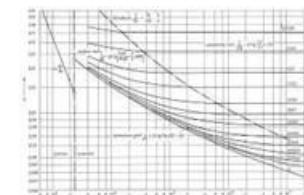
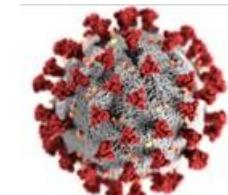
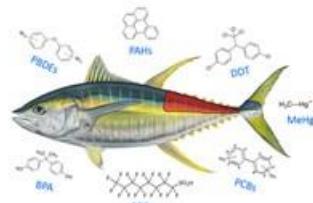
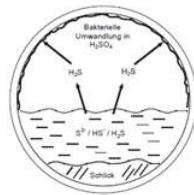
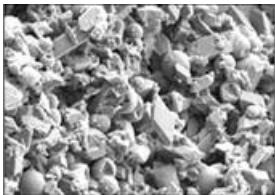


Bachelor Infrastruktur

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:

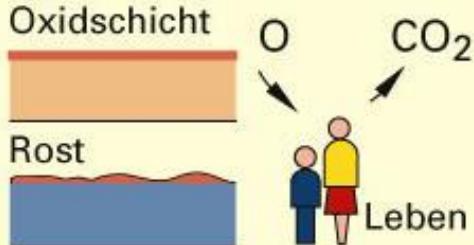
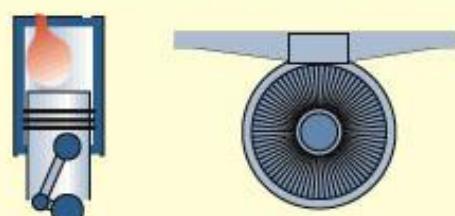
Oxidation: Verbrennungsvorgang unter **Annahme (Akzeptor)** von **Sauerstoff O_2** (Lavoisier: fluide elastique)

- Stahlwolle Eisen (Fe) und $\text{O}_2 \rightarrow$ Fe-Oxid (Rost)
- Kohlenstoff (C) und $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
- Schwefel (S) und $\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
- Enzymatische Oxidation (Apfelmus: Reaktion mit O_2 zu braunem Melanin); Vitamin C als Antioxidationsmittel (Zitrone)
- Atmung (biologische Oxidation: $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)
- Fällung: Enteisenung Trinkwasser mit Belüftung $\text{O}_2 \rightarrow$ 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 O₂ Metallgewinnung aus Oxiden

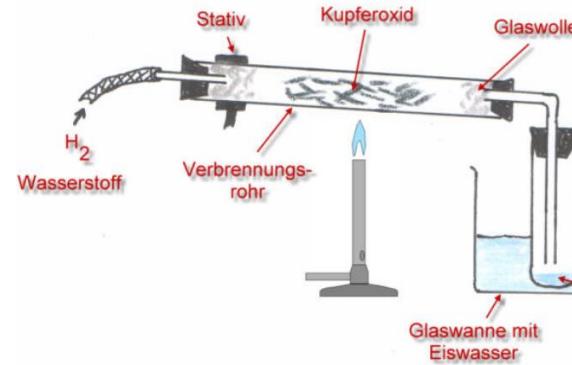
- $2 \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{Ag}$ (Thermolyse: Erhitzen)



- $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ (Einleitung von Wasserstoff)



CuO: schwarz → Cu: rot

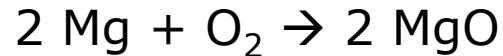


Chemische Grundlagen

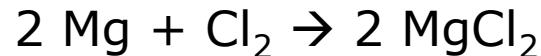
Redoxreaktionen

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

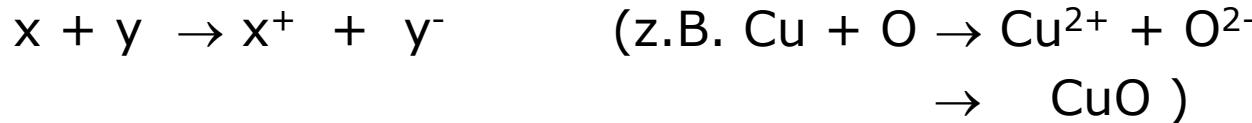


Reduktion = Elektronenaufnahme



Redoxreaktion = Elektronenübertragungsreaktion

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



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

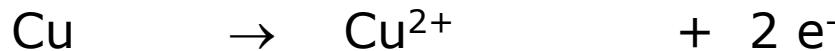
Oxidationsmittel :

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. $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

