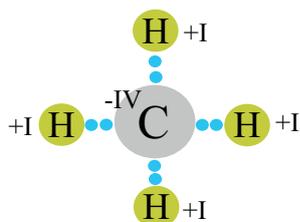


Oxidationsstufen/Oxidationszahlen

Mithilfe der Oxidationsstufen lässt sich feststellen, ob Elektronen aufgenommen oder abgegeben wurden. Die Elektronenabgabe findet bei der Oxidation statt und die Aufnahme bei der Reduktion. Zu beachten ist, dass Oxidationszahlen keine echten Ladungen darstellen, sondern nur ein gedanklicher Schritt sind. Dem Modell der Oxidationszahl liegt der Gedanke zugrunde, dass auch beim Elektronenpaar eine „Ionenbeziehung“ besteht und die Elemente im Stoff Ionen sind. Durch das Verwenden der römischen Ziffern hat sich der Begriff Oxidationszahl ergeben. Die römischen Ziffern machen den Unterschied zu den echten Ladungen deutlich. Die Änderbarkeit der Oxidationszahl wird durch den Begriff Oxidationsstufe besser ausgedrückt. In den nachstehenden Beispielen wird diese Änderung am Kohlenstoffatom einfacher organischer Moleküle dargelegt. Dabei gelangt folgende einfache Hilfe zur Anwendung. Der Wasserstoff erhält die Oxidationszahl +I und der Sauerstoff -II. Die Summe der Oxidationszahlen muss stets den Wert von null ergeben. Dies gilt auch für Atome im Grundzustand. Bei einem Kation oder Anion entspricht die Ladung der Oxidationsstufe.

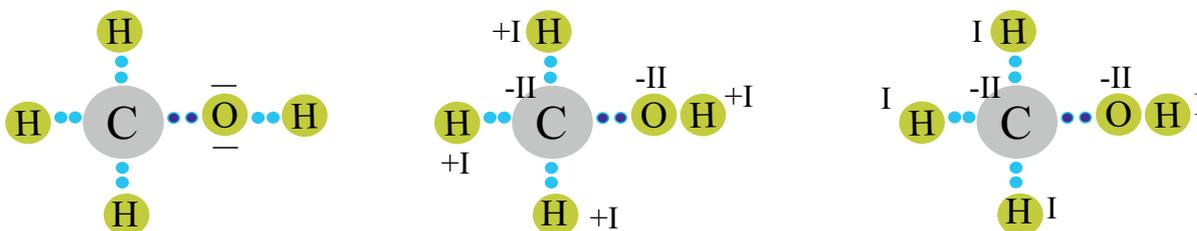
Chemische Bindung am Methan

Für die Bindung von vier Wasserstoffatomen muss das Kohlenstoffatom vier gleichwertige Hybridorbitale (sp^3) bilden.



Am Methanmolekül hat der Kohlenstoff mit der Oxidationszahl -IV die niedrigste Oxidationsstufe. Er hat mit -IV die höchste Reduktionsstufe erreicht und kann kein weiteres Wasserstoffatom binden. Er kann jedoch bei einer Oxidation Elektronen abgeben.

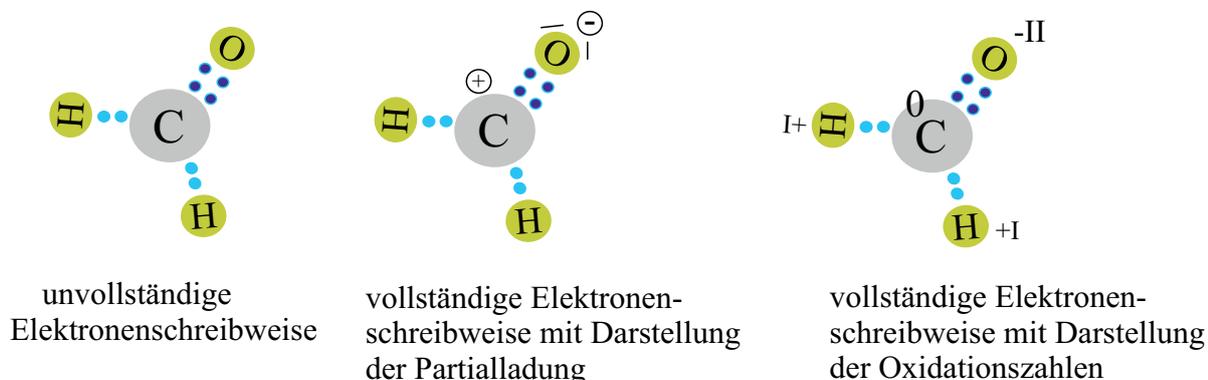
Chememische Bindungen am Methanol



Am Methanol hat das Kohlenstoffatom die Oxidationszahl (-II). Die Summe aller Oxidationszahlen muss den Wert von null ergeben. Das positive Vorzeichen beim Wasserstoff soll eigentlich nicht geschrieben werden. Deshalb die dritte Darstellungsform. In der Regel wird zum Erlernen der Bestimmung der Oxidationsstufen zur Verwendung des Vorzeichens geraten. Der Terminus Oxidationsstufe hat den Vorteil, die Modellvorstellung besser zu visualisieren. Befindet sich ein Element auf der untersten Stufe (-IV) beim Kohlenstoff, so kann er noch weitere Stufen nach oben gehen. Beim Kohlenstoff beträgt die höchste Oxidationsstufe (+IV). Das Methanol ist durch Oxidation mit Sauerstoff entstanden und hat zur Oxidationsstufe (-II) geführt. Weil noch weitere gedachte Stufen vorhanden sind, muss eine erneute Oxidation möglich sein.

