

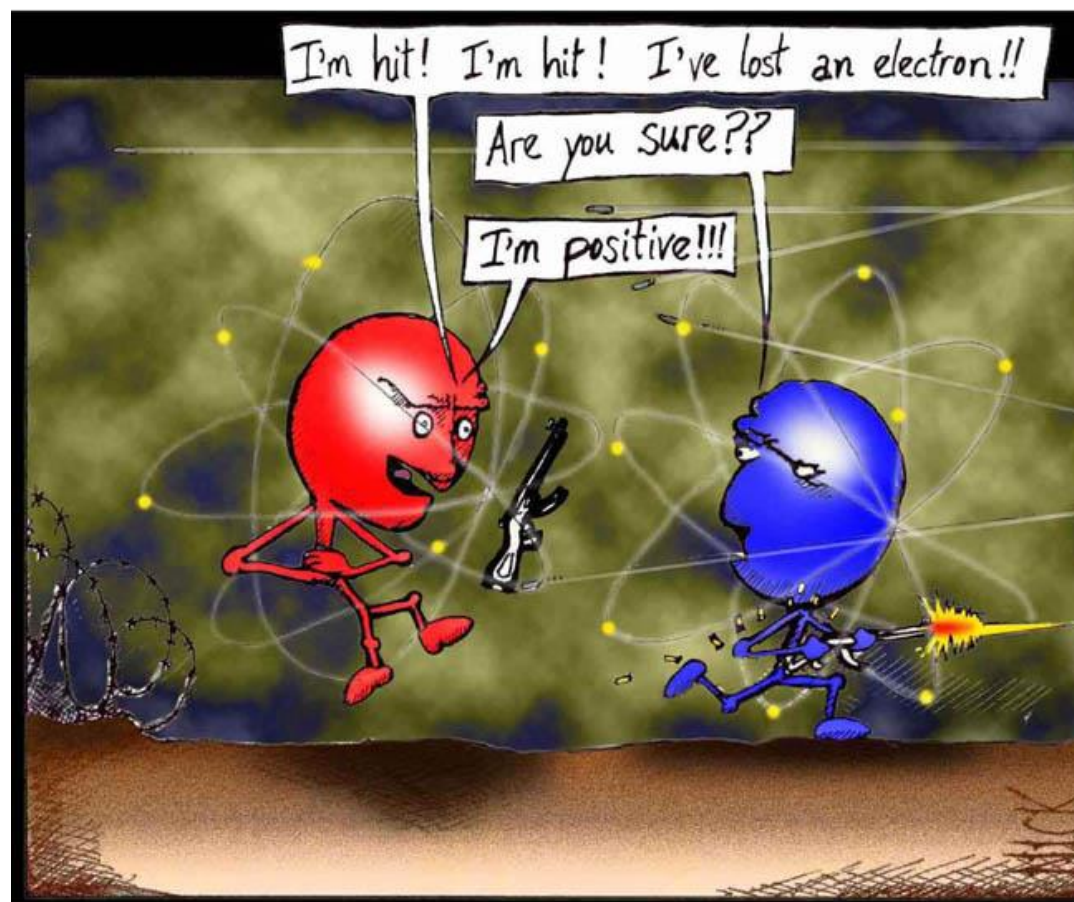
Vorlesung zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

Kapitel 5
Redoxreaktionen

29.11.2024

Redoxreaktionen



Another casualty in the War of the Atoms.

Redoxreaktionen

Chemische Reaktionen

Donor-Akzeptor-Prinzip

1. **Säure-Base Reaktion** Austausch von Protonen
2. **Redox-Reaktion** Austausch von Elektronen
3. **Komplexbildungsreaktion** Ligandenaustausch

Begriffe zu Redoxreaktionen

Oxidation Entzug von Elektronen bzw. Elektronenabgabe

Reduktion Aufnahme von Elektronen

Oxidationsmittel der Reaktionspartner, der den anderen oxidiert, aber selbst reduziert wird

Reduktionsmittel der Reaktionspartner, der den anderen reduziert, aber selbst oxidiert wird

Redoxreaktionen

Redoxreaktionen

Die **Oxidation** ist eine chemische Reaktion, bei der ein zu oxidierender Stoff (Elektronendonator) Elektronen abgibt. Ein anderer Stoff (**Oxidationsmittel**) **nimmt** die **Elektronen auf** (Elektronenakzeptor). Dieser wird durch die Elektronenaufnahme reduziert. Mit der Oxidation ist also immer auch eine Reduktion verbunden. Beide Reaktionen zusammen werden als Teilreaktionen einer Redoxreaktion betrachtet.

Die **Reduktion** ist eine chemische Reaktion, bei der ein zu reduzierender Stoff (Elektronenakzeptor) Elektronen aufnimmt. Ein anderer Stoff (**Reduktionsmittel**) **gibt** die **Elektronen ab** (Elektronendonator), welcher dadurch oxidiert wird. Mit der Reduktion ist also immer auch eine Oxidation verbunden.