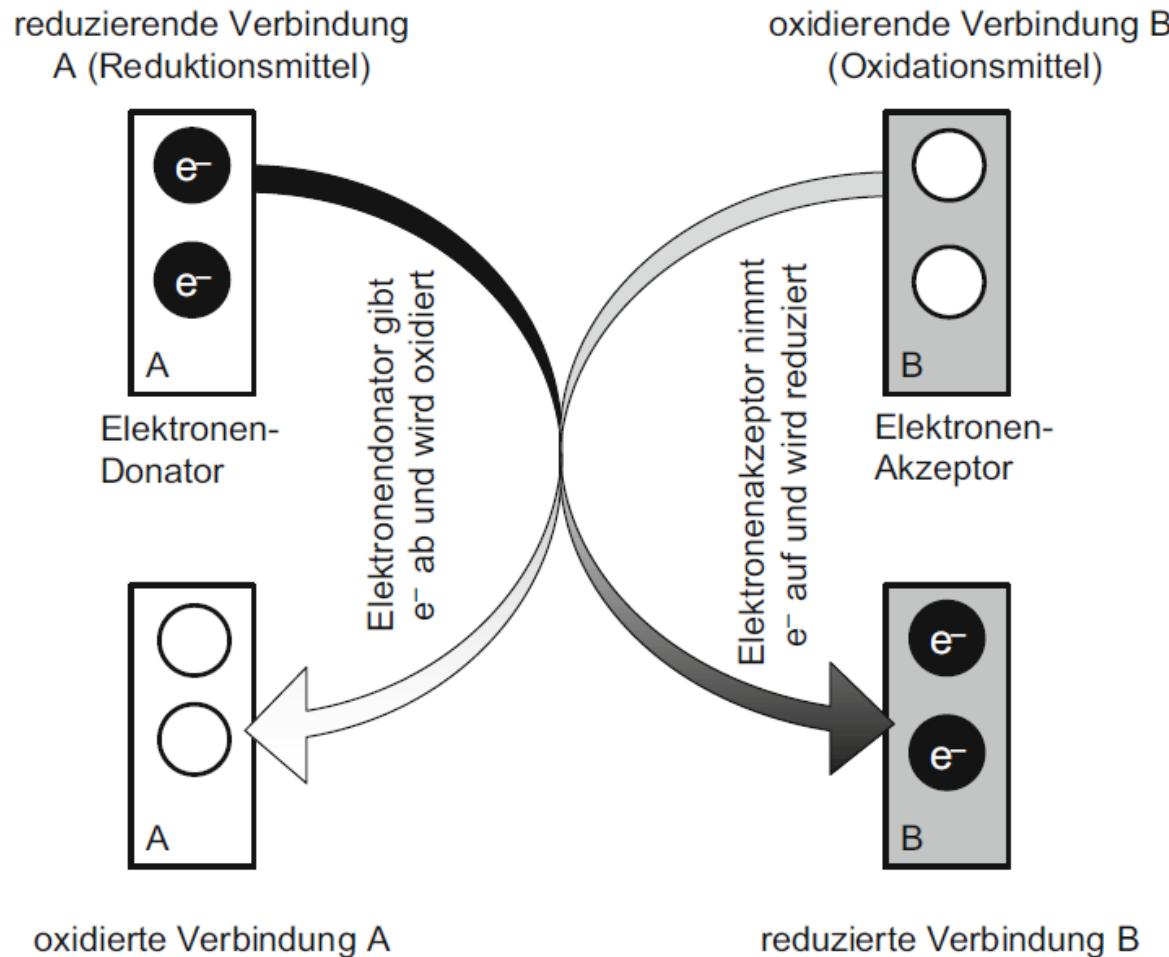
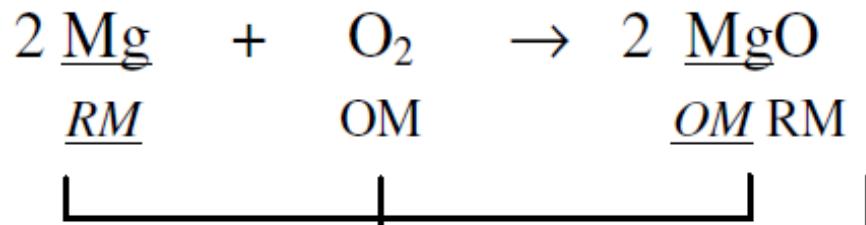


Abb. 11.1 Zusammenhänge zwischen Reduktion und Oxidation

Chemische Grundlagen

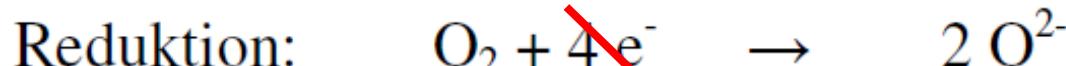
Redoxreaktionen

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



Redoxpaar 1

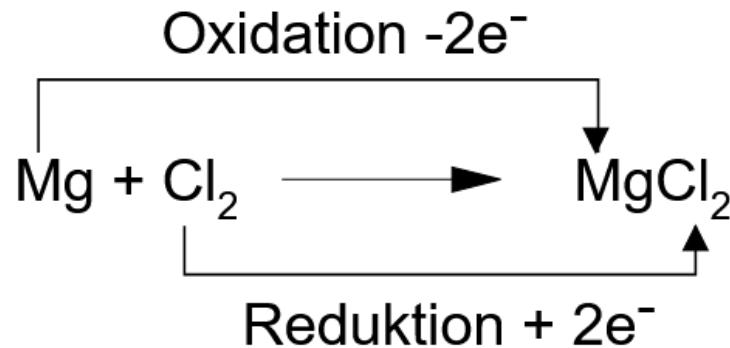
Redoxpaar 2



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

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



Oxidation:



Reduktion:



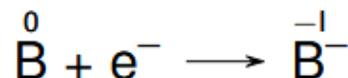
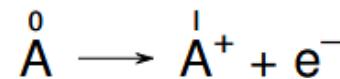
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Oxidationszahl OZ

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

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



+II -II

C=O

Kohlenstoffmonooxid

-II +IV -II

O=C=O

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.



Regel 2

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



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.

