationszahlen
5. Bestimmung von Oxidationszahlen

# Redoxreaktionen

1. Verbrennung, Oxidation, Reduktion
2. Aufstellen einer Redoxgleichung
3. Exkurs: Elektronegativität, Polarität
4. Oxidationszahlen
5. Bestimmung von Oxidationszahlen

# Flamme, Rauch, Hitze

- Ähnliche Begleiterscheinungen bei allen Verbrennungsvorgängen
- Exotherme, d. h. Energie freisetzende chemische Reaktion

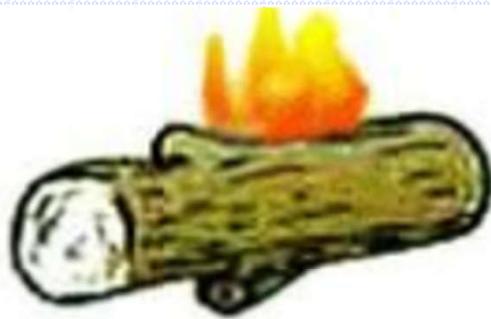


# Frühe Fragestellung

- Wie lassen sich die Gemeinsamkeiten der Verbrennungsreaktionen erklären?
- Kann man eine einheitliche Theorie der Verbrennung aufstellen?

# Fakt 1

Stoffe verlieren bei Verbrennung an Masse.



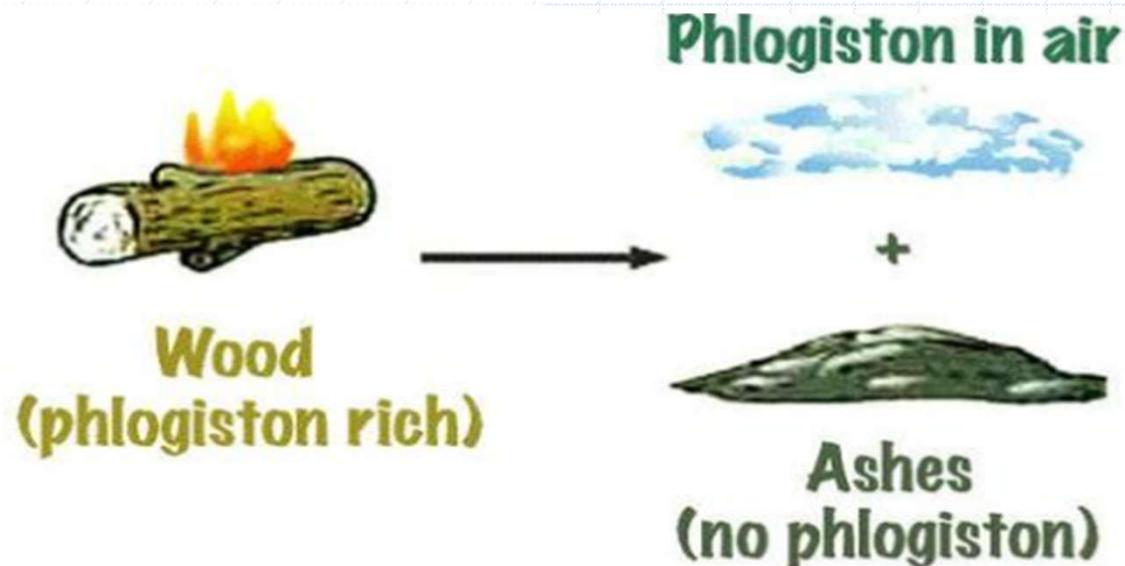
Wood



Ashes

# Eine erste Idee...

Verbrennung ist das Entweichen einer Substanz, des *Phlogistons* aus dem verbrennenden Stoff.



## Fakt 2

Es gibt Stoffe, deren Gewicht beim Verbrennen zunehmen.

Beispiel Magnesium:

Die Dichte des Magnesiums beträgt  $1,7 \text{ g/cm}^3$ ,  
die Dichte des Produkts (der „Asche“)  $3,6 \text{ g/cm}^3$ .

- ◆ Magnesiumflamme  $> 2500\text{ °C}$
- ◆ Durch thermische Energie wird den Wassermolekülen Sauerstoff entzogen, es entsteht Wasserstoff  $\text{H}_2$ .
- ◆ Verwendung von Magnesiumfackeln beim Tauchen

# Etwas ist faul an der Sache...

Manche Stoffe werden beim Verbrennen leichter, andere schwerer.

Eine abenteuerliche Hilfstheorie: Könnte Phlogiston ein negatives Gewicht haben?

Oder taugt die ganze Theorie nichts?

# Antoine Lavoisier

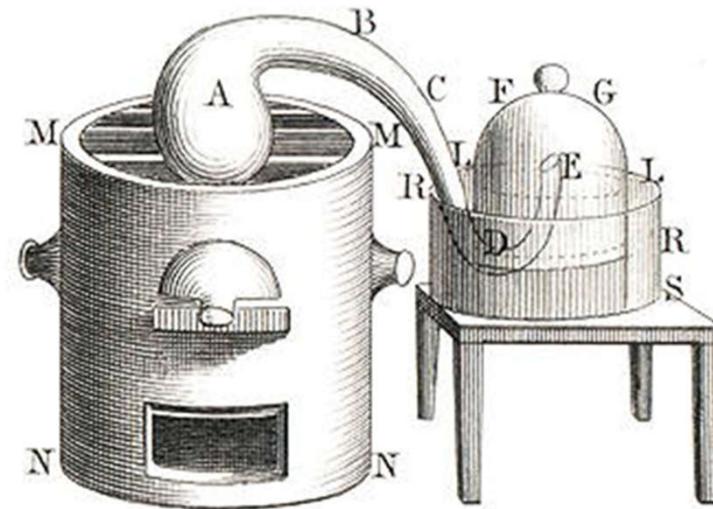
1743-1794

Hingerichtet im Alter von 51 Jahren: „Sie brauchen nur einen Moment, um diesen Kopf abzuschlagen, aber hundert Jahre genügen vielleicht nicht, einen ähnlichen hervorzubringen.“



# Lavoisier 1774

Mit dieser Apparatur konnte Lavoisier nachweisen, dass bei einer Verbrennung das Volumen der Luft um ca. ein Fünftel abnimmt.



# Das Ende des Phlogistons

- Folgerung: Die verbrennende Substanz verbindet sich mit einem Stoff, den sie der Luft entzieht: **Sauerstoff**
- Ende der Phlogistontheorie

# Sauerstoff

Damalige Annahme der Chemiker war, dass Sauerstoff zur Bildung von Säuren erforderlich ist.

Daher schlug Lavoisier 1779 den Namen *Oxygenium*, Säurebildner, vor.

(griech. ὄξύς , oxys: sauer)

# Oxidation

Früher gängige Definition: Verbrennung ist die Verbindung eines Elements mit Sauerstoff, eine Oxidation (Oxydation).

Aber: Eine Verbrennung kann auch gänzlich ohne Sauerstoff ablaufen!