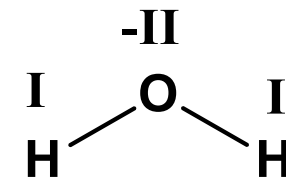
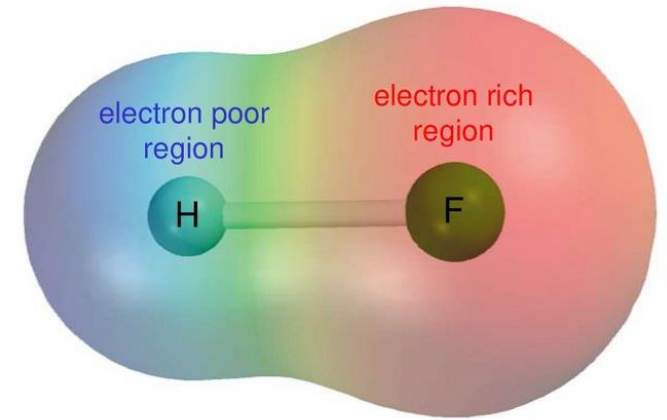
Redoxreaktionen

Oxidationszahlen

Definition: Die Oxidationszahl eines Atoms in einer chemischen Verbindung ist formal ein Maß zur Angabe der Verhältnisse der Elektronendichte um dieses Atom.

Eine positive Oxidationszahl zeigt an, dass die Elektronendichte gegenüber seinem Normalzustand verringert ist, eine negative zeigt an, dass die Elektronendichte um das Atom erhöht ist.

Oxidationszahlen werden in Verbindungen in römischen Ziffern über die Atomsymbole geschrieben (Bsp. $\text{O}^{\text{-II}}$). Steht das Elementsymbol alleine, so werden sie häufig als arabische Ziffern wie bei Ionen geschrieben. *Gemäß IUPAC werden nur bei negativen Oxidationszahlen Vorzeichen gesetzt.*



Redoxreaktionen



Regeln zur Ermittlung der Oxidationszahlen

1. Elemente haben die Ox.-Zahl 0 (O_2 , Fe, P_4).
2. Bei einatomigen Ionen entspricht die Oxidationszahl der Ionenladung.
3. Die Summe der Ox.-Zahlen entspricht der Ladung des Moleküls.
4. Fluor hat als elektronegativstes Element in seinen Verbindungen immer die Ox.-Zahl $-I$.
5. Sauerstoff hat in seinen Verbindungen die Ox.-Zahl $-II$. Ausnahme: Verbindungen mit Fluor oder Peroxoverbindungen z.B. H_2O_2)
6. Wasserstoff hat in Verbindungen mit Nichtmetallen die Ox.-Zahl $+I$; in Verbindungen mit Metallen $-I$ (Metallhydride).
7. In Verbindungen der Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe besitzen diese die Ox.-Zahl $+I$ bzw. $+II$
8. Bei kovalent formulierten Verbindungen (Valenzstrichformeln, Lewis-Formeln) wird die Verbindung formal in Ionen aufgeteilt. Dabei wird angenommen, dass die an einer Bindung beteiligten Elektronen vom elektronegativeren Atom vollständig übernommen werden.

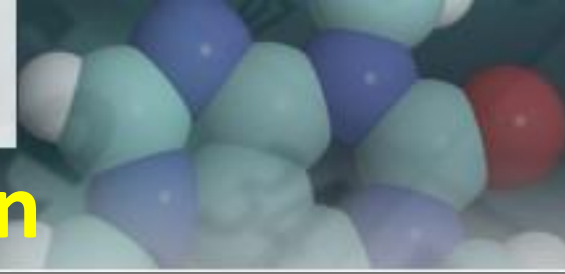
Redoxreaktionen

Oxidationszahlen

Die meisten Elemente können in mehreren Oxidationsstufen auftreten. Bei Hauptgruppenelementen entspricht die höchstmögliche Oxidations-Zahl der Gruppennummer (N), die kleinstmögliche Oxidations-Zahl entspricht der Gruppennummer minus 8 ($N-8$).

Merke:

- ⇒ Bei einer Oxidation steigt die Oxidationszahl !
- ⇒ Bei einer Reduktion sinkt die Oxidationszahl !