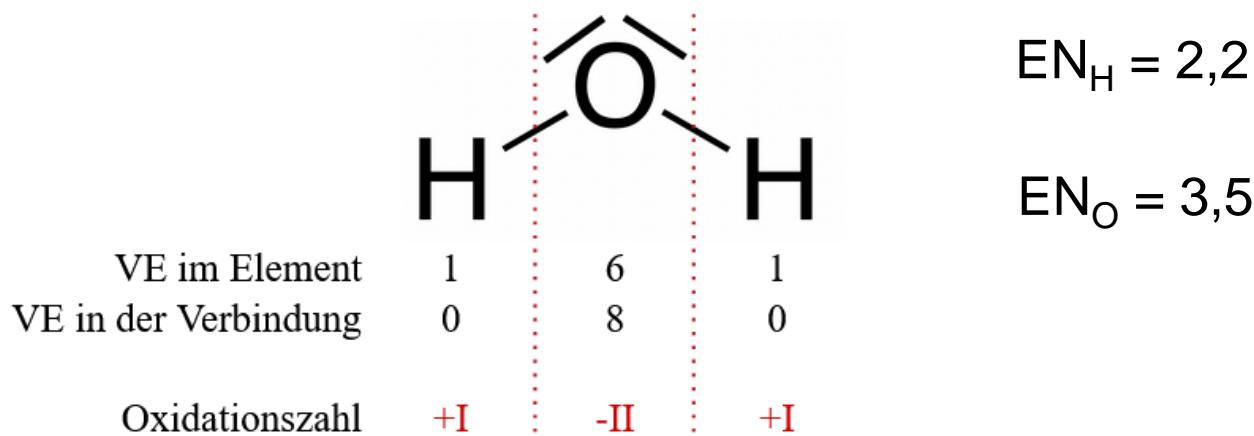


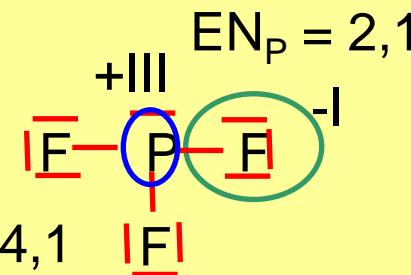
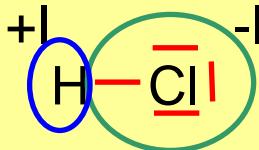
Abb. 1 Bestimmung der Oxidationszahlen am Beispiel eines Wasser-Moleküls

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.



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

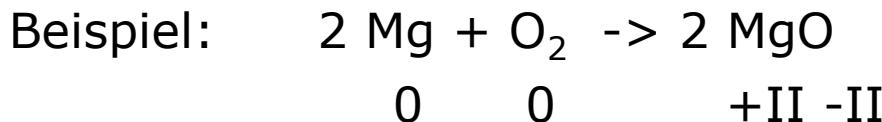
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

- Metallionen: stets positive OZ
- Wasserstoff: i.d.R. +I
- Sauerstoff: i.d.R. -II
- neutrale Moleküle: Σ OZ = 0
- mehratomige Ionen: Σ OZ = 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_2O ($\text{H} = +\text{I}$)
O	-2	H_2O ($\text{O} = -\text{II}$)
F	-1	HF ($\text{F} = -\text{I}$)
Molekül	0	$\text{H}_2\text{O} = 0$
Ion	Ladung	$\text{Fe}^{3+} = +\text{III}$ $\text{Cl}^- = -\text{I}$

Chemische Grundlagen

Exkurs Brennbarkeit



Verbrennung = Reaktion mit O₂

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. CO₂ (C bei Verbrennung nur bis +IV)
- H-haltige Verbindungen bilden u.a. H₂O
- N-haltige Verbindungen bilden u.a. NO₂ (N bei Verbrennung nur bis +IV)

Chemische Grundlagen

Exkurs Brennbarkeit



Beispiele: Welche der folgenden Stoffe sind brennbar?

Kohlendioxid CO_2 , Kohlenmonoxid CO

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



Chemische Grundlagen

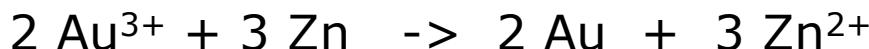
Redoxreaktionen

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

Am stärksten bei **unedleren Metallen**:

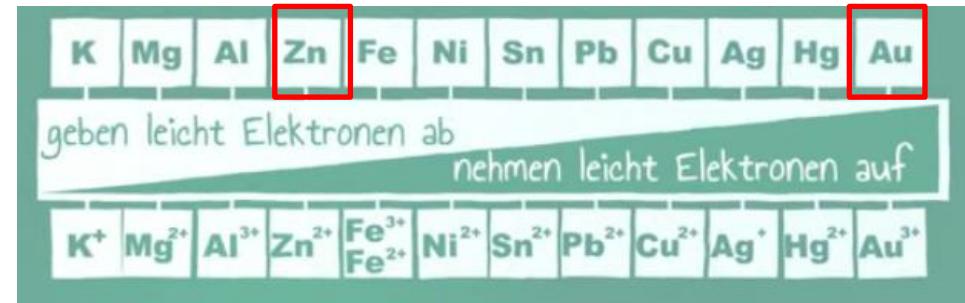
Sind Ionen edlerer Metalle vorhanden, geben die unedleren Metalle an die edleren Metalle Elektronen ab (siehe Korrosion).

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



Experimentell:

