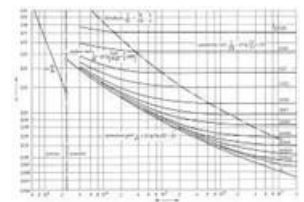
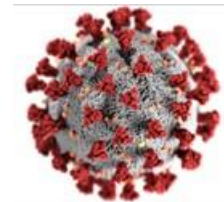
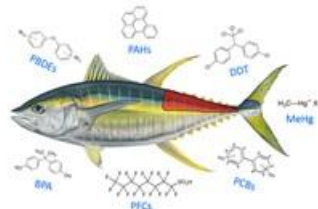
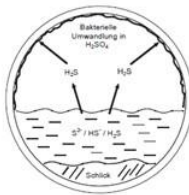
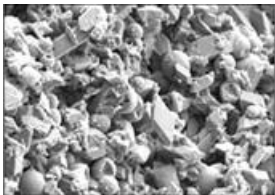


Bachelor Infrastruktur

Vorlesung und Übung: Naturwissenschaftliche Grundlagen 2.4.1 chemische Reaktionen (Redoxreaktionen: Grundlagen)

Prof. Dr. Welker, Frankfurt University of Applied Sciences



Naturwissenschaftliche Grundlagen

Chemie

Nr. 2.4.1 chemische Reaktionen

- **Grundlagen Redoxreaktionen**

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Grundlage für alle **energieliefernden** und **energiespeichernden Prozesse**.

Oxidation und **Reduktion** finden **gleichzeitig** in einer **Redoxreaktion** statt.



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

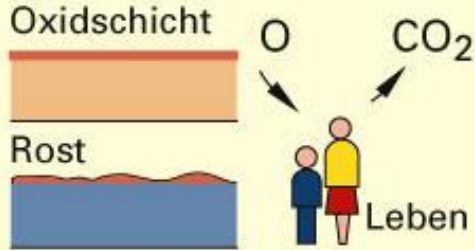

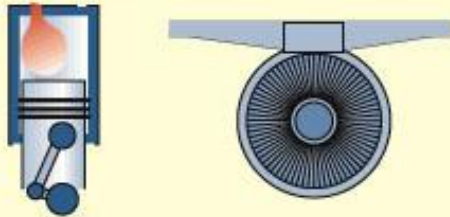
Historische Erklärungsweise über den Sauerstoff:

Oxidation: Verbrennungsvorgang unter **Annahme (Akzeptor)** von **Sauerstoff O_2** (Lavoisier: fluide elastique)

- Stahlwolle Eisen (Fe) und $O_2 \rightarrow$ Fe-Oxid (Rost)
- Kohlenstoff (C) und $O_2 \rightarrow CO_2$
- Schwefel (S) und $O_2 \rightarrow SO_2$
- Enzymatische Oxidation (Apfelmus: Reaktion mit O_2 zu braunem Melanin); Vitamin C als Antioxidationsmittel (Zitrone)
- Atmung (biologische Oxidation: $O_2 \rightarrow CO_2$)
- Fällung: Enteisenung Trinkwasser mit Belüftung $O_2 \rightarrow$ Fe-Oxid

Chemische Grundlagen

Oxidation

Tabelle 1: Oxidationsvorgänge		
zeitlicher Ablauf	Beobachtung	Beispiele
langsame Oxidation	Farbänderung, nur geringe Erwärmung	
schnelle Oxidation = Verbrennung	starke Erwärmung, Flamme	
schlagartige Oxidation = Verpuffung oder Explosion	schlagartige Ausdehnung der Verbrennungsgase mit Knall	

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Historische Erklärungsweise über den Sauerstoff:

Reduktion: Abgabe (Donator) von Sauerstoff O_2 Metallgewinnung aus Oxiden

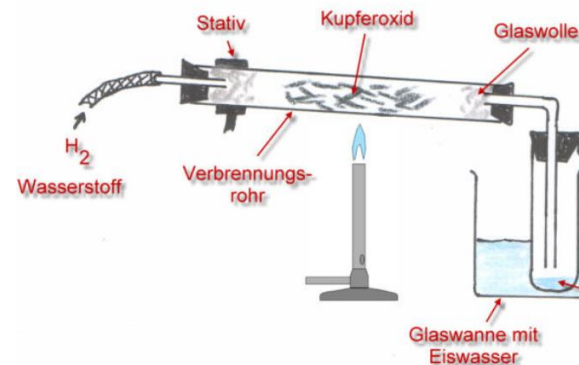
- $2 Ag_2O \rightarrow O_2 + 4 Ag$ (Thermolyse: Erhitzen)



- $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ (Einleitung von Wasserstoff)



CuO: schwarz \rightarrow Cu: rot

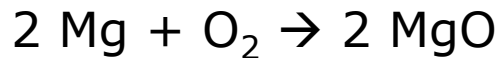


Chemische Grundlagen

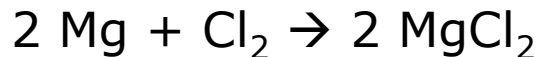
Redoxreaktionen

Warum Erweiterung Definition Oxidation nötig?

Vereinfacht: Reaktion von Magnesium mit **Sauerstoff** erklärbar.



Aber: Reaktion von Magnesium mit **Chlor** nicht erklärbar.



→ Erweiterung Definition Oxidation

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

historisch:
vereinfacht

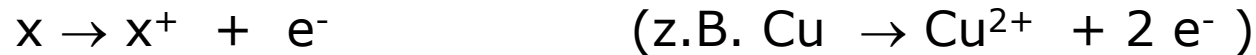
modern:
erweitert

Oxidation	Reduktion
Aufnahme von Sauerstoff	Abgabe von Sauerstoff
Abgabe von Elektronen	Aufnahme von Elektronen
Erhöhung der Oxidationsstufe bzw. Oxidationszahl	Verringerung der Oxidationsstufe bzw. Oxidationszahl

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Oxidation = Elektronenabgabe

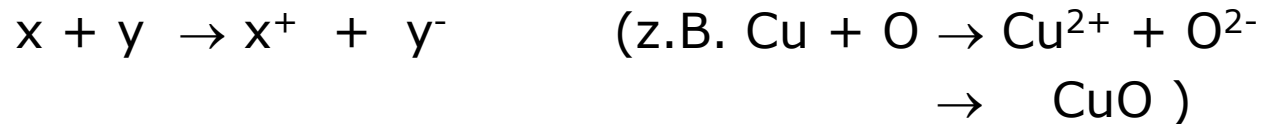


Reduktion = Elektronenaufnahme



Redoxreaktion = Elektronenübertragungsreaktion

Zahl der transportierten Elektronen aus Oxidation/Reduktion **muss übereinstimmen** (hier $n=2$)



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

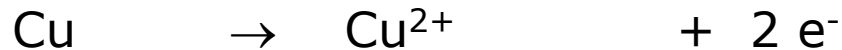
Oxidationsmittel :

Stoffe, die **Elektronen** aufnehmen können (**Akzeptoren**).
Sie werden dabei selber reduziert. Ladung wird **negativ**.