Redoxreaktionen

Oxidationsmittel

Typische Oxidationsmittel sind:

- Elektronegative Elemente $\text{O}_2, \text{O}_3, \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2,$
- Konzentrierte Sauerstoffsäuren $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{NO}_2$
- Metalle in hohen Ox.-Stufen $\text{KMnO}_4, \text{PbO}_2, \text{CrO}_3$
- Peroxide $\text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{H}_3\text{C-COOOH}$
- Edelmetallkationen $\text{Ag}^+, \text{Au}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$
- Edelgasverbindungen $\text{XeO}_3, \text{H}_4\text{XeO}_6$

Redoxreaktionen

Reduktionsmittel

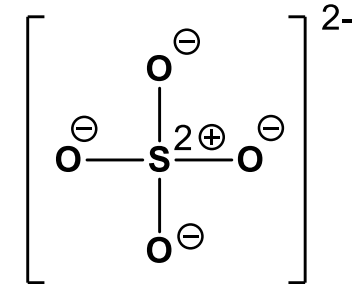
Typische Reduktionsmittel sind:

- Wasserstoff H_2
- Unedle Metalle Zn, Mg, Al, Na, Li, K, Ti, ...
- Metallhydride NaH, CaH_2 , LiAlH_4 , ...
- Oxophile Nichtmetalle C, CO, S, P, ...
- Wasserstoffperoxid H_2O_2

Redoxreaktionen

Formalladung

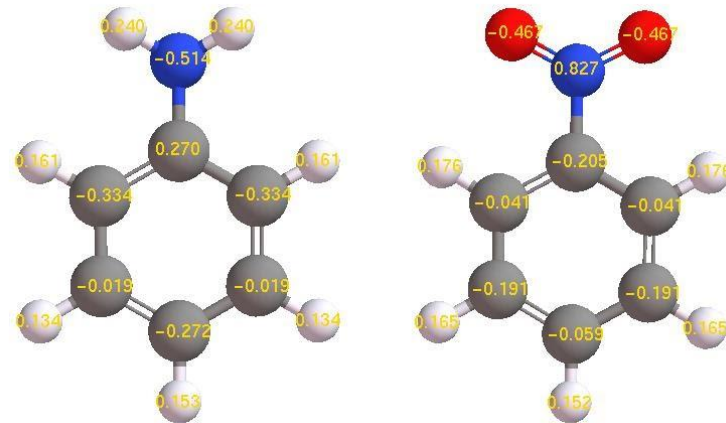
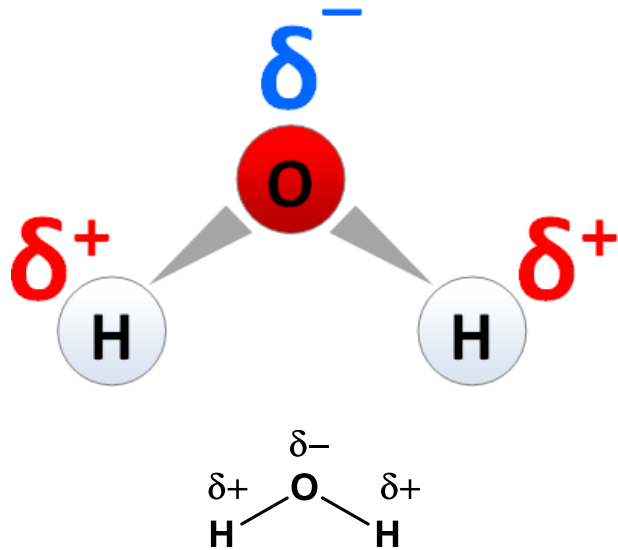
1. Die positive Ladung auf einem Atom ist die Zahl der Elektronen, die es weniger besitzt als im neutralen Zustand.
2. Die negative Ladung auf einem Atom ist die Zahl der Elektronen, die es mehr besitzt als im Neutralen Zustand.
3. Die Summe aller Formalladungen in einem neutralen Molekül ist 0
4. Die Summe der Formalladungen in einem Ion ist gleich der Ladung des Ions.
5. Formalladungen werden in einem Kreissymbol angegeben.
6. Echte Ladungen sollten ohne Kreissymbol angegeben werden.



Redoxreaktionen

Partialladung

Echte Ladungen und Formalladung dürfen nicht mit Partialladungen verwechselt werden. Diese entstehen in Molekülen durch Polarisierung der Bindungen auf Grund von Elektronegativitätsunterschieden (I Effekte) und werden mit δ^+ oder δ^- gekennzeichnet. Speziell in der organischen Chemie muss auch der mesomere Effekt (M Effekt) berücksichtigt werden.