Beispiel: Verbrennung von Natrium in einer reinen Chloratmosphäre

# Das kennen wir: $\text{Na}^+$ und $\text{Cl}^-$

Natrium: Links im PSE, 1 Außenelektron

Chlor: Rechts im PSE, 7 Außenelektronen

- Na gibt ein Elektron ab  $\rightarrow$  Oktett
- Chlor nimmt ein Elektron auf  $\rightarrow$  Oktett

# Was passiert da genau?

Die Elektronenabgabe des Natriums und damit die Bildung des Natrium-Ions lässt sich als Formel schreiben:



Ebenso die Elektronenaufnahme des Chlors und damit die Bildung des Chlorid-Ions:



# Oxidation

Die Abgabe eines Elektrons heißt Oxidation.

Die eben aufgestellte Formel



beschreibt die Oxidation des Natriums.

# Reduktion

Die Aufnahme eines Elektrons nennt man Reduktion.

Die eben aufgestellte Formel



beschreibt die Reduktion des Chlors.

# Was wird oxidiert?

Der Stoff, der Elektronen abgibt, wird oxidiert. Der Stoff, der Elektronen aufnimmt, wird reduziert.



Natrium wird durch Chlor oxidiert; Chlor wird durch Natrium reduziert.

# Was wird reduziert?

Der Stoff, der Elektronen abgibt, wird oxidiert. Der Stoff, der Elektronen aufnimmt, wird reduziert.



Natrium wird durch Chlor oxidiert; Chlor wird durch Natrium reduziert.

# Oxidationsmittel



**Oxidationsmittel** **veranlassen** den Reaktionspartner zur **Oxidation** und werden dabei selbst reduziert.

**Hier ist Chlor das Oxidationsmittel**, es veranlasst das Natrium zur Elektronenabgabe und wird nimmt ein Elektron auf.

# Reduktionsmittel



**Reduktionsmittel** **veranlassen** den Reaktionspartner zur **Reduktion** und werden dabei selbst oxidiert.

**Hier ist Natrium das Reduktionsmittel**, es veranlasst das Chlor zur Elektronenaufnahme und gibt ein Elektron ab.

# Redox-Reaktionen

In der Chemie kommen in aller Regel keine freien Elektronen vor. Das heißt:



treten nur gemeinsam auf.

Deshalb werden Oxidation und Reduktion unter dem Namen **Redoxreaktion** zusammengefasst.

# Auch hier die Achterschale:

- Oxidationsmittel veranlassen beim Reaktionspartner eine Elektronenabgabe, sie **nehmen** die abgegebenen **Elektronen auf**. Ziel: Achterschale.
- Reduktionsmittel veranlassen den Reaktionspartner zur Elektronenaufnahme, dafür **geben** sie **Elektronen ab**. Ziel: Achterschale.

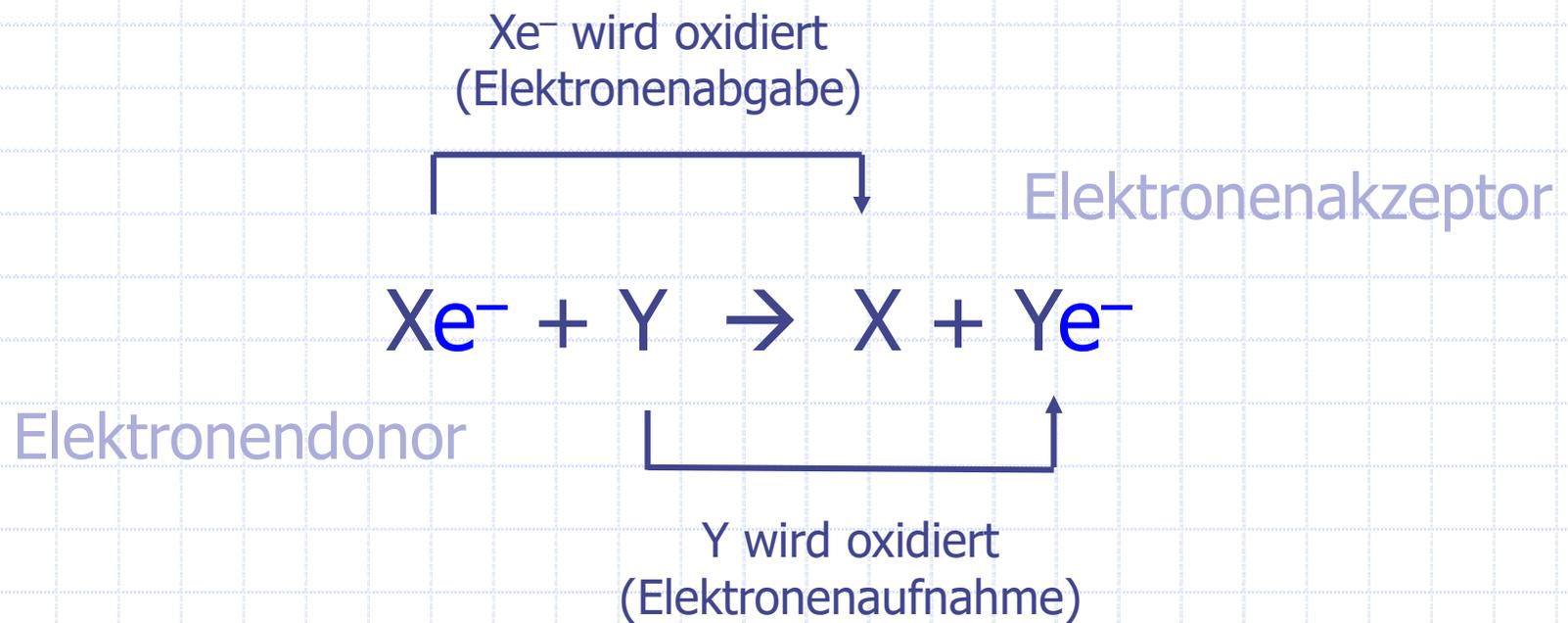
# Oxidationsmittel im PSE

Starke **Oxidationsmittel** stehen im Periodensystem rechts oben: Bei diesen Elementen (z. B. Sauerstoff, die Halogene, Schwefel) führt bereits die Aufnahme weniger Elektronen zum Oktett.

# Reduktionsmittel im PSE

Starke **Reduktionsmittel** stehen im Periodensystem links: Bei diesen Elementen, den Alkali- und Erdalkalimetallen, führt bereits die Abgabe von ein oder zwei Elektronen zum Oktett.

# Allgemeine Redoxgleichung



# Redoxreaktionen

1. Verbrennung, Oxidation, Reduktion
2. Aufstellen einer Redoxgleichung
3. Exkurs: Elektronegativität, Polarität
4. Oxidationszahlen
5. Bestimmung von Oxidationszahlen

# Mission impossible?

Aufstellen einer Redoxgleichung:  
Verbrennung von Magnesium

# Verbrennung von Magnesium<sup>(1)</sup>

## 1. Schritt:

Teilreaktionen des Oxidations- und des Reduktionsvorgangs:



# Verbrennung von Magnesium<sup>(2)</sup>

## 2. Schritt:

Zusammenfassung in einer Gleichung  
(durch Addition der beiden Teilgleichungen):



# Verbrennung von Magnesium<sup>(3)</sup>



## 3 Schritt:

Prüfung auf stöchiometrische Richtigkeit:

Links 1 Mg / Rechts 1 Mg<sup>2+</sup> ✓

Links 2 O / Rechts 2 O<sup>2-</sup> ✓

Links 4 e<sup>-</sup> / Rechts 2 e<sup>-</sup> ✗

# Verbrennung von Magnesium<sup>(4)</sup>

**4. Schritt:** Multiplikation der ersten Gleichung (Oxidation) mit 2



# Verbrennung von Magnesium <sup>(5)</sup>



- 2 Magnesiumatome haben **4 Elektronen abgegeben** (Mg ist zu  $\text{Mg}^{2+}$  **oxidiert** worden)
- 1 Sauerstoffmolekül  $\text{O}_2$  hat **4 Elektronen aufgenommen** und ist zu zwei  $\text{O}^{2-}$  **reduziert** worden.