Reduktionsmittel :

Stoffe, die **Elektronen** abgeben können (**Donatoren**) und dabei selber oxidiert werden. Ladung wird **positiv**.

Reduktionsmittel = Oxidationsmittel + Elektronen



Elektronen können nur abgegeben werden, wenn gleichzeitig ein anderer Stoff die **gleiche Menge an Elektronen** aufnimmt
(ansonsten keine Reaktion)

Oxidations- und Reduktionsmittel sind eine Einheit:

REDOX-PAAR, z.B. $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

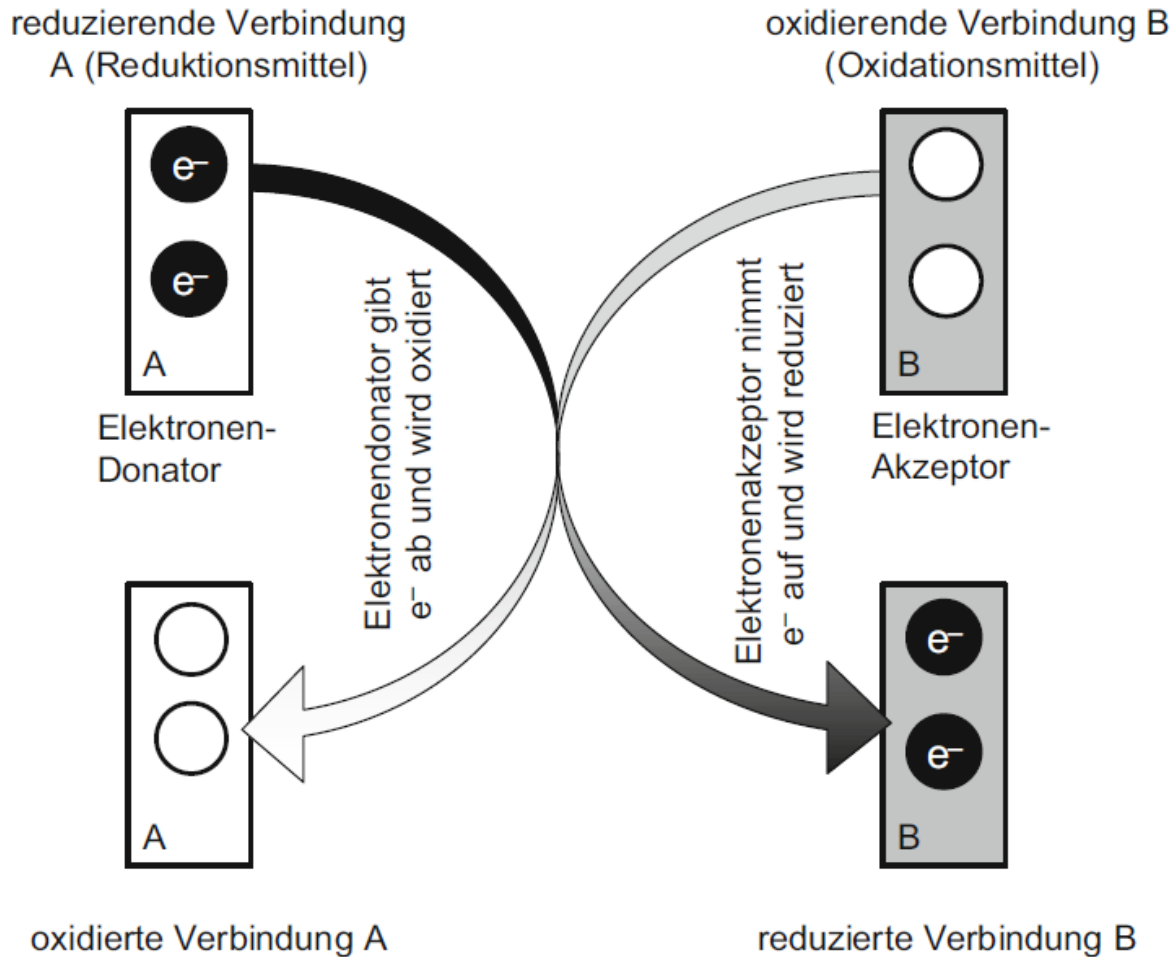
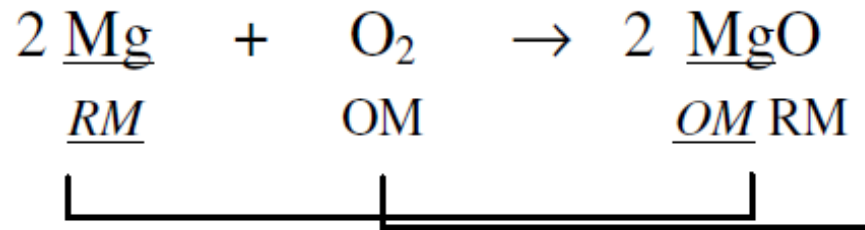


Abb. 11.1 Zusammenhänge zwischen Reduktion und Oxidation

Chemische Grundlagen

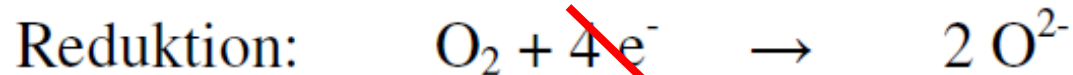
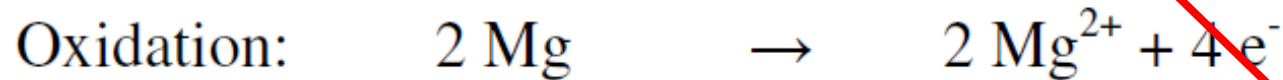
Redoxreaktionen

Reaktion Redoxpaare: Verbrennung **Magnesium** mit **Sauerstoff**



Redoxpaar 1

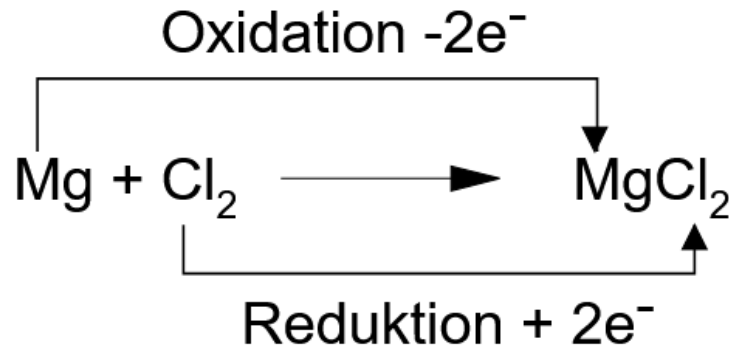
Redoxpaar 2



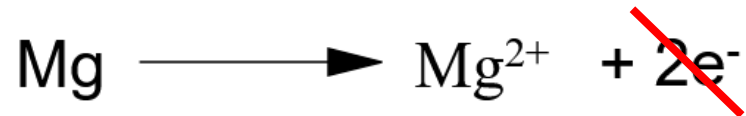
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