elektrochemische Spannungsreihe



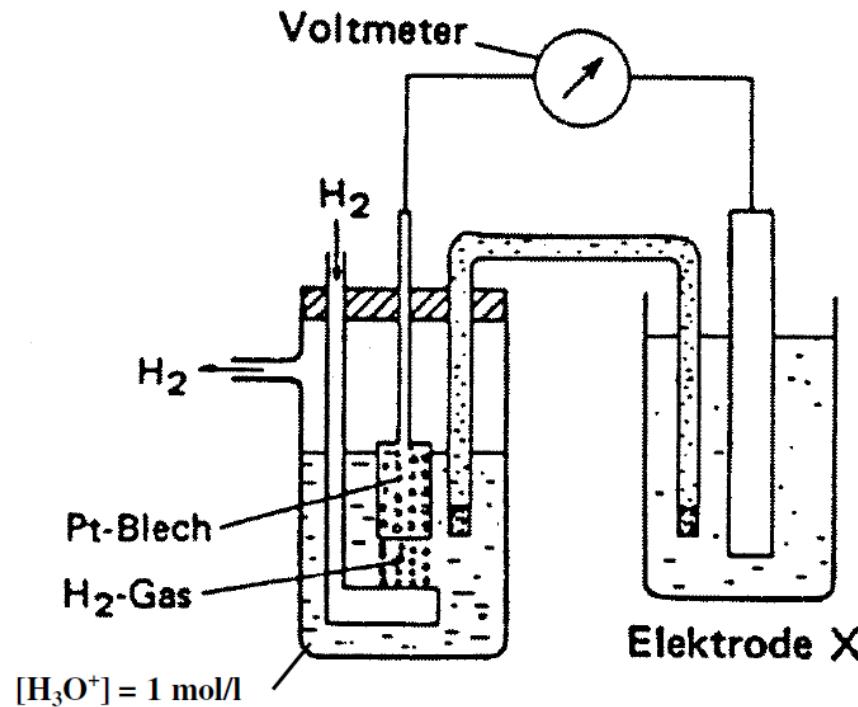
Chemische Grundlagen

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

Standard-Wasserstoff-Halbzelle
 $H_2 + H_2O \rightleftharpoons 2 H_3O^+ + 2 e^-$

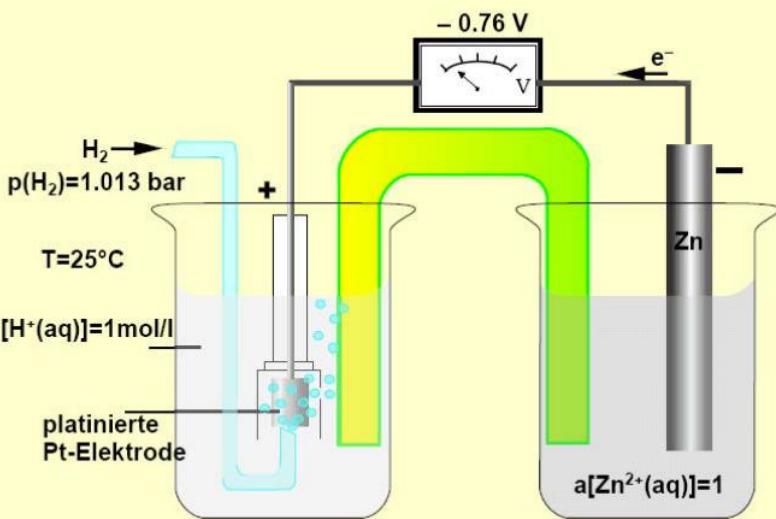


Chemische Grundlagen

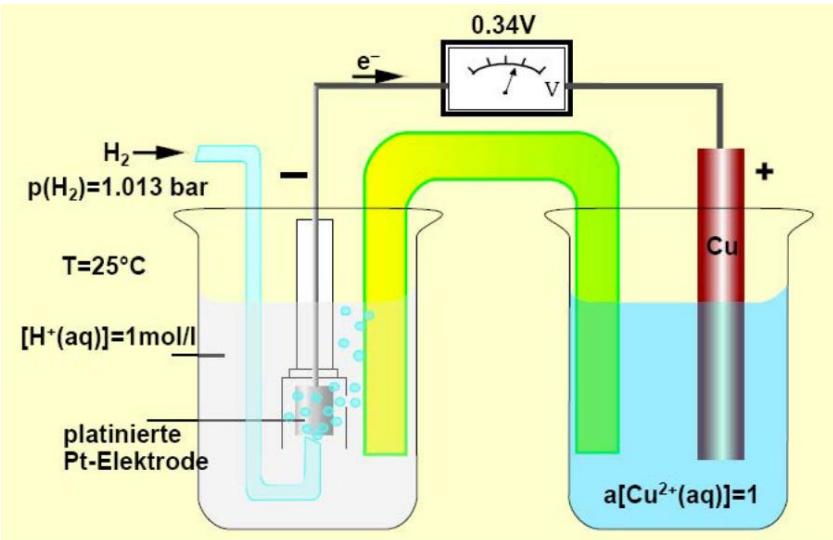
Redoxreaktionen

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