# Reduktionsmittel Wasserstoff <sup>(1)</sup>

Beispiel: Schwarzes Kupferoxid wird durch Wasserstoff zu Kupfer reduziert:



**Merken: Wasserstoff ist ein Reduktionsmittel!**

# Reduktionsmittel Wasserstoff <sup>(5)</sup>

- Wasserstoff explodiert nicht, sondern er verbrennt!
- Was explosiv ist, ist eine Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff: die Knallgasreaktion

# Bio-Beispiel: NAD<sup>+</sup>/NADH

Stark vereinfacht: Das Oxidationsmittel Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid NAD<sup>+</sup> entfernt aus der Glucose enzymatisch 2 H-Atome, also 2 Elektronen und 2 Protonen, die Glucose wird oxidiert.

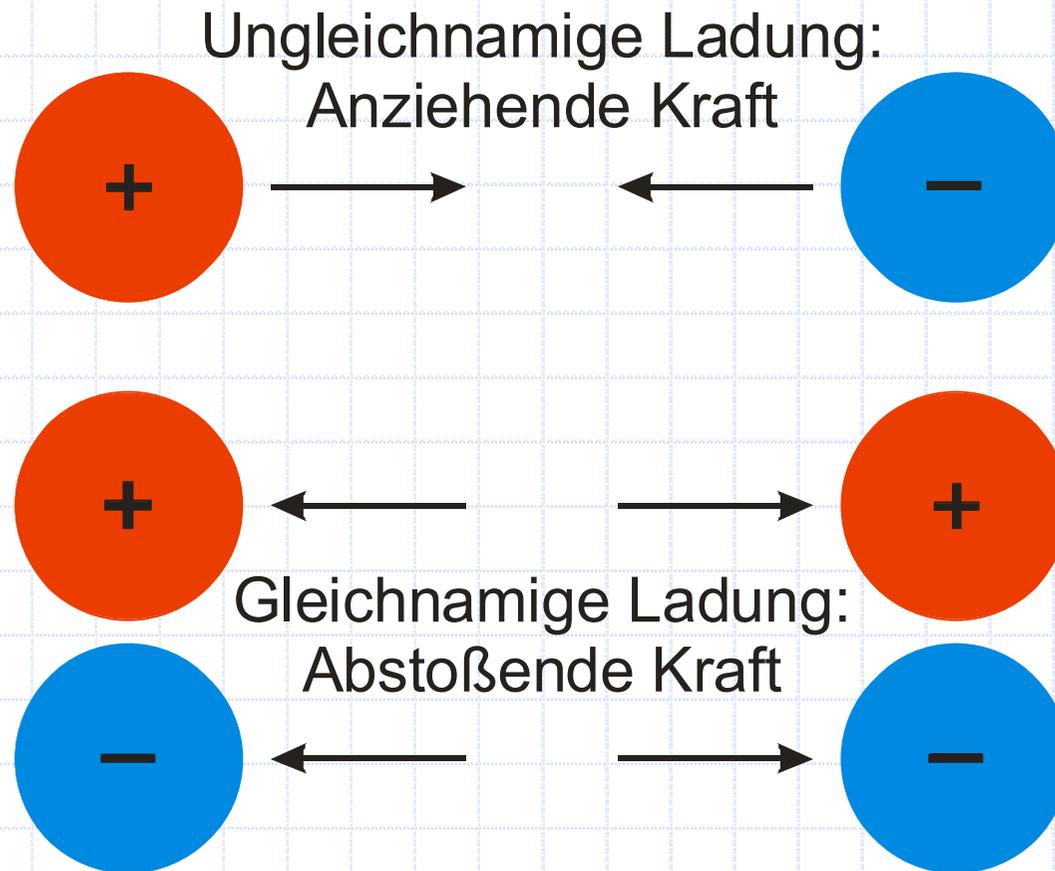


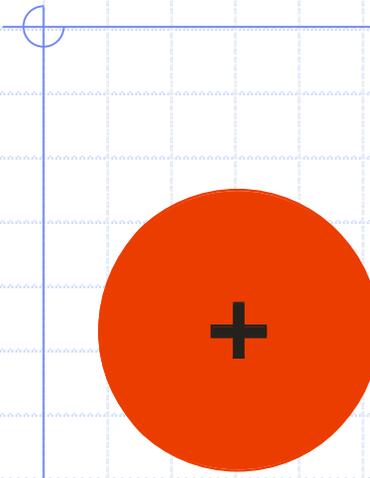
Ähnlich läuft es bei NADP<sup>+</sup>/NADPH, FAD/FADH<sub>2</sub> und anderen. Die Form mit dem Wasserstoff ist die reduzierte Form!

# Redoxreaktionen

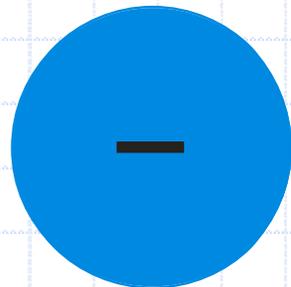
1. Verbrennung, Oxidation, Reduktion
2. Aufstellen einer Redoxgleichung
3. Exkurs: Elektronegativität, Polarität
4. Oxidationszahlen
5. Bestimmung von Oxidationszahlen

# Elektrostatische Kraft

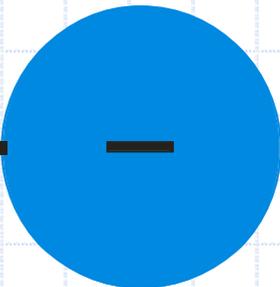
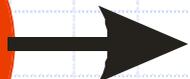
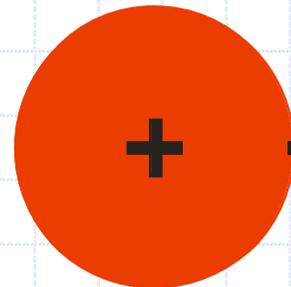




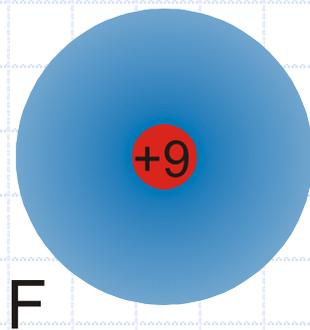
Großer Abstand:  
Kraft kaum spürbar



Geringer Abstand:  
Kraft stark



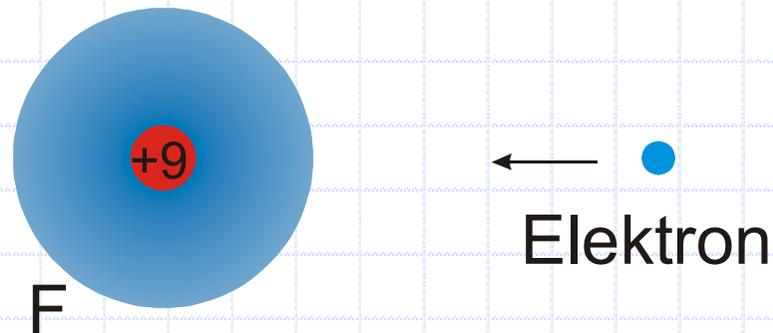
# Was sieht das Elektron?