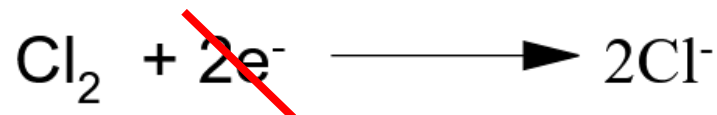
Reaktion Redoxpaare: Verbrennung **Magnesium** mit **Chlor**



Oxidation:



Reduktion:



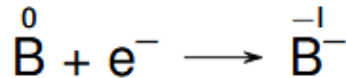
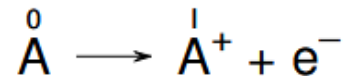
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Oxidationszahl OZ

- Hilfreich zur **Kalkulation** von Redoxreaktionen
- Angabe oft in **römischen Zahlen**

- **Oxidation:** OZ wird größer
- **Reduktion:** OZ wird kleiner



+II -II



Kohlenstoffmonoxid

-II +IV -II



Kohlenstoffdioxid

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Regeln zur Festlegung OZ

Regel 1

Bei **einfachen Ionen** (d.h. auch bei einfachen Salzen) entsprechen die Oxidationszahlen den **Ladungszahlen** der Anionen und der Kationen.

Na^+ : Oxidationszahl = +I

Cl^- : Oxidationszahl = -I

Fe^{2+} : Oxidationszahl = +II

O^{2-} : Oxidationszahl = -II

Regel 2

Bei **Elementen** ist die Oxidationszahl gleich **Null**.

Na : Oxidationszahl = 0

Cl_2 : Oxidationszahl = 0

Fe : Oxidationszahl = 0

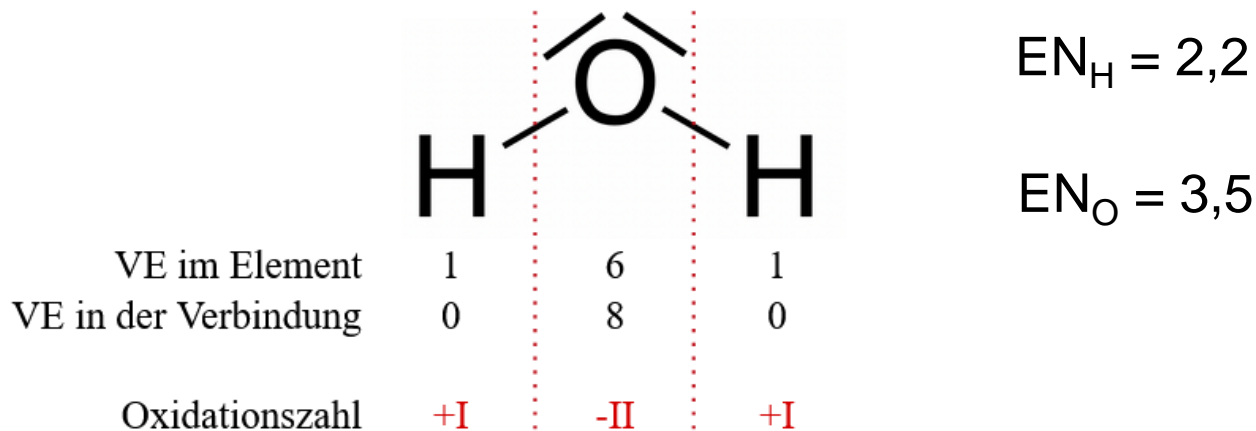
O_2 : Oxidationszahl = 0

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Regel 3

Bei polarisierten **Elektronenpaarbindungen** schlägt man zur Bestimmung der Oxidationszahl alle bindenden Elektronen zum **elektro-negativeren Atom**. Aus der **Differenz** zur Anzahl Valenzelektronen (VE) im Element kann die Oxidationszahl bestimmt werden.



©

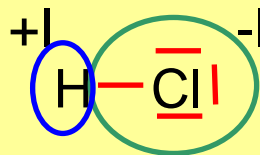
Abb. 1 Bestimmung der Oxidationszahlen am Beispiel eines Wasser-Moleküls

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

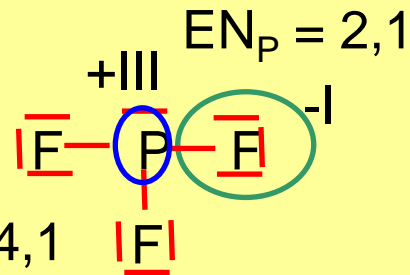
Regel 3

Bei polarisierten **Elektronenpaarbindungen** schlägt man zur Bestimmung der Oxidationszahl alle bindenden Elektronen zum **elektro-negativeren Atom**. Aus der Differenz zur Anzahl Valenzelektronen kann die Oxidationszahl bestimmt werden.



$$\text{EN}_\text{H} = 2,2$$

$$\text{EN}_\text{Cl} = 2,8$$



$$\text{EN}_\text{F} = 4,1$$

Element	H	Cl
Valenz-e im Element:	1	7
e in Verbindung:	0	8
Oxidationszahl:	+I	-I

Element	F	P
Valenz-e im Element:	7	5
e in Verbindung:	8	2
Oxidationszahl:	-I	+III

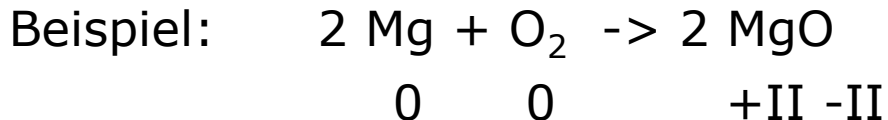
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

- Metallionen: stets positive OZ
- Wasserstoff: i.d.R. +I
- Sauerstoff: i.d.R. -II
- neutrale Moleküle: $\sum \text{OZ} = 0$
- mehratomige Ionen: $\sum \text{OZ} = \text{Ionengesamtladung}$

Angabe durch **römische Ziffern**

hilfreich bei der Bewertung von Redox-Reaktionen



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

	Oxidationszahl	Beispiele
Element	0	S, C, Na, Cu
H	+1	H ₂ O (H = +I)
O	-2	H ₂ O (O = -II)
F	-1	HF (F = -I)
Molekül	0	H ₂ O = 0
Ion	Ladung	Fe ³⁺ = +III Cl ⁻ = -I

Chemische Grundlagen

Exkurs Brennbarkeit



Verbrennung = Reaktion mit O_2

OZ von Sauerstoff ändert von 0 auf $-II$ (wird reduziert)

OZ von restlichen Elementen erhöhen sich (werden oxidiert)

⇒ Ein Stoff ist brennbar, wenn sich die OZ seiner Elemente noch nicht in ihrer höchsten **Oxidationsstufe** befinden.

- C-haltige Verbindungen bilden u.a. CO_2 (C bei Verbrennung nur bis $+IV$)
- H-haltige Verbindungen bilden u.a. H_2O
- N-haltige Verbindungen bilden u.a. NO_2 (N bei Verbrennung nur bis $+IV$)

Chemische Grundlagen

Exkurs Brennbarkeit



Beispiele: Welche der folgenden Stoffe sind brennbar?