berechnete Mulliken Atom Ladungen

Redoxreaktionen

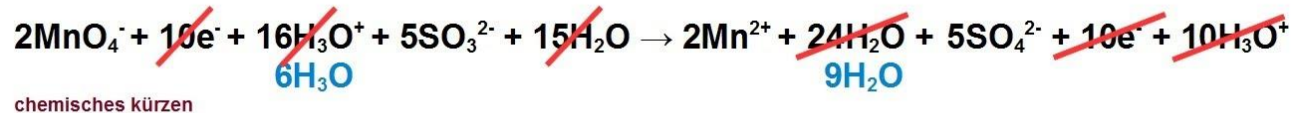
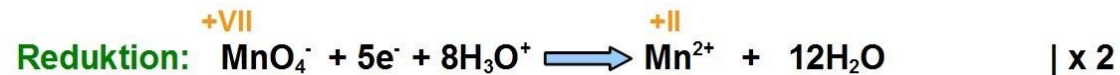
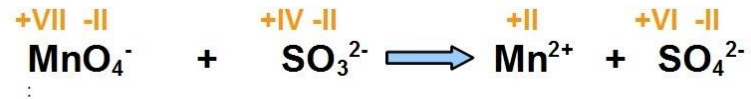
Aufstellen von Redoxgleichungen

1. Redoxpartner ermitteln
2. Oxidationszahlen ermitteln
3. Teilgleichungen mit e^- aufstellen
4. Ladungsausgleich mit H^+ (H_3O^+), OH^- (je nach pH-Wert)
oder CO_3^{2-} in Carbonatschmelzen
5. Stoffausgleich mit Wasser oder CO_2 in Carbonatschmelzen
6. Elektronenbilanz ausgleichen und Teilgleichungen multiplizieren
7. Redoxgleichung aufstellen
8. Chemisches kürzen und durch den größten gemeinsamen Teiler teilen

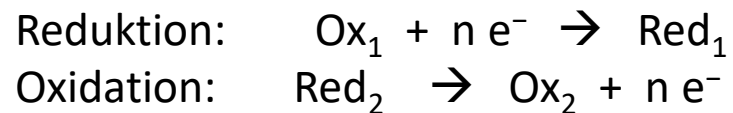
Redoxreaktionen

Aufstellen von Redoxgleichungen

Beispiel



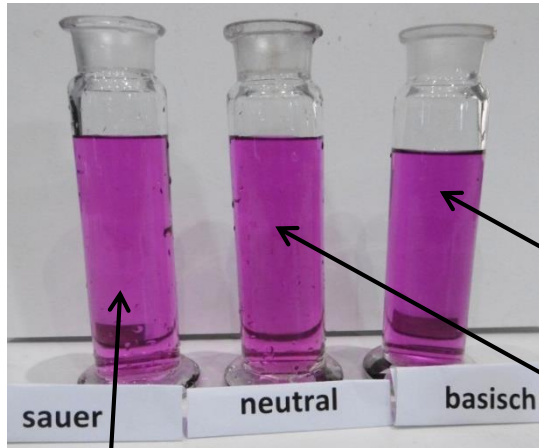
Begriff: Redox-Paar



Oxidationsmittel₁/Reduktionsmittel₁
 Red₂/Ox₂

Redoxreaktionen – vier Beispiele

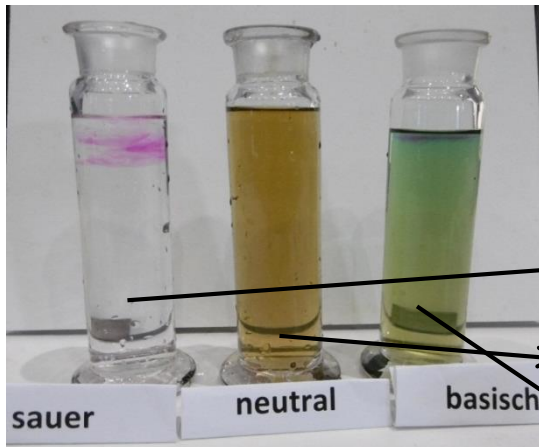
1. Beispiel für eine Redoxreaktion: Kaliumpermanganat und Natriumsulfit



KMnO₄-Lösung
+ verdünnte
H₂SO₄



Zugabe von
Na₂SO₃-Lösung

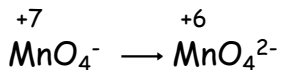
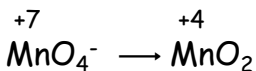
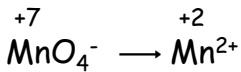


KMnO₄-Lösung
+ verdünnte
NaOH

KMnO₄-Lösung



grünes
MnO₄²⁻
in stark
basischer
Lösung



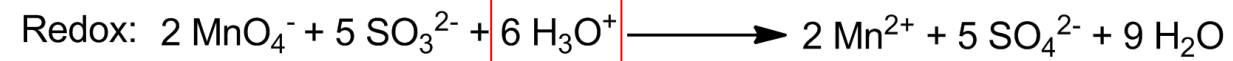
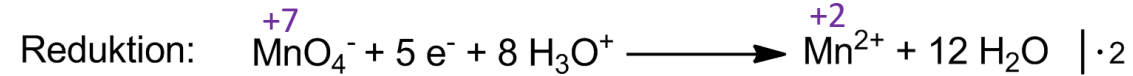
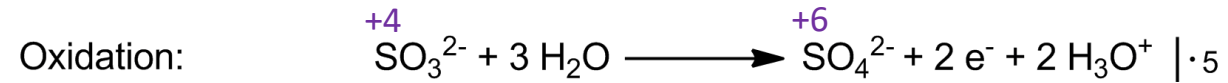
Es werden drei verdünnte violette Kaliumpermanganat-Lösungen hergestellt. Eine davon wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, eine Lösung bleibt neutral und die dritte Lösung wird mit verdünnter Natronlauge versetzt.