Elektron

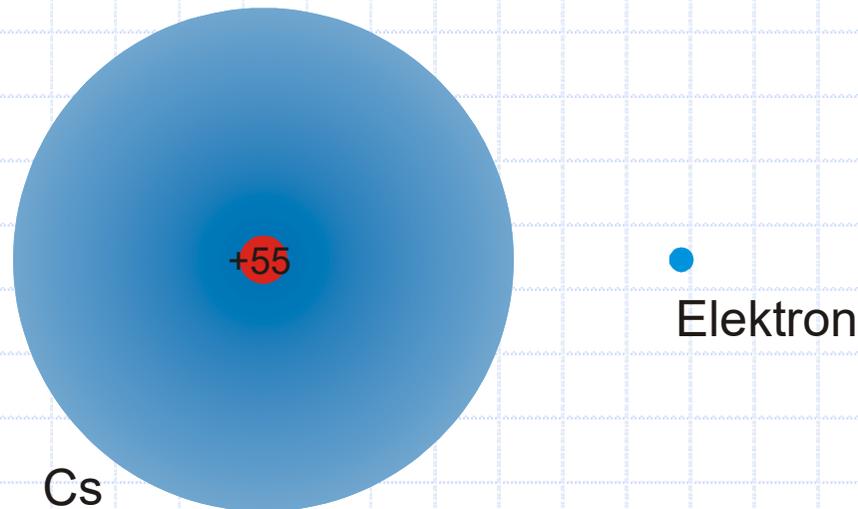
Es sieht in der Ferne ein Fluoratom, die positive Ladung des Kerns übt aber kaum Einfluss aus: sie ist weit weg.

# Was sieht das Elektron jetzt?



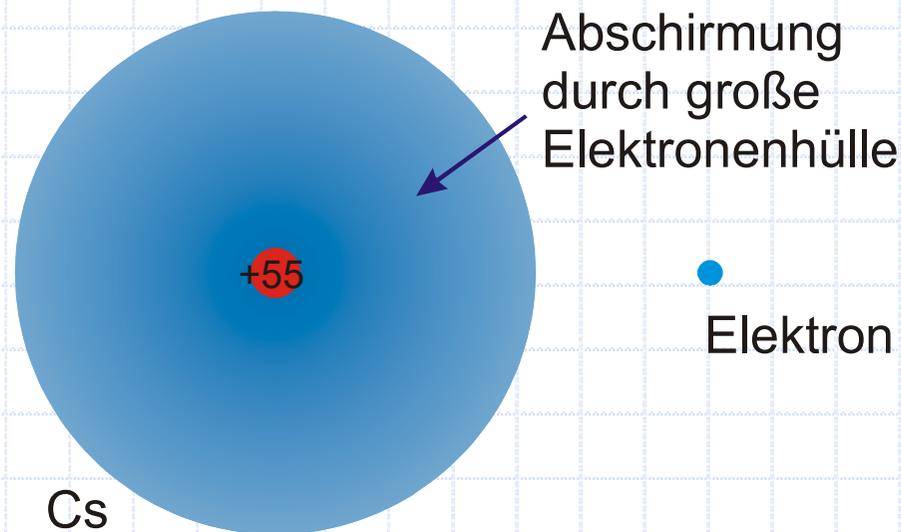
Es ist näher gekommen, sieht den Atomkern mit 9 positiven Ladungen und verspürt eine anziehende Kraft.

# Und was sieht dieses Elektron?

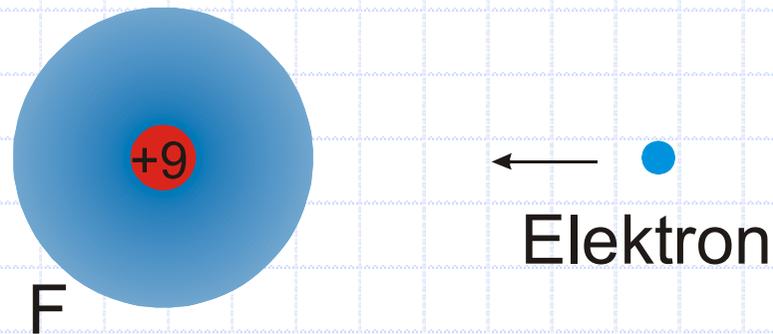


Es sieht links einen Cs-Kern, dessen starke positive Ladung (55 Protonen) eine anziehende Kraft ausübt.

# Ist das Elektron beeindruckt?

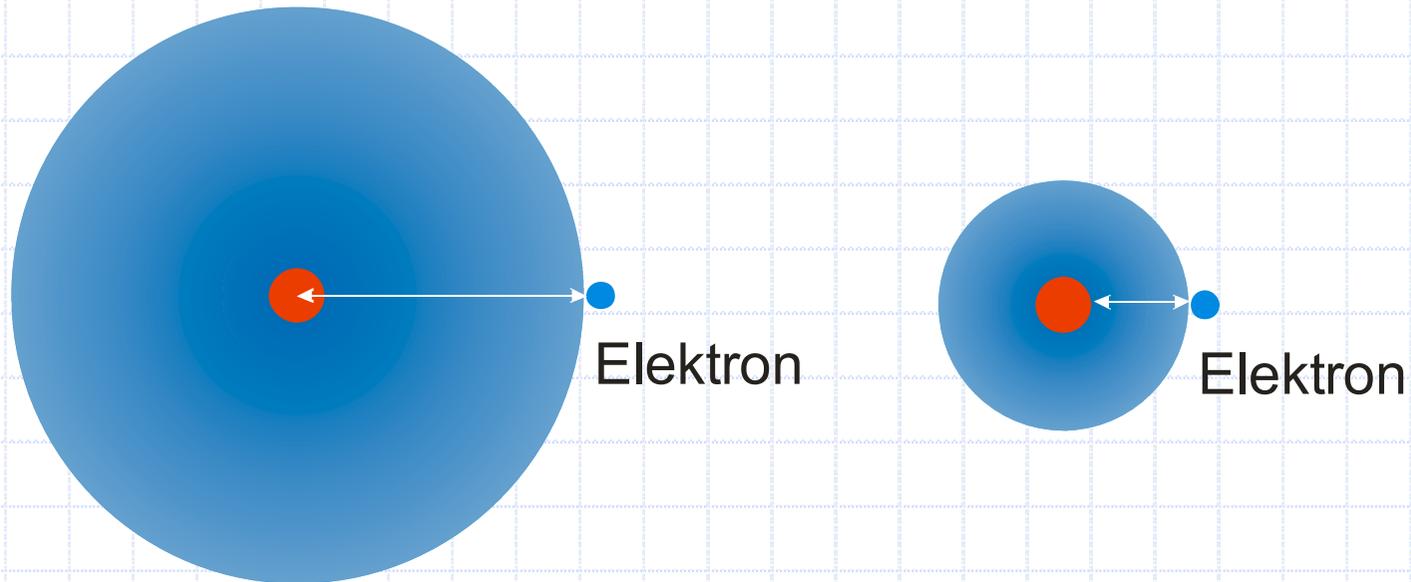


Trotz der 55 positiven Ladungen bleibt die Kraft auf das Elektron recht begrenzt.