Kohlendioxid CO_2 , Kohlenmonoxid CO

- CO_2 (C: +IV \rightarrow kann nicht weiter erhöht werden) \Rightarrow nicht brennbar
- CO (C: +II \rightarrow kann auf +IV erhöht werden) \Rightarrow brennbar
- CO energetisch nutzbar bei der Vergasung (z.B. Müllverbrennung)



Chemische Grundlagen

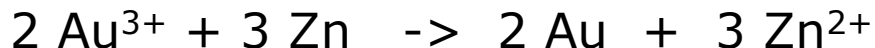
Redoxreaktionen

Metalle haben eine unterschiedlich ausgeprägte Neigung Elektronen abzugeben, also in den Ionenzustand überzugehen.

Am stärksten bei **unedleren Metallen**:

Sind Ionen edlerer Metalle vorhanden, geben die unedleren Metalle an die edleren Metalle Elektronen ab (siehe Korrosion).

Das Bestreben des Metalls durch Bildung von Kationen in Lösung zu gehen, nennt man **Ionisierungsbestreben**.



Experimentell:
elektrochemische Spannungsreihe

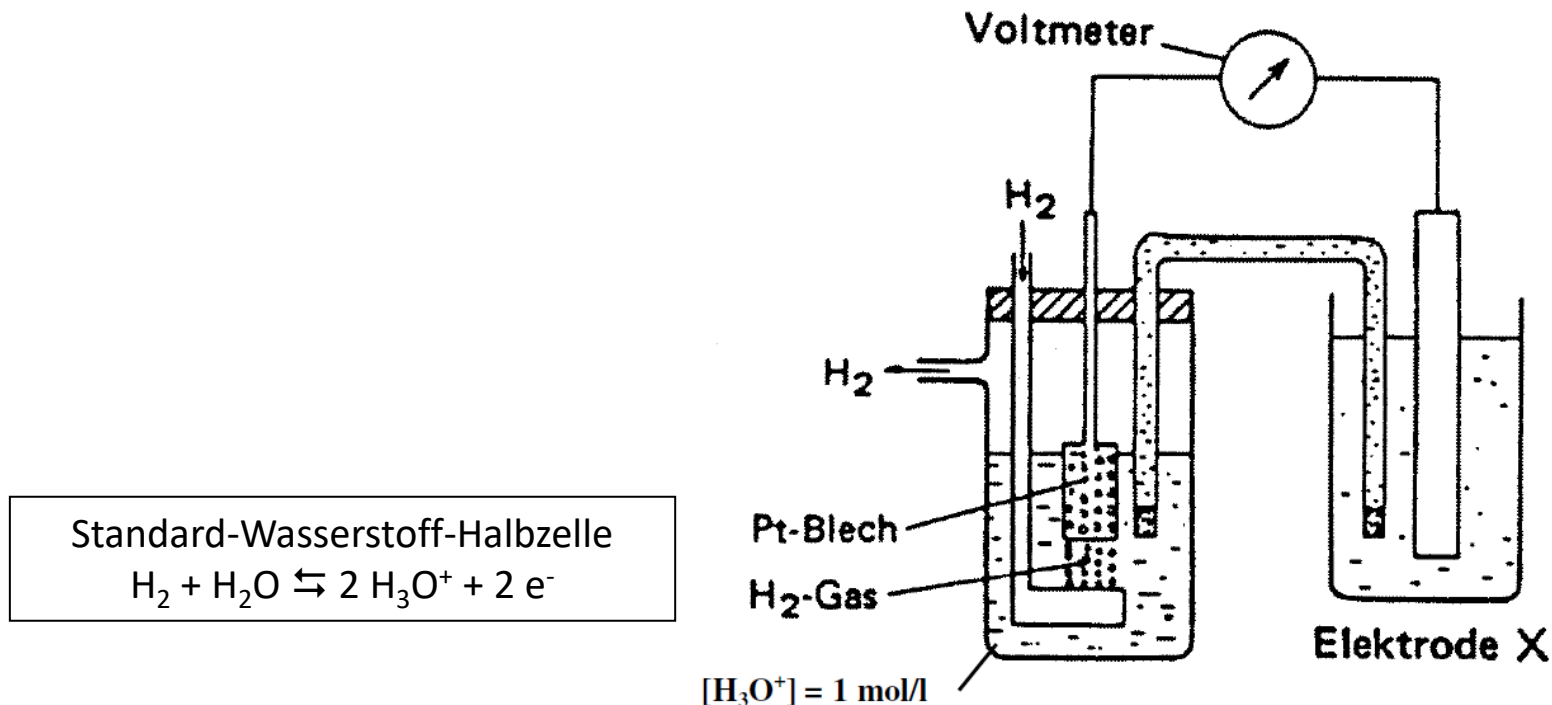
K	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Hg	Au
geben leicht Elektronen ab				nehmen leicht Elektronen auf							
K ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺ Fe ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Au ³⁺

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Redoxpotenzial (V):

Messung **Spannung** an **Edelmetall-Elektrode X (rechts)** gegenüber der **Standard- Wasserstoff- Halbzelle** ($[H_2/2 H_3O^+] = 0 \text{ mV}$ (links)) bei 25°C, 1bar