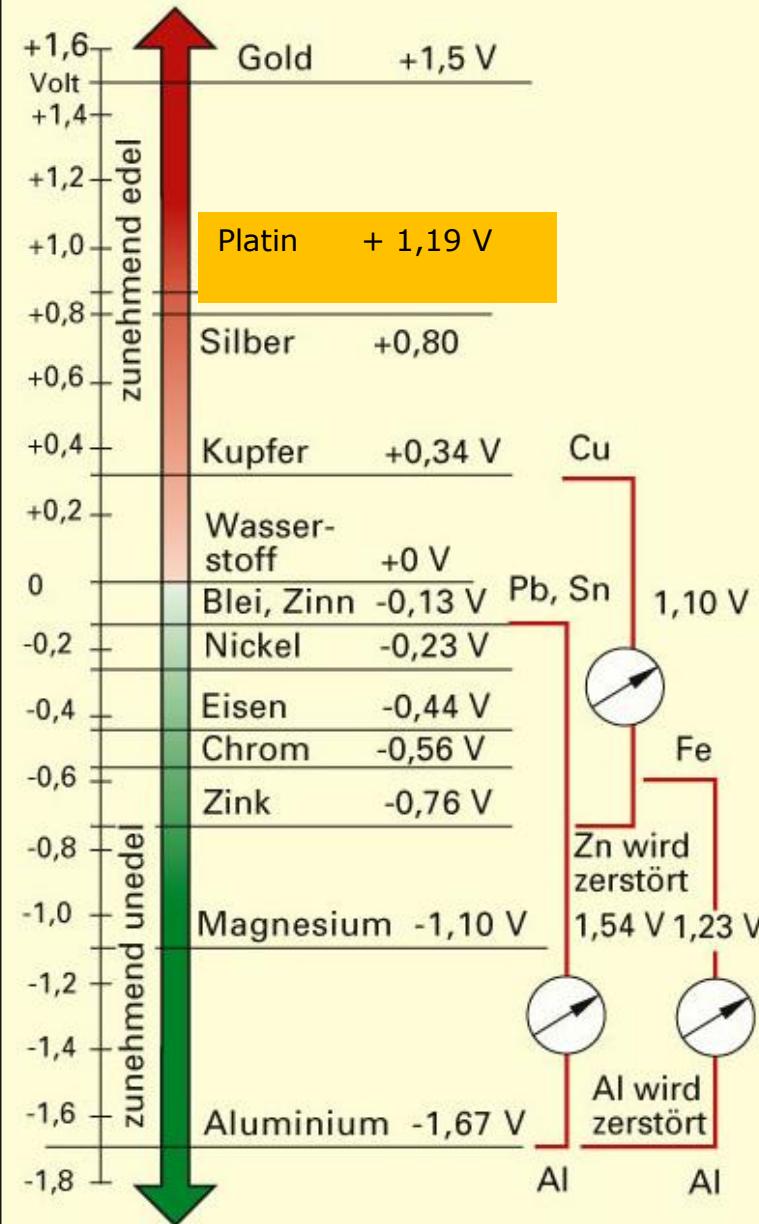
Zink



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): $F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^- (+ 2,87 \text{ V})$

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

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)

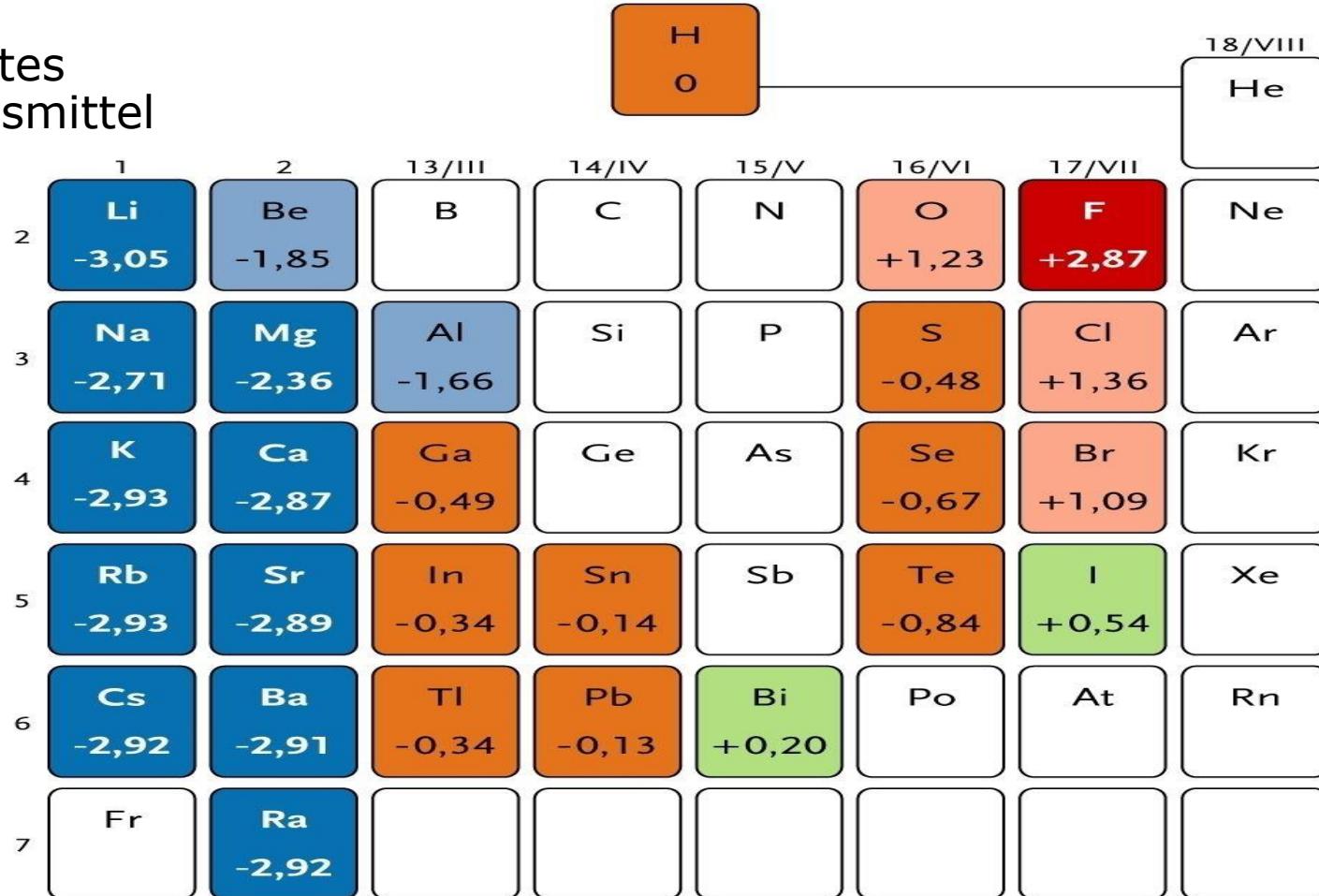
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Redoxpotenziale (V):