Der Fluorkern hat zwar nur 9 positive Ladungen zu bieten, wird aber kaum abgeschirmt. Deshalb ist die anziehende Kraft deutlich größer als beim Cäsiumatom.

# Noch ein Unterschied



Großer Abstand,  
geringe Anziehung

Kleiner Abstand,  
starke Anziehung

# Zusammenfassung

- Kleines F-Atom: trotz relativ geringer positiver Ladung im Kern *großer Einfluss auf ein Elektron* (Wenig Abschirmung, geringer Abstand → starke Kraft)
- Das große Cs-Atom: trotz vieler Protonen im Kern *wenig Einfluss auf ein Elektron* (Starke Abschirmung, großer Abstand → geringe Kraft)

# Elektronegativität

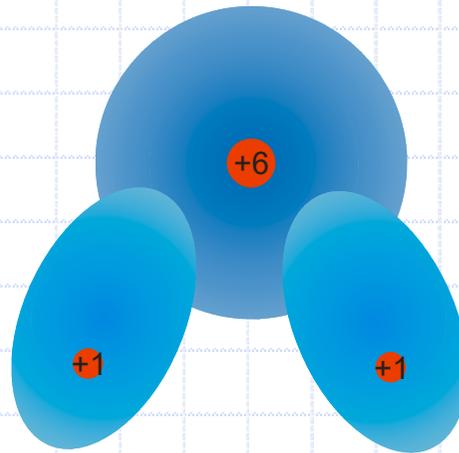
Die *Elektronegativität* (EN) ist ein relatives Maß für die Fähigkeit eines Atoms, *innerhalb einer chemischen Bindung* Elektronenpaare an sich zu ziehen.

Je stärker diese Fähigkeit ist, desto höher ist der Zahlenwert der EN.

# EN und PSE

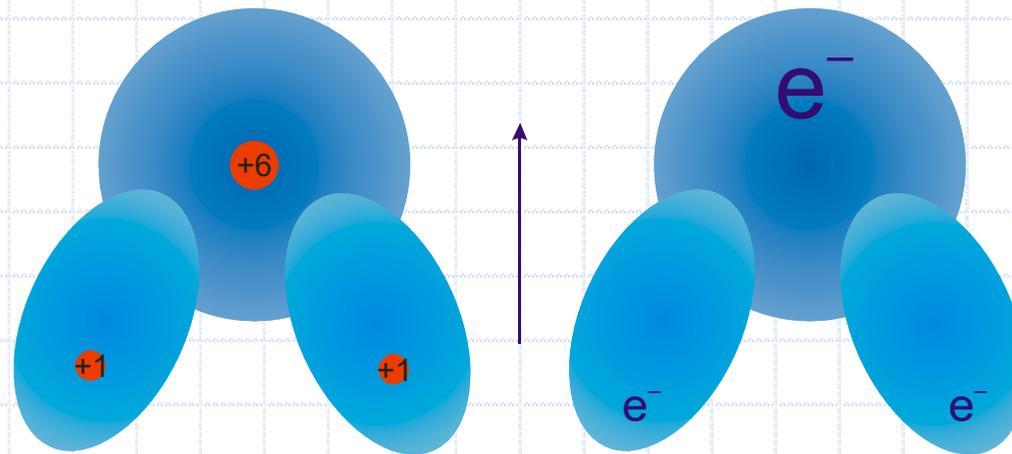
- Die schwächsten EN-Werte findet man im Periodensystem links unten, die stärksten Werte rechts oben.
- Fluor ist das Element mit der höchsten Elektronegativität, Cäsium das mit der geringsten.

# Ladungsverschiebung



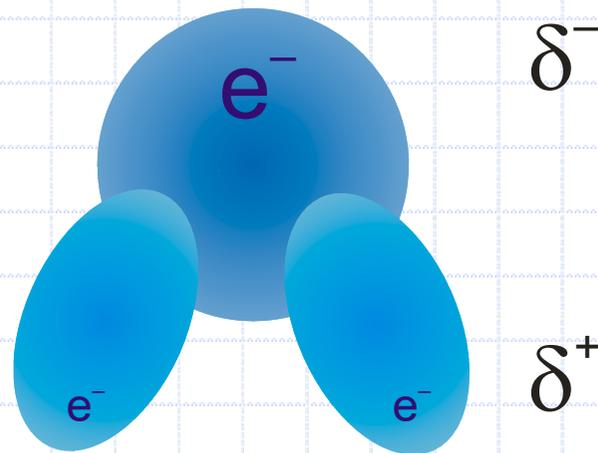
Durch den 6-fach positiv geladenen Kern des Sauerstoffs (EN 3,5) werden die Elektronen des Wasserstoffs (EN 2,2) in Richtung des Sauerstoffs verschoben.

# Elektronegativität



Die Verschiebung der Elektronen bewirkt eine ungleichmäßige Verteilung der Ladung innerhalb des Moleküls.

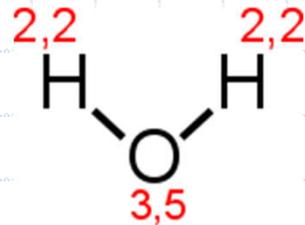
# Polarität



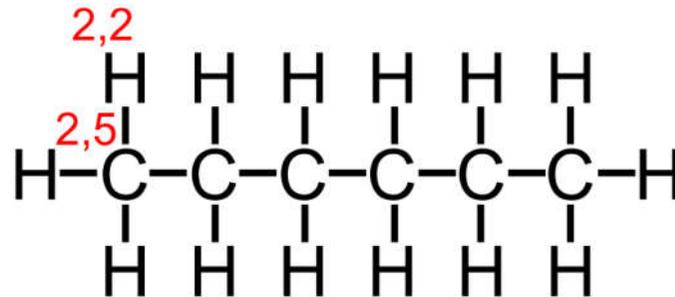
Die Polarität eines Moleküls wird durch „Partiellladungen“ angegeben,  $\delta^-$  und  $\delta^+$ . Das Molekül als Ganzes ist aber neutral!

# Beispiele

Wasser



Hexan



Polare und unpolare Flüssigkeiten mischen sich nicht.

# Ähnliches löst sich in Ähnlichem

Similia similibus solvuntur.

- Polares Salz NaCl löst sich im polaren Wasser.
- Unpolare Fettsäuren (mit langen C-Ketten) lösen sich in unpolaren Alkanen.