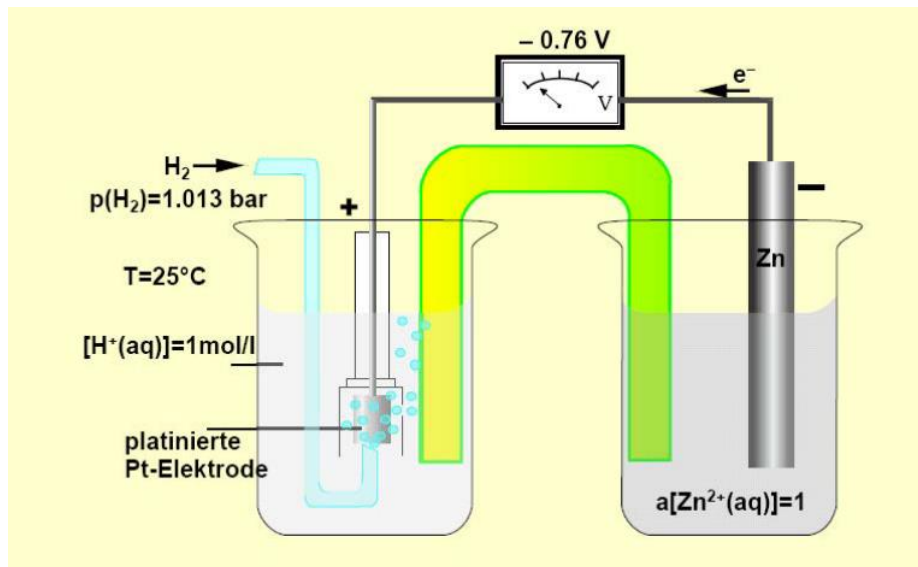


Chemische Grundlagen

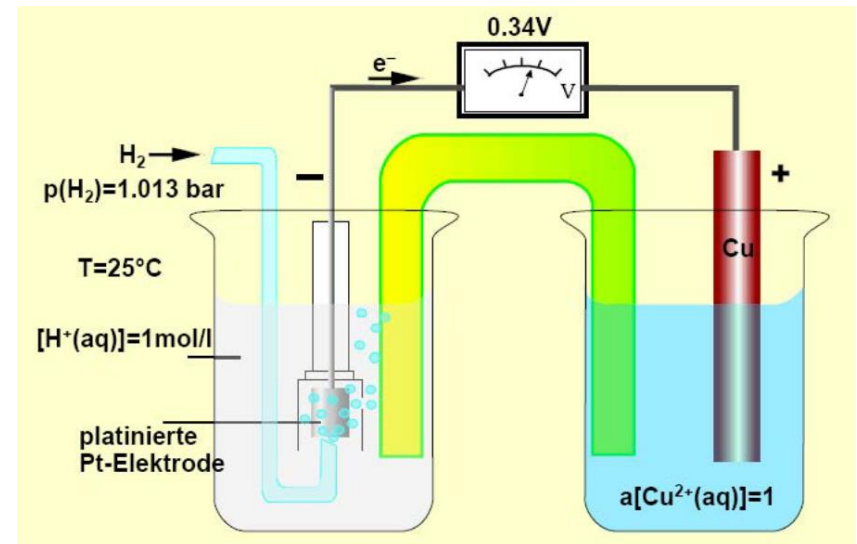
Redoxreaktionen

Redoxpotenzial (V): Messung **Spannung** bei 25°C, 1bar

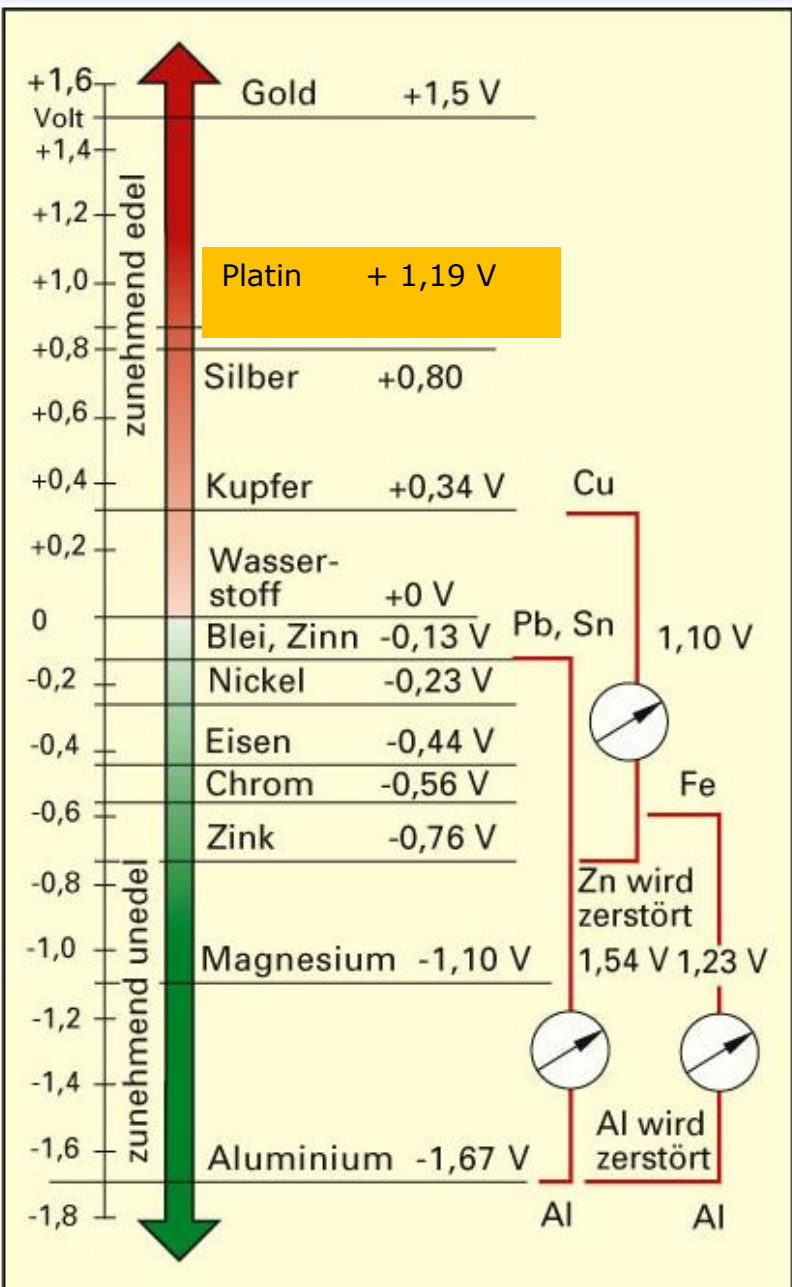
Zink



Kupfer



Chemische Grundlagen



unedle Metalle können die über ihm stehenden Metalle aus ihren Salzlösungen ausfällen und dafür selbst in Lösung gehen.

Die Fähigkeit Elektronen aufzunehmen nimmt bei den Ionen von unten nach oben zu

Gold nimmt Elektronen auf, Aluminium gibt sie gerne ab.

nicht aufgeführt:

Fluor (F): $\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$ (+ 2,87 V)

Lithium (Li): $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + 1\text{e}^-$ (- 3,05 V)

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Die Größe der **gemessenen Spannung** ist abhängig von

- der **Art der eingesetzten Metalle** und
- der **Konzentration der Lösung (Nernst Gleichung)**.

Umgekehrt kann durch die **gemessene Spannung** die **Konzentration einer Lösung** bestimmt werden
(z.B. Prinzip pH-Messung)

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Redoxpotenziale (V):