F: Stärkstes
Oxidationsmittel

Li: Stärkstes
Reduktionsmittel

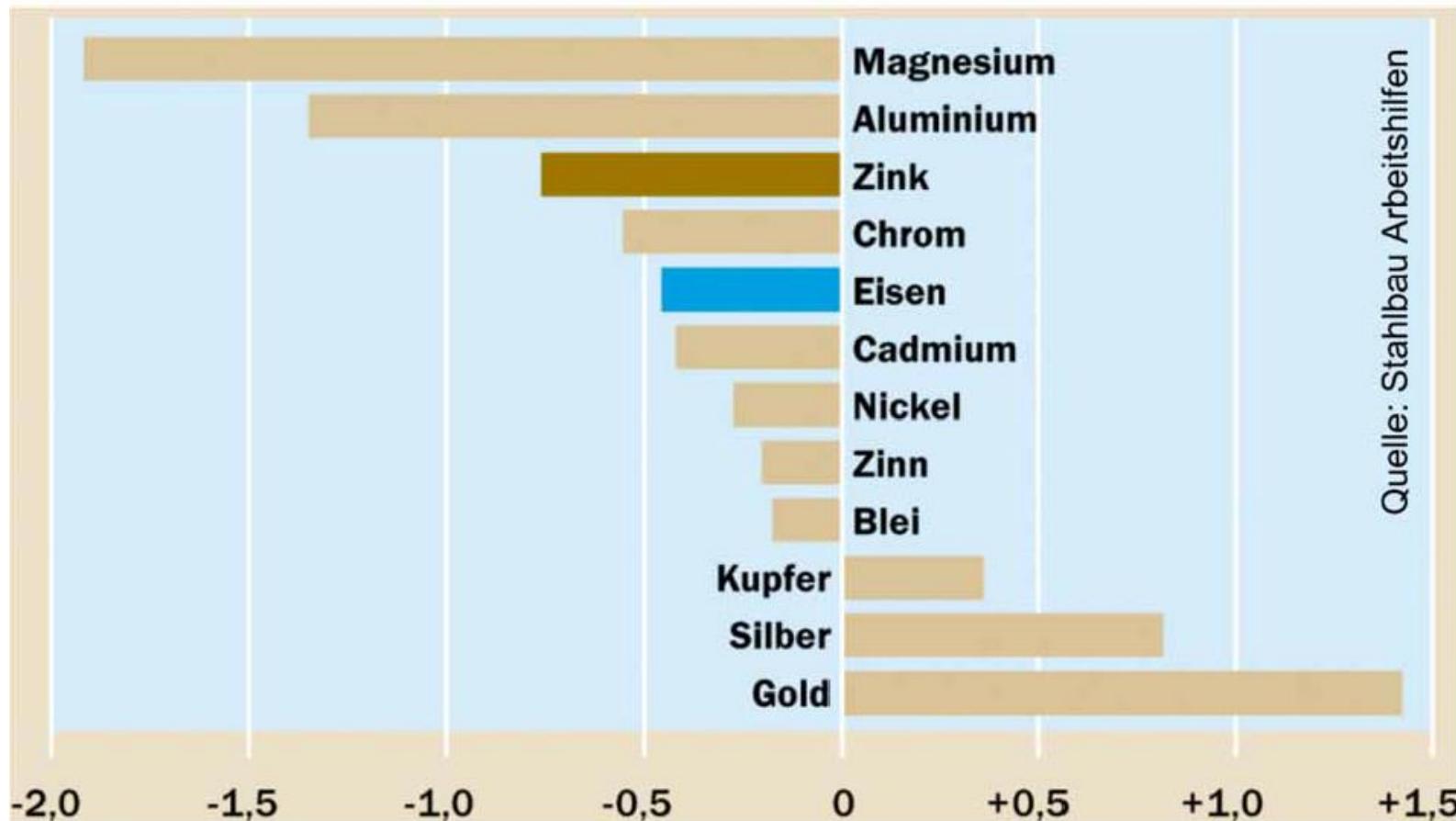


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Chemie - einfach alles
ISBN: 3-527-31579-9 Abb-12-08

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Einflüsse auf die Korrosion (Potentialunterschiede bei Kontaktkorrosion)

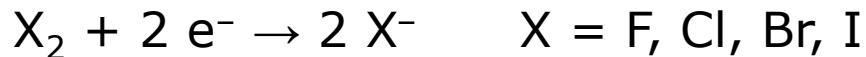


Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Gängige Oxidationsmittel

Halogene (insbesondere Fluor)



Reaktion mit Wasser



Sauerstoff: O₂ und **Ozon:** O₃

Kaliumpermanganat: KMnO₄

Kaliumdichromat: K₂Cr₂O₇

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



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

gängige Reduktionsmittel

Lithium:



Natrium



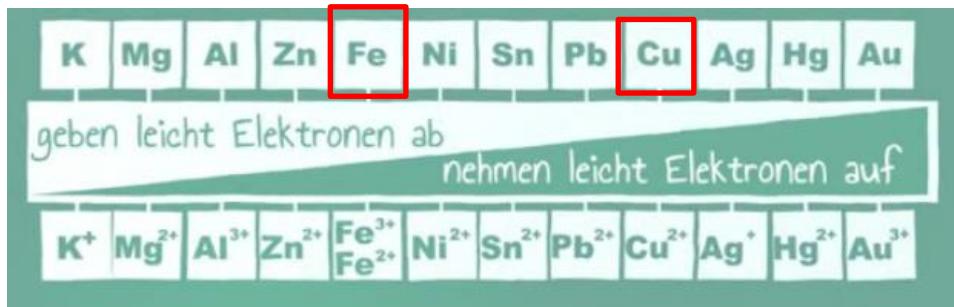
viele weitere **Metalle** (z.B. Zink):