# Redoxreaktionen

1. Verbrennung, Oxidation, Reduktion
2. Aufstellen einer Redoxgleichung
3. Exkurs: Elektronegativität, Polarität
4. Oxidationszahlen
5. Bestimmung von Oxidationszahlen

# Ionische Verbindungen

Bei ionischen Verbindungen ist klar, welcher der beiden Partner Elektronen abgibt (oxidiert wird) und welcher Elektronen aufnimmt (reduziert wird):



# Kovalente Bindung



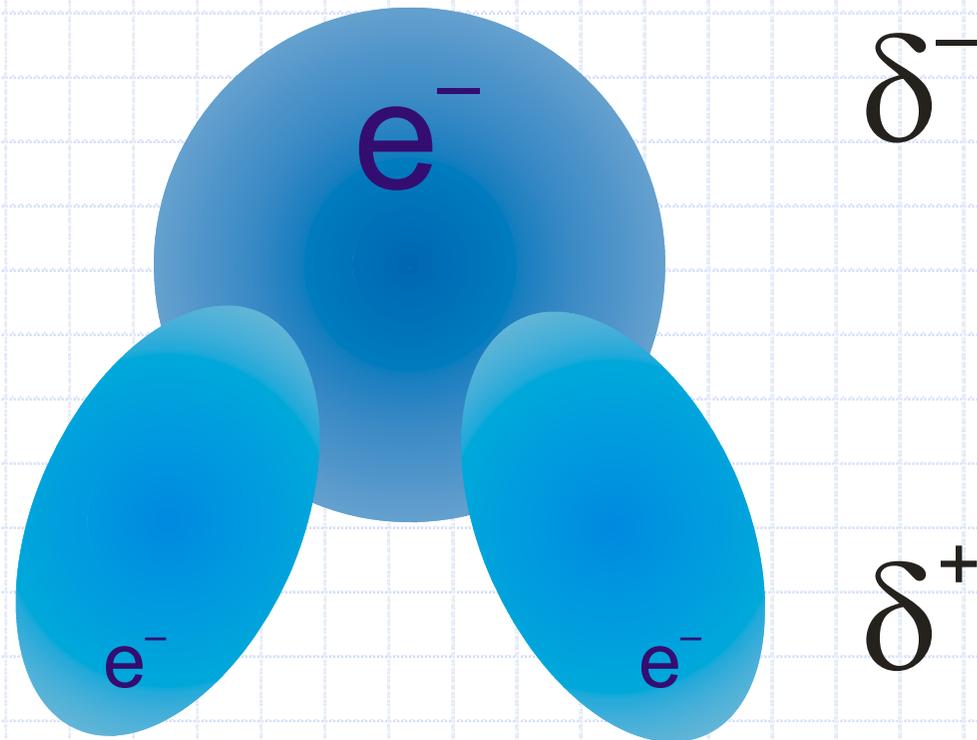
Auch die Bildung von Wasser (Lewis-Schreibweise  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ) ist eine Redoxreaktion. Hier haben *beide* Partner ein Elektron zum **bindenden Elektronenpaar** beigetragen.

Welches Element wird oxidiert und welches reduziert?

# Polarität des Wassers

- Der stärker elektronegative Partner (hier der Sauerstoff), der die Elektronen zu sich herüberzieht, erhält eine negative Teilladung.
- Der weniger elektronegative Partner (hier der Wasserstoff) trägt eine entsprechende positive Teilladung.

# Das kennen wir schon



# Verfahrensregel:

- Dem Partner mit der höheren Elektronegativität wird das ganze Elektron "gutgeschrieben".
- Diese „Gutschrift“ heißt **fiktive Ladung**.
- Man tut also so, als ob es sich um eine ionische Verbindung handelt.

# Fiktive Ladungen

Das bedeutet für die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser:



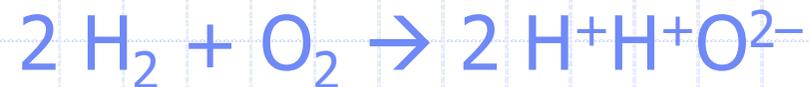
Oxidation des Wasserstoffs,  $\text{e}^-$ -Abgabe



Reduktion des Sauerstoffs,  $\text{e}^-$ -Aufnahme



Wir haben so getan, also ob es Ionen wären:



# Zusammenfassung



Wenn es tatsächlich Ionen wären:



# Oxidationszahlen

- Die fiktiven Ladungen nennt man **Oxidationszahlen**.
- Sie werden über dem Elementsymbol angegeben.
- Zur Unterscheidung von den „echten“ Ladungen verwendet man oft römische Zahlen.

# Oxidationszahlen



Der Wasserstoff trägt die fiktive Ladung **+1**, er hat die Oxidationszahl **I**



Der Sauerstoff trägt die fiktive Ladung **-2**, er hat die Oxidationszahl **-II**

# Oxidationszahlen

Wasserstoff: Oxidationszahl **I**

Sauerstoff: Oxidationszahl **-II**

Schreibweise:



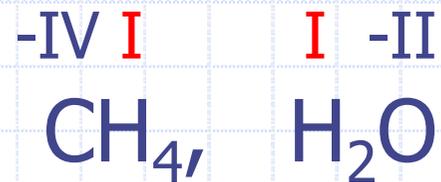
# Redoxreaktionen

1. Verbrennung, Oxidation, Reduktion
2. Aufstellen einer Redoxgleichung
3. Exkurs: Elektronegativität, Polarität
4. Oxidationszahlen
5. Bestimmung von Oxidationszahlen

# Erste von 6 Regeln

Die Oxidationszahl des Wasserstoffs in Nichtmetallverbindungen ist +I.

(hatten wir gerade)



Ausnahmen: Metallhydride, z. B. NaH

# Zweite von 6 Regeln

Die Oxidationszahl des Sauerstoffs in Verbindungen ist  $-II$ .

(hatten wir auch gerade)

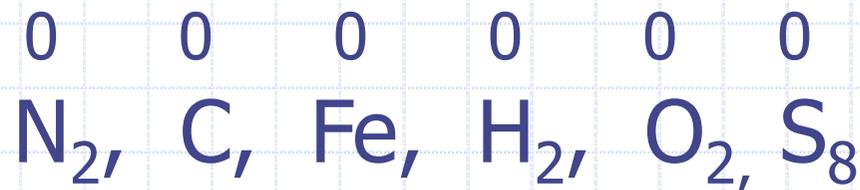


Ausnahme: Peroxide, Oxidationszahl  $-I$

# Dritte von 6 Regeln

Die Oxidationszahl von Atomen in elementarem Zustand ist Null.

Wie sollte es auch anders sein? Es sind weder fiktiven noch tatsächliche Ladungen vorhanden!



# Vierte von 6 Regeln

Die Oxidationszahl einfacher Ionen ist gleich ihrer Ladung.

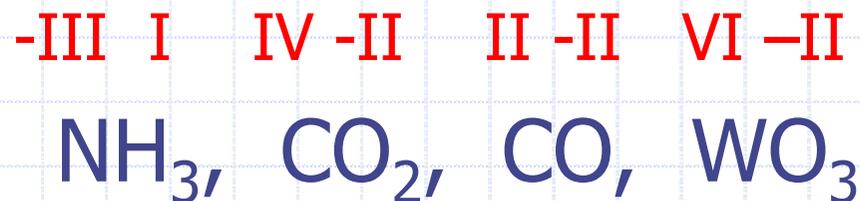
Wie sollte es auch anders sein? Hier ist die Ladung eben nicht fiktiv, sondern real.



# Fünfte von 6 Regeln

Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines neutralen Moleküls ist Null.

Damit das Molekül als Ganzes neutral ist, sind die Oxidationszahlen entsprechend auszugleichen (Summe 0):



# Sechste von 6 Regeln

Die Summe der Oxidationszahlen innerhalb eines Molekül-Ions ist gleich der Ladung des Ions.