F: Stärkstes Oxidationsmittel

Li: Stärkstes Reduktionsmittel

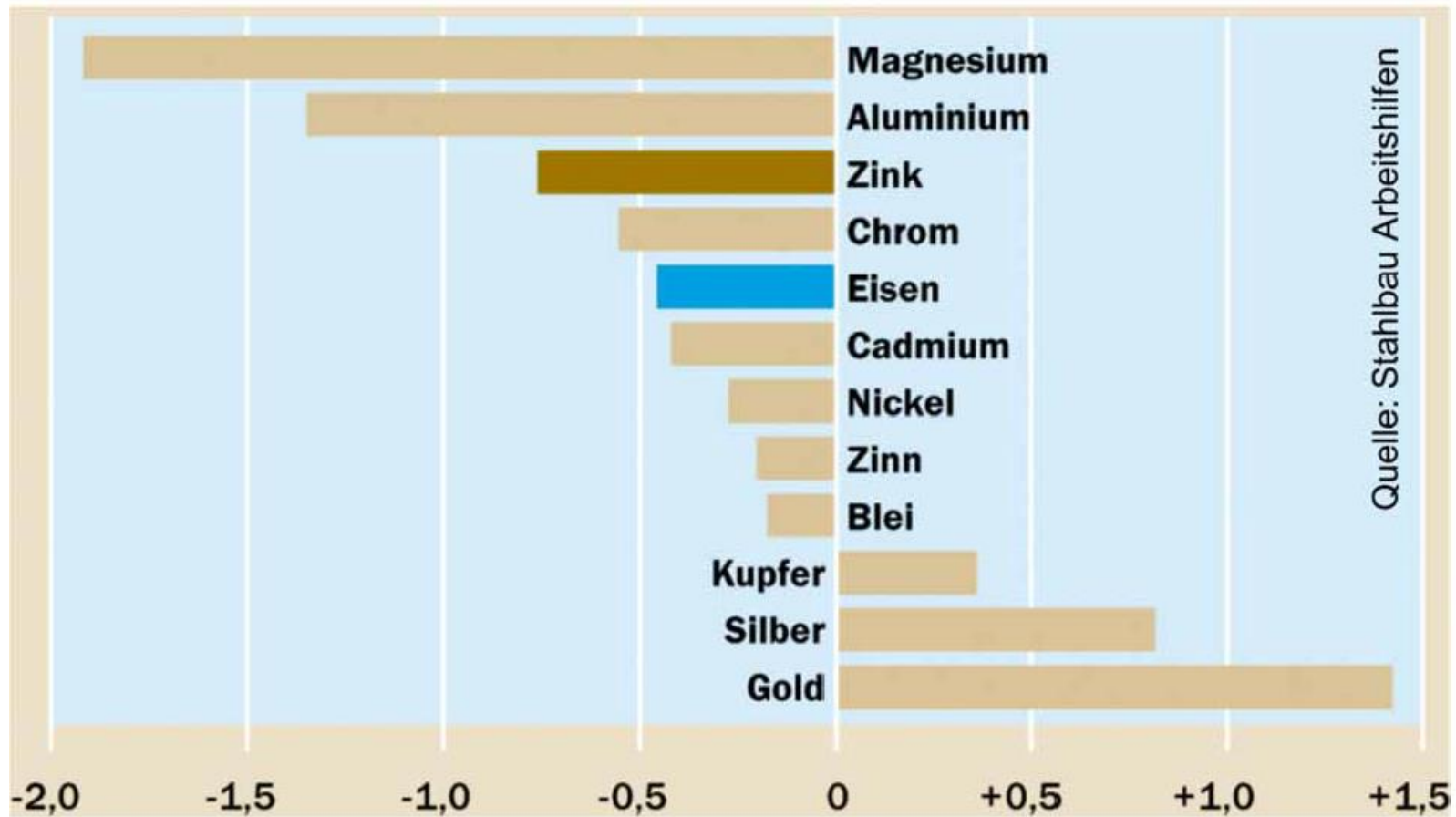
								18/VIII He
	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
2	Li -3,05	Be -1,85	B	C	N	O +1,23	F +2,87	Ne
3	Na -2,71	Mg -2,36	Al -1,66	Si	P	S -0,48	Cl +1,36	Ar
4	K -2,93	Ca -2,87	Ga -0,49	Ge	As	Se -0,67	Br +1,09	Kr
5	Rb -2,93	Sr -2,89	In -0,34	Sn -0,14	Sb	Te -0,84	I +0,54	Xe
6	Cs -2,92	Ba -2,91	Tl -0,34	Pb -0,13	Bi +0,20	Po	At	Rn
7	Fr	Ra -2,92						

© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Chemie - einfach alles
ISBN: 3-527-31579-9 Abb-12-08

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Einflüsse auf die Korrosion (Potentialunterschiede bei Kontaktkorrosion)

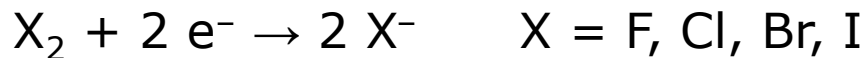


Chemische Grundlagen

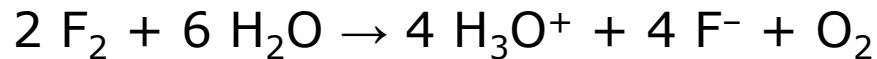
Redoxreaktionen

Gängige Oxidationsmittel

Halogene (insbesondere Fluor)



Reaktion mit **Wasser**



Sauerstoff: O_2 und **Ozon:** O_3

Kaliumpermanganat: $KMnO_4$

Kaliumdichromat: $K_2Cr_2O_7$

Kaliumdichromat (gelb) oxidiert Alkohol zum Aldehyd und wird dabei selbst reduziert zum Chromat (grün)



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

gängige Reduktionsmittel

Lithium:



Natrium



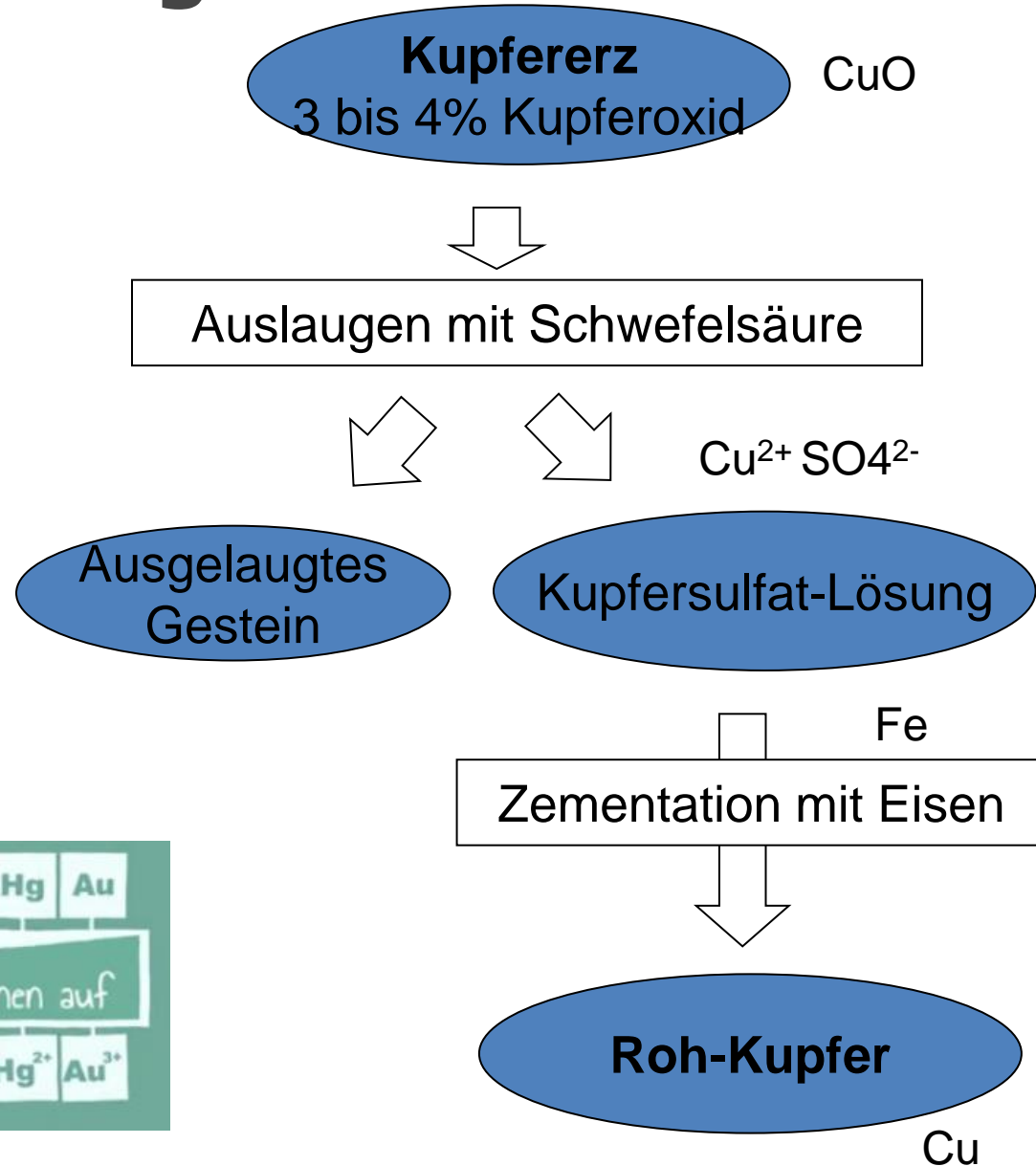
viele weitere **Metalle** (z.B. Zink):