Anschließend wird zu allen drei Lösungen Natriumsulfit-Lösung gegeben.

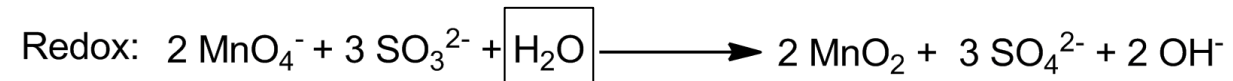
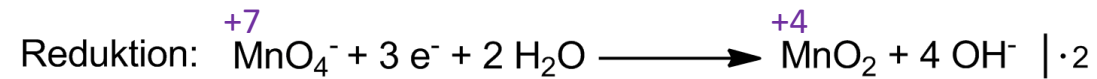
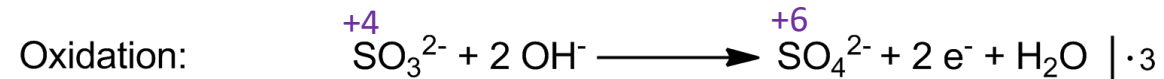
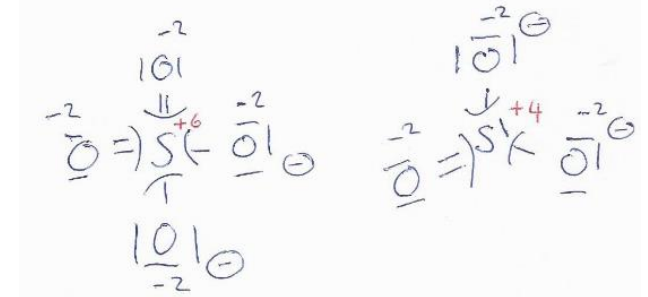
Während sich die saure Lösung entfärbt, verfärbt sich die neutrale Lösung braun. Die basische Lösung wird zuerst blau-grün und nach einiger Zeit ebenfalls braun.

Im sauren Milieu wird violettes MnO₄⁻ zu farblosem (bzw. schwach rosa) Mn²⁺ reduziert. Im neutralen Milieu wird MnO₄⁻ zu braunschwarzem MnO₂ reduziert und im basischen Milieu wird MnO₄⁻ zu grünem MnO₄²⁻ reduziert, das allerdings wieder zu MnO₂ disproportioniert, da die Lösung nicht sehr stark basisch ist.

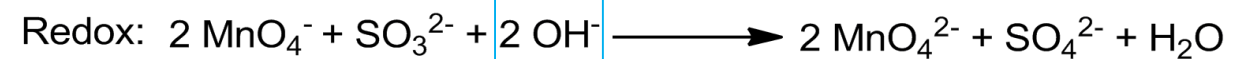
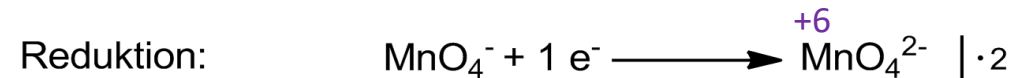
Redoxreaktionen – vier Beispiele