Die Oxidationszahlen sind entsprechend auszugleichen.



# Auf einen Blick:

1. Die Oxidationszahl des Wasserstoffs in Nichtmetallverbindungen ist in der Regel  $+I$ .
2. Die Oxidationszahl des Sauerstoffs in Verbindungen ist in der Regel  $-II$ .
3. Die Oxidationszahl eines freien Elements ist Null.
4. Die Oxidationszahl von Ionen ist gleich ihrer Ladung.
5. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines (neutralen) Moleküls ist Null.
6. Die Summe der Oxidationszahlen aller Teilchen eines Ions ist gleich der Ladung des Ions.

# Beispiel 1

Welche Oxidationszahl hat der Stickstoff  
in der Verbindung  $\text{NO}_2$ ?

# Wie wird's gemacht?

Schritt 1:

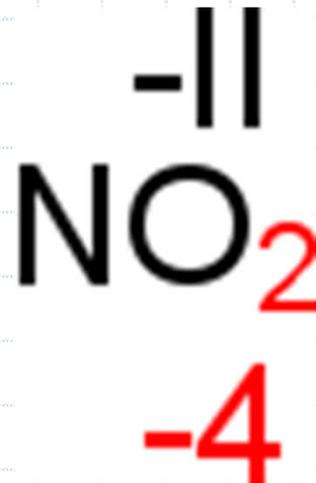
Sauerstoff hat die Oxidationszahl  $-II$



# Wie wird's gemacht?

Schritt 2:

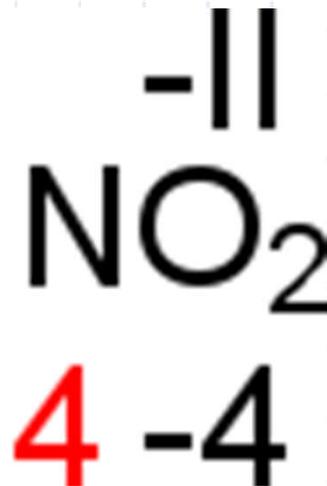
Der Sauerstoff ist zweimal vorhanden, wir haben also 4 Oxidationsstufen



# Wie wird's gemacht?

Schritt 3:

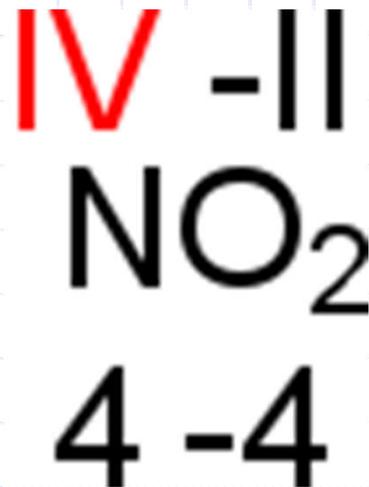
Der Stickstoff muss also 4 Oxidationsstufen ausgleichen



# Wie wird's gemacht?

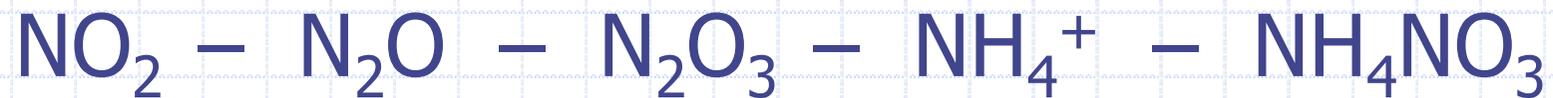
Schritt 4:

Der Stickstoff muss also die Oxidationszahl IV haben



## Beispiel 2

In welchem der genannten Teilchen hat der Stickstoff die Oxidationszahl +I?



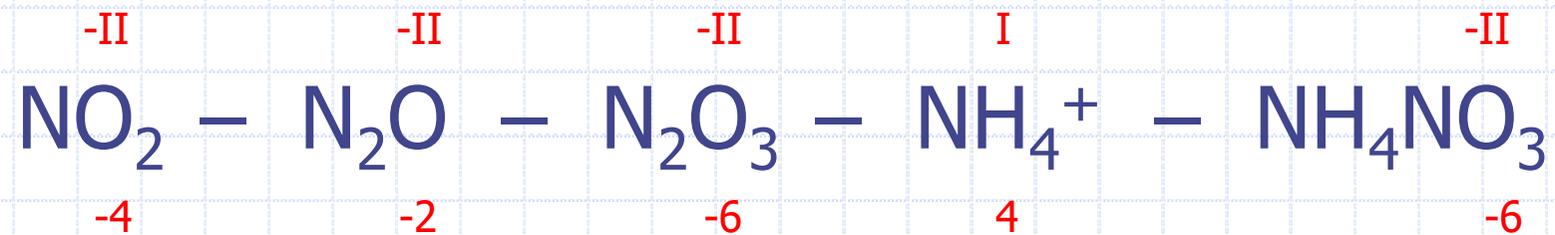
Lösungshinweise:

Sauerstoff hat in Verbindungen  $-II$

Wasserstoff hat in Verbindungen  $+I$

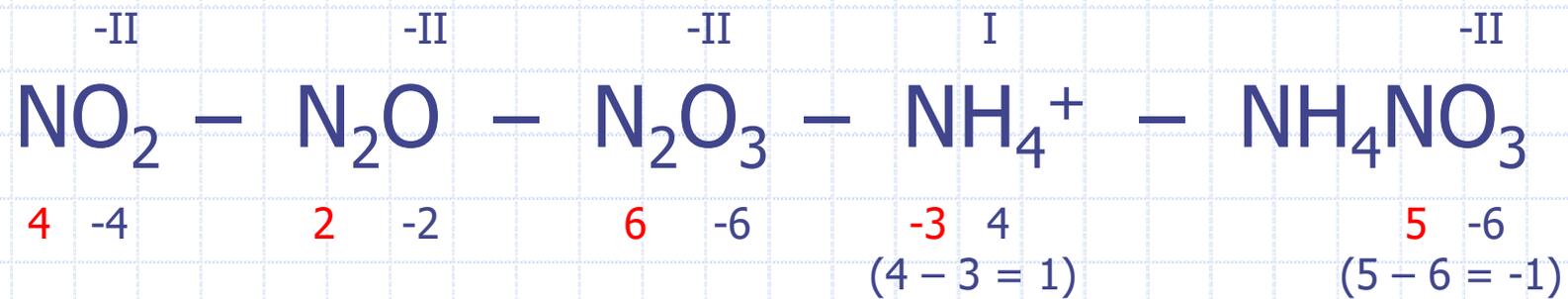
# Lösung

Wie viele Oxidationsstufen liefern O und H?