Chemische Grundlagen

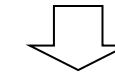
Redoxreaktionen

Anwendung: Herstellung Rohkupfer



Kupfererz
3 bis 4% Kupferoxid

CuO



Auslaugen mit Schwefelsäure



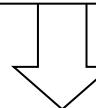
$\text{Cu}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$

Ausgelaugtes
Gestein

Kupfersulfat-Lösung

Fe

Zementation mit Eisen



Roh-Kupfer

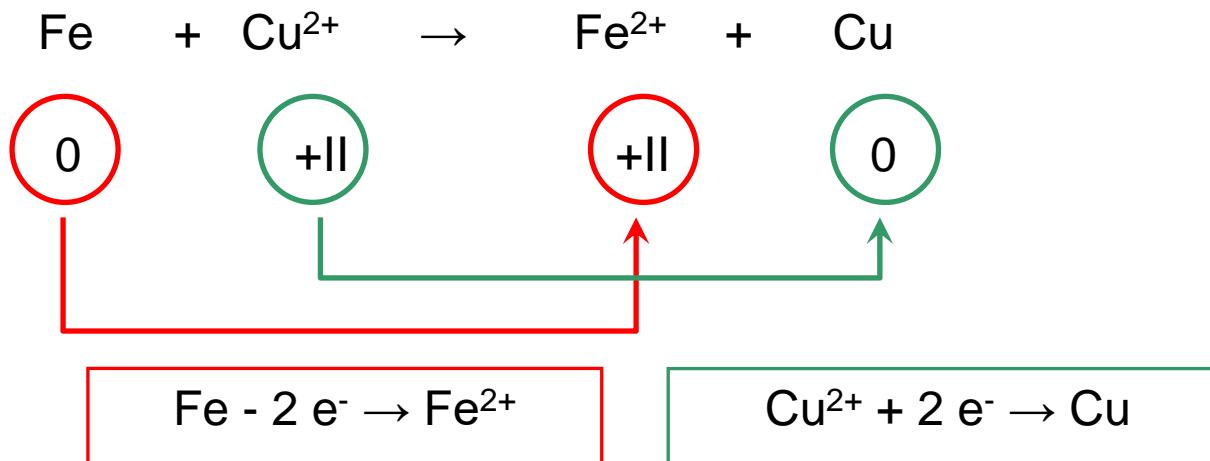
Cu

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen



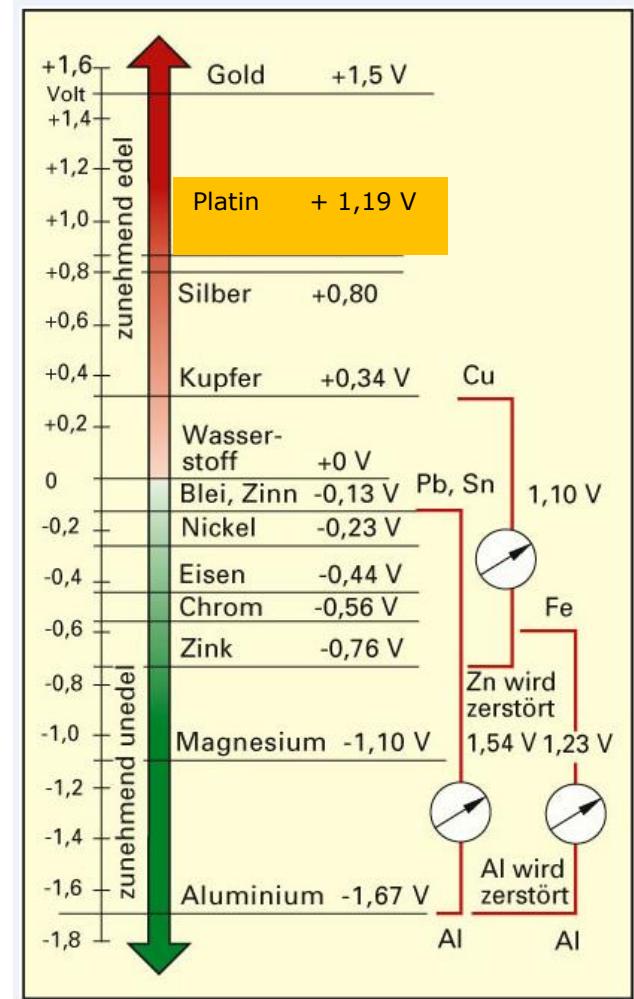
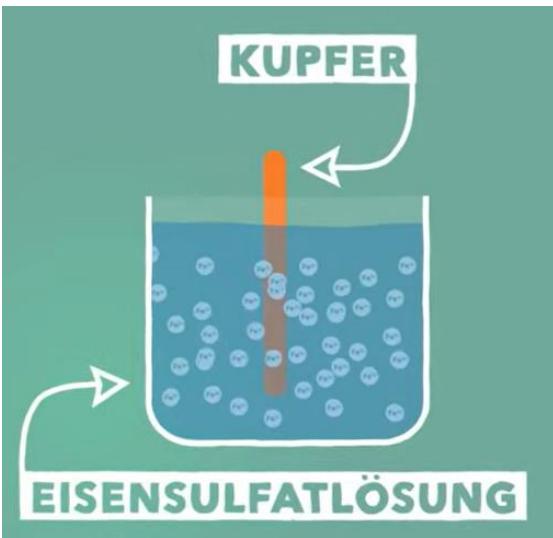
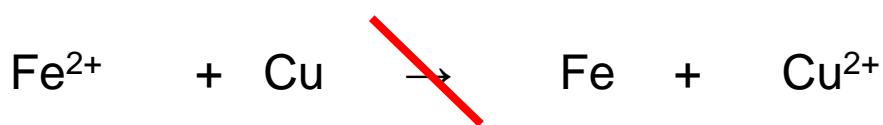
Anwendung: Herstellung Rohkupfer



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

findet die umgekehrte Reaktion statt?