sauer



neutral

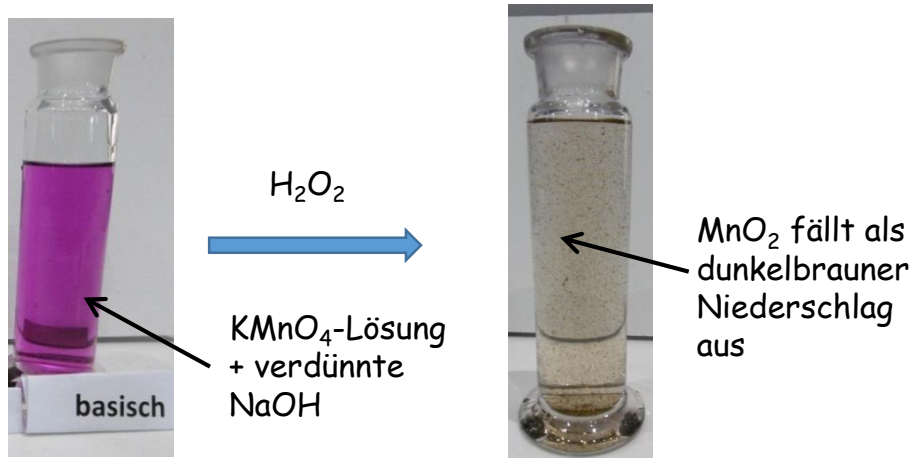


basisch

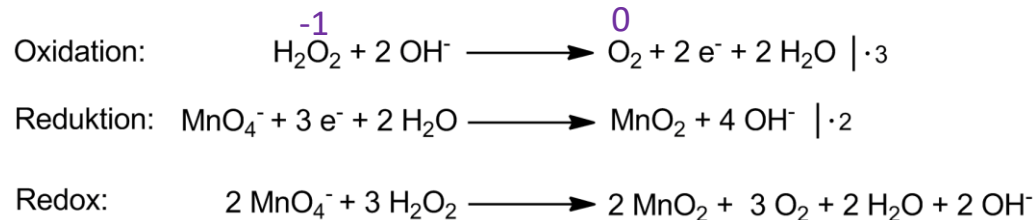


Redoxreaktionen – vier Beispiele

2. Beispiel für eine Redoxreaktion: Kaliumpermanganat und Wasserstoffperoxid

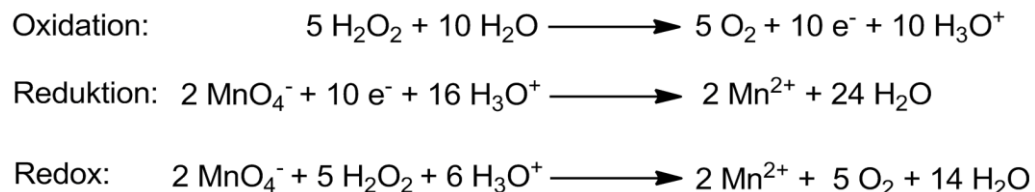


Drei Kaliumpermanganat-Lösungen- eine saure, eine neutrale und eine basische- werden mit Wasserstoffperoxid versetzt. Dabei ist sofort eine Gasentwicklung von Sauerstoff zu beobachten und die Farbe der sauren Lösung ändert sich von violett nach farblos, und die der neutralen und basischen zu braun, wobei ein brauner Niederschlag ausfällt.



basisch bzw. neutral

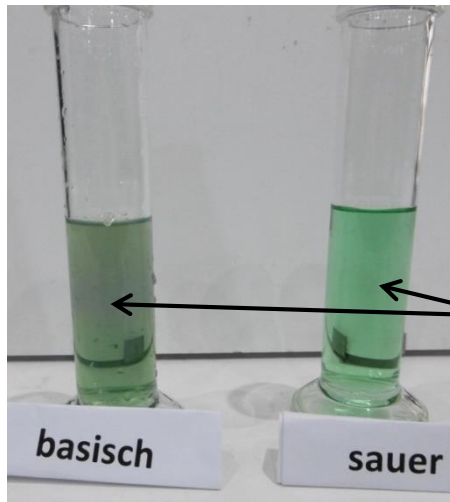
In diesem Versuch ist H_2O_2 ein Reduktionsmittel und wird selbst oxidiert. Aber H_2O_2 kann ebenfalls in anderen Reaktionen das Oxidationsmittel sein.



sauer

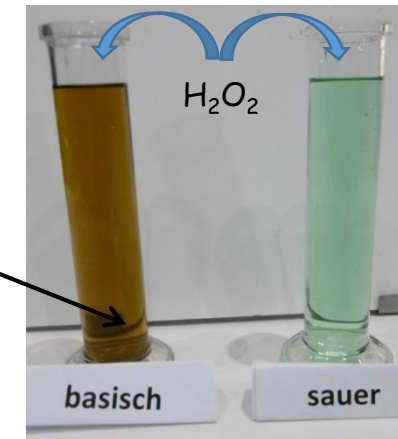
Redoxreaktionen – vier Beispiele

3. Beispiel für eine Redoxreaktion: Chromsulfat und Wasserstoffperoxid



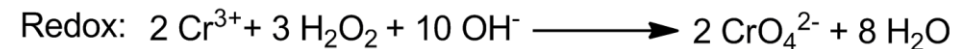
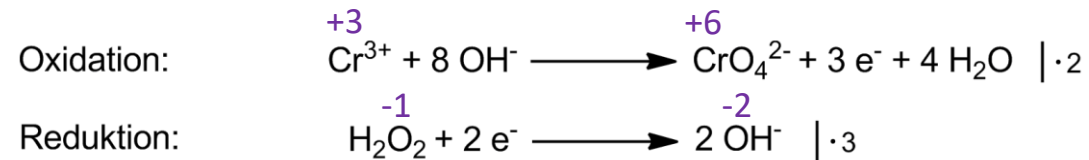
Zwei Chrom(III)sulfat-Lösungen – eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und eine mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht – werden mit H_2O_2 versetzt. Zu beobachten ist, dass sich nur die basische Lösung dunkelgelb verfärbt, während die saure Lösung grün bleibt.