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Anwendung: Herstellung Rohkupfer



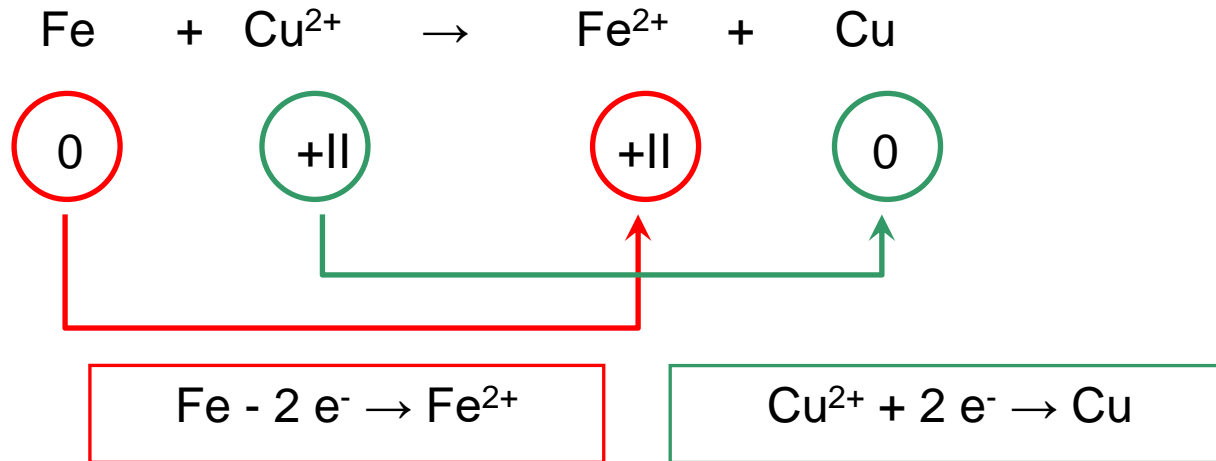
K	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Hg	Au
geben leicht Elektronen ab				nehmen leicht Elektronen auf							
K^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{3+} Fe^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Au^{3+}

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen



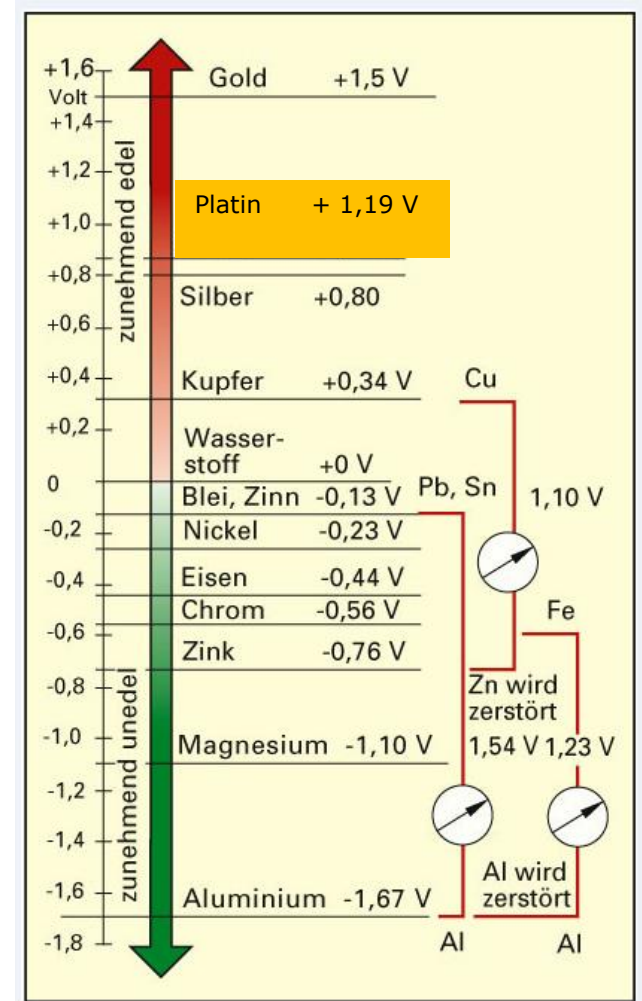
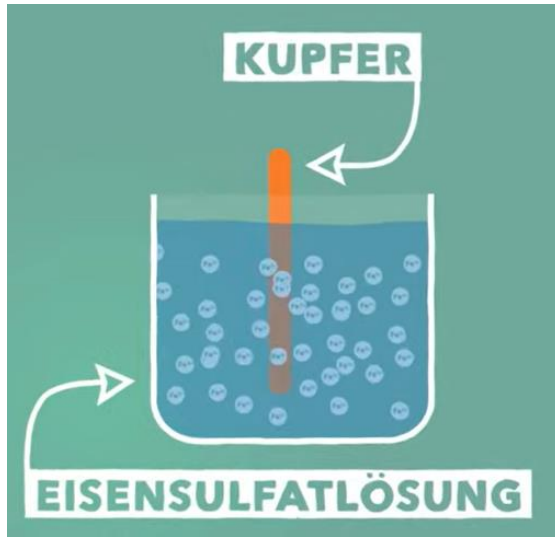
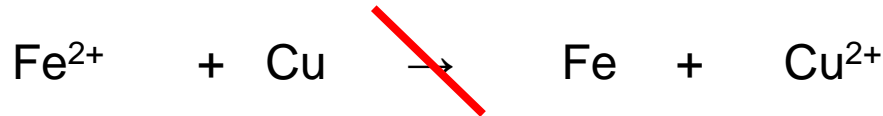
Anwendung: Herstellung Rohkupfer



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

findet die umgekehrte Reaktion statt?