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

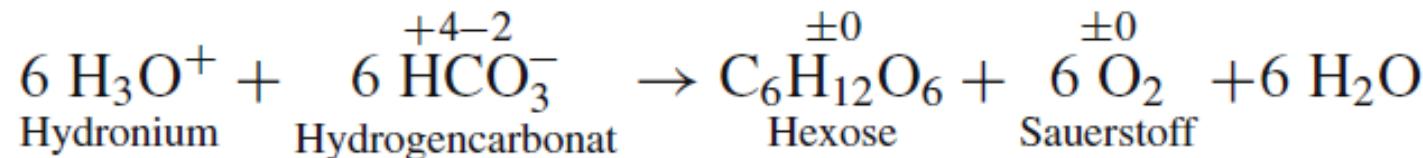
Anwendung: belebte Natur

Photosynthese: Verbrauch CO₂ (Kohlensäure)

Verbrauch H₃O⁺ → pH in Gewässer tagsüber basischer

OZ von Sauerstoff und Kohlenstoff:

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



Chemische Grundlagen

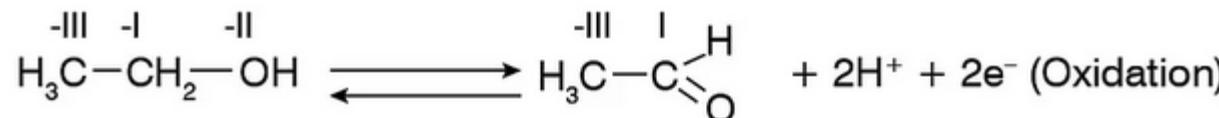
Redoxreaktionen

Oxidation von Ethanol zu Ethanal:

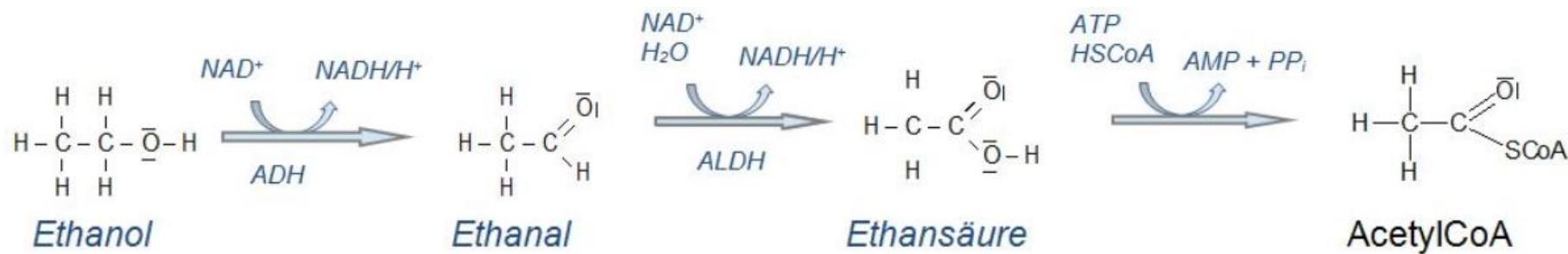
OZ von Kohlenstoff C:

von -1 zu 1 → Abgabe $2e^-$ → Oxidation

Aufnahme $2e^-$ von NAD^+ → Reduktion



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



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

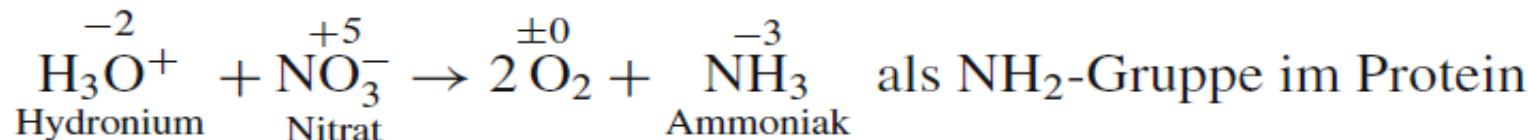
Chemische Grundlagen

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

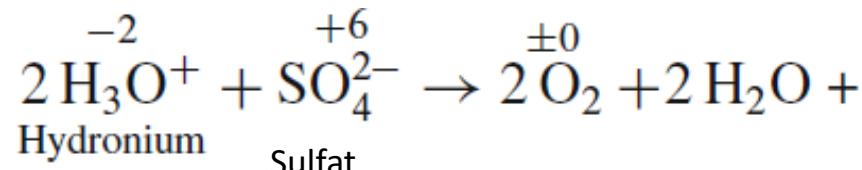


Zellgift: Entgiftung durch Einbau in Proteine

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
 $\text{H}_2\text{S} \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{\text{--}2}$ als HS-Gruppe im Protein

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

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

Reaktion H₂S und NH₃ zu Proteinen stellen **Entgiftungsreaktionen** in Organismen dar → da H₂S und NH₃ akute **Zellgifte**

respiratorischer Stoffabbau:

Rückreaktion Reaktionsgleichungen

- Entstehung starke Säure (HNO₃, H₂SO₄)
- 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 verhindert (Acidose)
- Ablagerung Übermaß an Harnsäure in Gelenken (Gicht)