gelbes Chromat ist entstanden



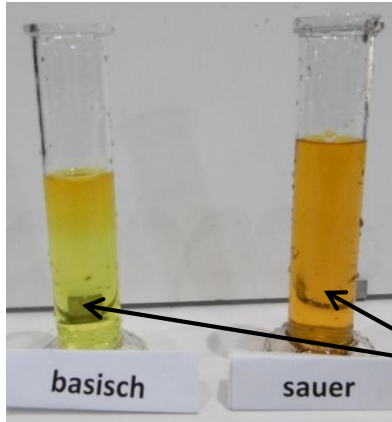
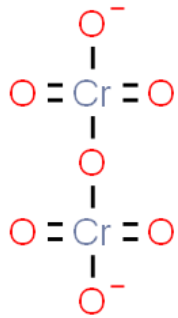
Diese Redoxreaktion ist pH-abhängig:

Während im basischen Milieu Cr^{3+} (Ox.zahl +3) zu CrO_4^{2-} (Ox.zahl +6) oxidiert werden, findet diese Reaktion im sauren Milieu nicht statt.



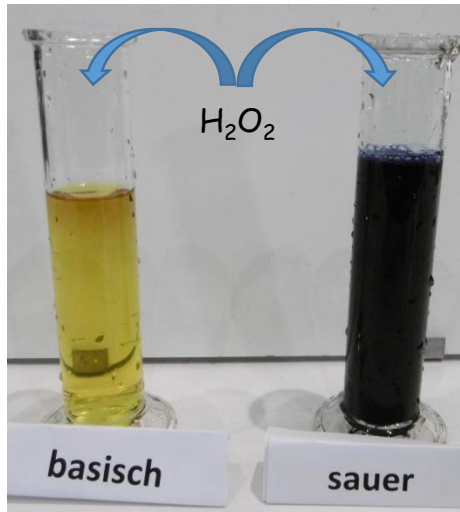
Redoxreaktionen – vier Beispiele

4. Beispiel für eine Redoxreaktion: Kaliumdichromat und Wasserstoffperoxid



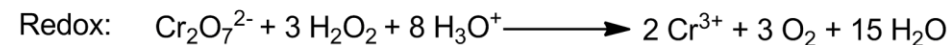
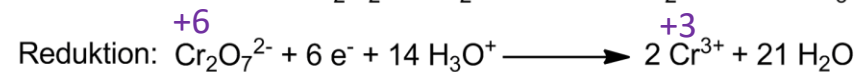
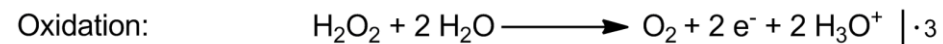
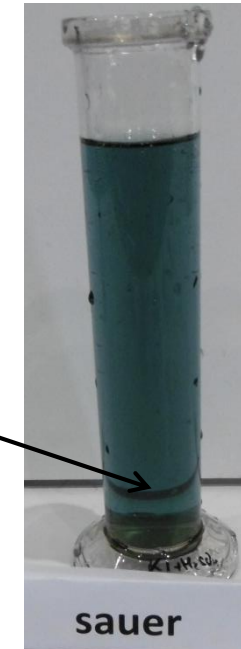
Eine Kaliumdichromat-Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, eine zweite Kaliumdichromat-Lösung wird mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht. Da in H_2O gelöstes $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Dichromat und Chromat eingeht, erscheint die angesäuerte Lösung dunkler (orange), da das Gleichgewicht zum Dichromat hin verschoben wird.

gelb-orange $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Lösungen



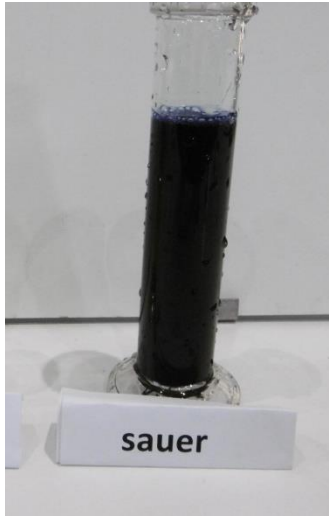
Zu beiden Lösungen wird H_2O_2 dazugegeben. Die basische Lösung zeigt keine Reaktion. Die saure Lösung fängt sofort an zu „sprudeln“, da sich O_2 bildet. Die Lösung wird zunächst tief blau und dann grün, da Dichromat zu Chrom(III) reduziert wurde.