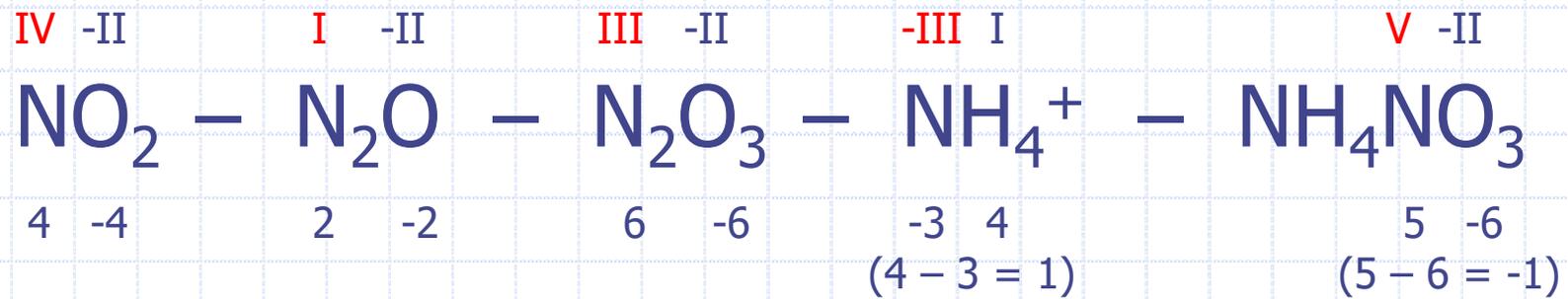


# Lösung

Wie viele Stufen sind auszugleichen?



# Lösung



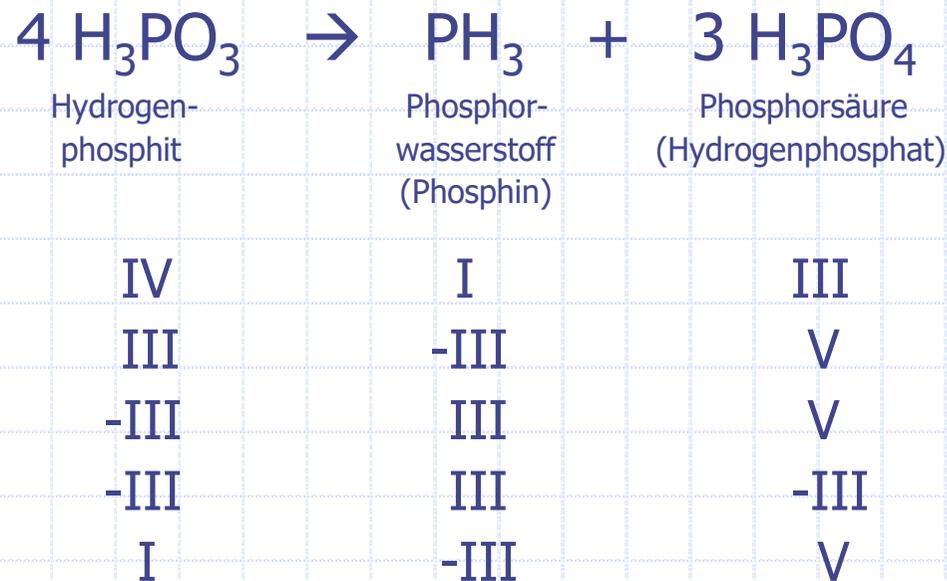
# Hinweis

Das Molekül  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Ammoniumnitrat) setzt sich aus dem Ammonium-Ion  $\text{NH}_4^+$  und dem Nitrat-Ion  $\text{NO}_3^-$  zusammen.

In der letzten Auswahlantwort hatten wir die Oxidationszahl des Stickstoffs im Nitrat-Ion zu V bestimmt; die Oxidationszahl des Stickstoffs im Ammonium-Ion haben wir in der vorletzten 4. Auswahlantwort zu -III bestimmt.

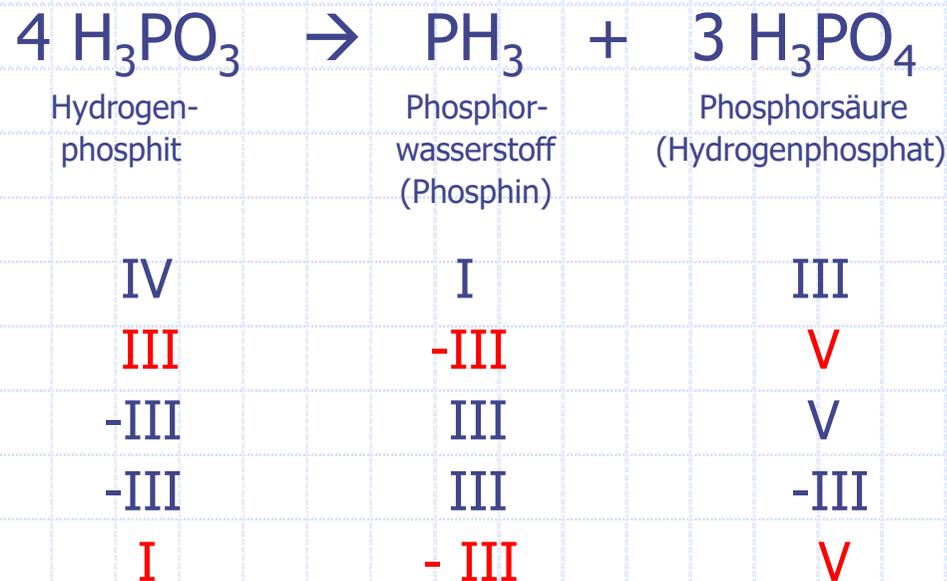
# Beispiel 3

In allen drei Gliedern der folgenden Gleichung tritt Phosphor auf. Welche Oxidationszahlen haben die Phosphoratome?



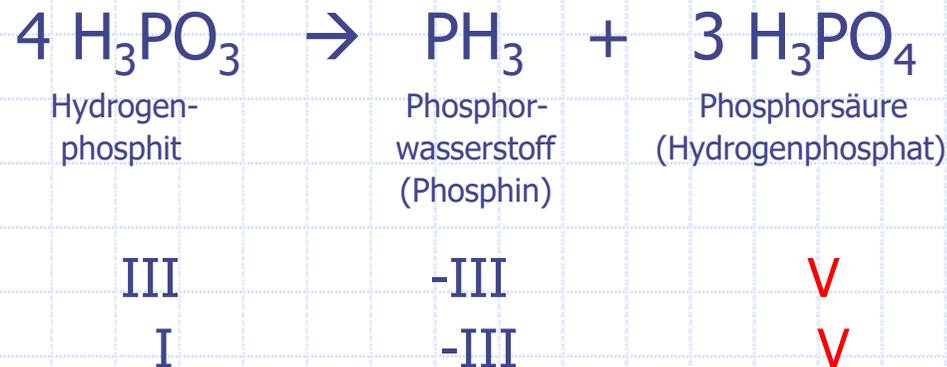
# Ein erster Schritt

Beginn mit dem einfachsten Molekül:  $\text{PH}_3$ . Wasserstoff hat die Oxidationszahl +I und kommt dreimal vor. Phosphor muss also  $-III$  haben!



# Irrwege sind normal!

Nächstes Molekül:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Maßgeblich ist  $\text{PO}_4^{3-}$ . Sauerstoff mit  $-II$  kommt viermal vor. Zusammen mit der Oxidationszahl des Phosphors muss sich die Ladung des Ions ( $-3$ ) ergeben, also  $V$ . Das hat uns nicht weitergebracht!



# We got it!

Nächstes Molekül:  $\text{PO}_3^{3-}$  (Phosphit). Der Sauerstoff mit  $-II$  kommt dreimal vor, die Ladung des Ions ist  $-3$ . Diesen Wert müssen wir erreichen, und das geht nur, wenn der Phosphor  $+III$  hat.