Chemische Grundlagen

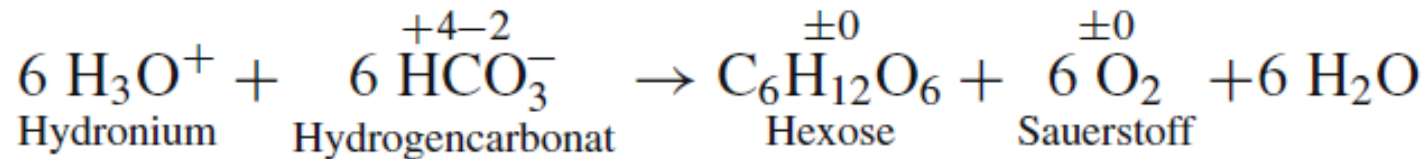
Redoxreaktionen

Anwendung: belebte Natur

Photosynthese: Verbrauch CO_2 (Kohlensäure)
Verbrauch H_3O^+ \rightarrow pH in Gewässer tagsüber basischer

OZ von Sauerstoff und Kohlenstoff:

O: von -2 zu 0 \rightarrow Oxidation; C: von +4 zu 0 \rightarrow Reduktion



Chemische Grundlagen

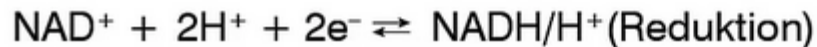
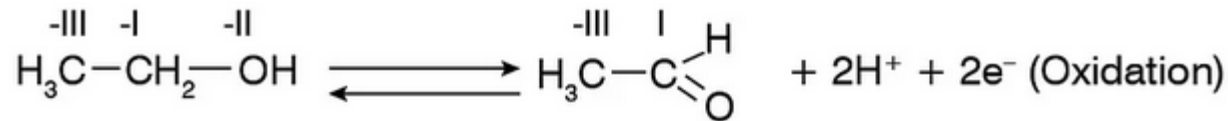
Redoxreaktionen

Oxidation von Ethanol zu Ethanal:

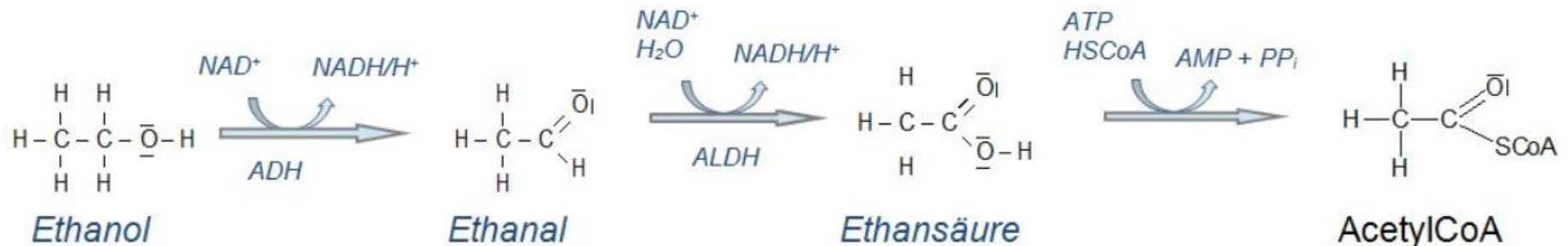
OZ von Kohlenstoff C:

von -1 zu 1 \rightarrow Abgabe $2e^-$ \rightarrow Oxidation

Aufnahme $2e^-$ von NAD^+ \rightarrow Reduktion



Entgiftung **Ethanol** durch Bildung Ethanal/Acetaldehyd (ADH: Alkoholdehydrogenase) und im 2. Schritt Ethansäure/Essigsäure (ALDH: Aldehyddehydrogenase)



- Überschuss an $NADH/H^+$: \rightarrow Hemmung des TCC
- Zur Regeneration von NAD^+ : Fettsäuresynthese \uparrow , verstärkte Bildung von Glycerin-3-P aus Glyceron-3-P \rightarrow Triglyceridsynthese \uparrow
- Hemmung der Lipoproteinsynthese (VLDL) durch Ethanal \rightarrow Fetteinlagerung in der Leber (Fettleber)

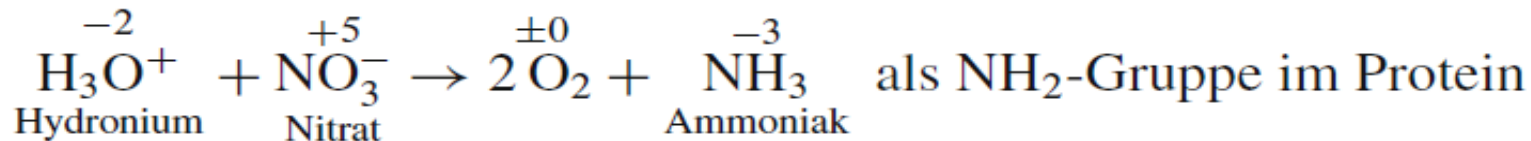
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Assimilation Stickstoff (Ammonifikation): Bildung von **Ammoniak** mit **Bakterien (Enterobacteriaceae)** unter **anaeroben** Bedingungen

OZ von Sauerstoff und Stickstoff:

O: von -2 zu 0 → Oxidation; N: von +5 zu -3 → Reduktion

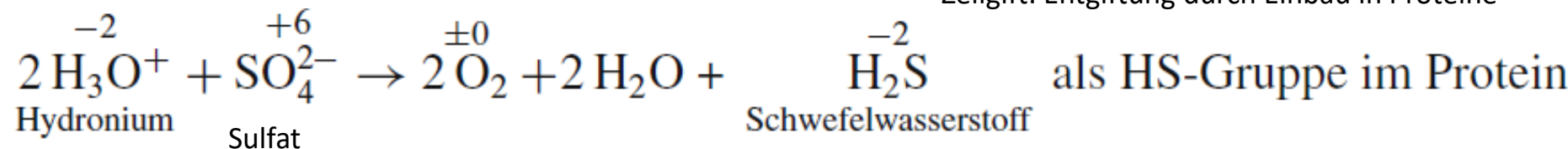


Zellgift: Entgiftung durch Einbau in Proteine

Assimilation Schwefel:

OZ von Sauerstoff und Schwefel:

O: von -2 zu 0 → Oxidation; S: von +6 zu -2 → Reduktion



Zellgift: Entgiftung durch Einbau in Proteine

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Oxidationsstufen von **Stickstoff** und **Schwefel** ändern sich zusammen mit derjenigen des **Sauerstoffs**.

Reaktion H_2S und NH_3 zu Proteinen stellen **Entgiftungsreaktionen** in Organismen dar → da H_2S und NH_3 akute **Zellgifte**

respiratorischer Stoffabbau:

Rückreaktion Reaktionsgleichungen

→ Entstehung starke Säure (HNO_3 , H_2SO_4)

→ Versauerung Waldböden bei oxidativem (aeroben) Proteinabbau

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Mensch:

anfallender **Stickstoff** aus **Proteinen** wird zu **Harnstoff** (NH_2CONH_2) oder **Harnsäure** und damit nicht **Salpetersäure** (HNO_3) metabolisiert

→ Übersäuerung des Blutes vermindert (Acidose)

→ Ablagerung Übermaß an Harnsäure in Gelenken (Gicht)