grüne Chrom(III)-Lösung



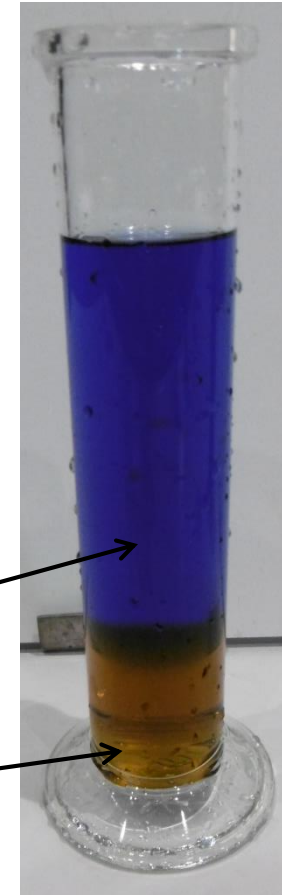
Redoxreaktionen – vier Beispiele

„Chromschmetterling“

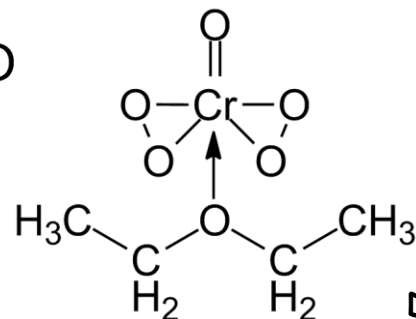
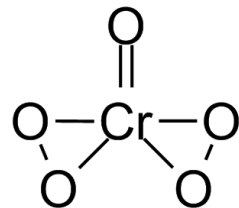
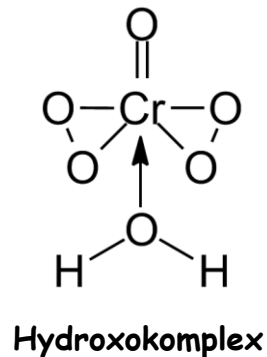


Durch die Zugabe von H_2O_2 zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Dichromat-Lösung bildet sich zunächst eine blaue Lösung, die durch das blaue Chrom(VI)peroxid verursacht wird, das aber in Wasser als Hydroxokomplex vorliegt. In Wasser ist diese Verbindung aber nicht stabil und zersetzt sich durch Oxidation durch H_2O_2 zu Cr(III), wodurch die grüne Lösung entsteht.

Wenn jedoch zu der Reaktionslösung Diethylether dazu gegeben wird, wird das blaue Chrom(VI)peroxid durch Diethylether komplexiert und ist nun stabil.



Chrom(VI)peroxid
„Chromschmetterling“



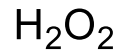
blaue organische Phase
enthält den Chrom(VI)peroxid-
Diethylether-Komplex

wässrige Phase:
Chrom(VI)peroxid
ist zersetzt

Redoxreaktionen

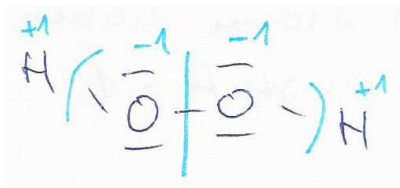


Oxidationsstufen: Peroxide (O-O Bindung)



Wasserstoffperoxid

- Elektronen bzw. Elektronenpaare dem elektronegativeren Atomen zuordnen
- gleiche Atome teilen sich Elektronenpaar

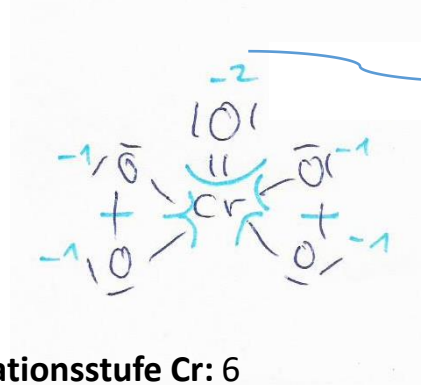


Oxidationszahlen

→ Elektronen zählen

O: hat 6 Valenzelektronen: **-1** → beide haben 7 Elektronen, aber brauchen nur 6 Elektronen, weil 6 Valenzelektronen → eins zu viel → -1
H: hat 1 Valenzelektron: **+1** → hat kein Elektronen, braucht 1 → +1

Beispiel: CrO_5



Oxidationsstufe Cr: 6
VE; hat kein e^- :
braucht 6 e^- → +6

-2: hat 8 Elektronen; „braucht“ nur 6 e^-
→ 2 e^- zu viel → -2

→ Sauerstoffatome mit zwei verschiedenen Oxidationsstufen

→ 4 „peroxidische“ O-Atome

→ alle 4 O-Atome haben 7 e^- , „wollen“ aber nur 6 e^-
→ ein e^- zu viel → -1

→ alle 4 „peroxidischen“ O-Atome haben die Oxidationsstufe -1

→ ein O-Atom: Oxidationsstufe -2
vier O-Atome: Oxidationsstufe -1

<https://www.getdigital.de/periodensystem-kuehlschrank-magnete.html>