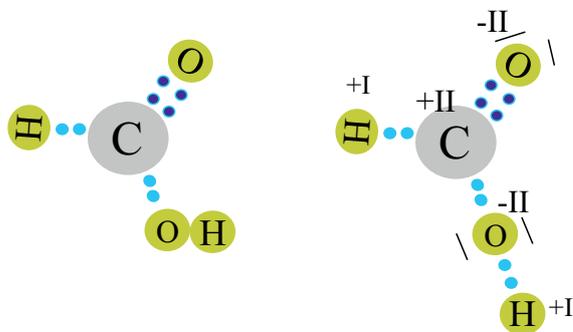
Chemische Bindungen am Methanal

Die zweite Oxidation des Methans mit Sauerstoff führt zu Entstehung des Methanals. Für das Kohlenstoffatom bedeutet es, durch Hybridisierung Elektronen mit demselben Energiebetrag wie der Elektronen des Partners bereitzustellen. Dabei unterscheiden sich jedoch die Energiebeträge für die beiden Elektronen der Wasserstoffatome von denen des Sauerstoffatoms. Jeder Wasserstoff bringt ein Elektron aus dem 1s-Orbital ein und der Sauerstoff zwei aus dem 2p-Orbital.



Die drei Darstellungen wurden gewählt, um zu verdeutlichen, dass Oxidationszahlen die gedachte Oxidationszustände ausdrücken und nicht die elektrische Ladung. Neben der geringen Molekülgröße und Reaktionsfreudigkeit sind die Partialladungen ein weiterer Grund, weshalb das Methanal in der Histologie das häufigste Fixierungsmittel ist. Die Partialladungen tragen zu der hohen Diffusionsgeschwindigkeit des Methanals bei. Der Oxidationszahl (0) ist zu entnehmen, dass eine weitere Reaktion mit Sauerstoff möglich ist.

Chemische Bindungen an der Methansäure



Die gestiegene Oxidationszahl zeigt an, dass eine Oxidation stattgefunden hat. Natürlich ist diese auch an der Strukturformel durch das weitere Sauerstoffatom sichtbar.

Zusammenfassung

Stoff	Summenformel	Oxidationszahl
Methan	CH ₄	-IV
Methanol	CH ₃ OH	-II
Methanal	H ₂ CO	0
Methansäure	HCOOH	+II

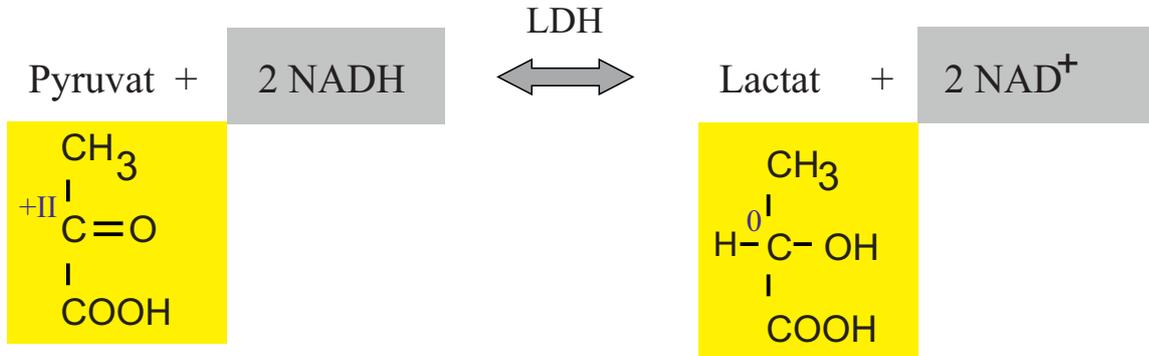
Bei einer Oxidation steigt die Oxidationszahl und bei der Reduktion nimmt diese ab. Die Reaktion mit Wasserstoff (Hydrierung) ist stets eine Reduktion. Die Dehydrierung somit eine Oxidation.

Am Methan besteht für das Kohlenstoffatom die höchste Reduktionsstufe (vollständige Hydrierung). Am Methanol hat das Kohlenstoffatom noch mit drei (H) Elektronenpaare, am Methanal mit 2 (H) und an der Methansäure mit einem (H) ein Elektronenpaar. Äquivalent steigen die Bindungen mit dem Sauerstoff.

Hydrierung und Dehydrierung

Im Körper finden diese Reaktionen unter der Wirkung von Enzymen statt, um die dafür benötigten Aktivierungsenergien gering zu halten. Weil die Reaktionswärme die Körperwärme ist, kann die zur Reaktion benötigte Aktivierungsenergie nicht höher sein als diese. Im Stoffwechsel haben Dehydrogenasen eine wichtige Funktion. Jede Dehydrogenase ist gleichzeitig eine Oxidoreduktase. Für die Katalyse nutzen sie beispielsweise das Koenzym NADH.

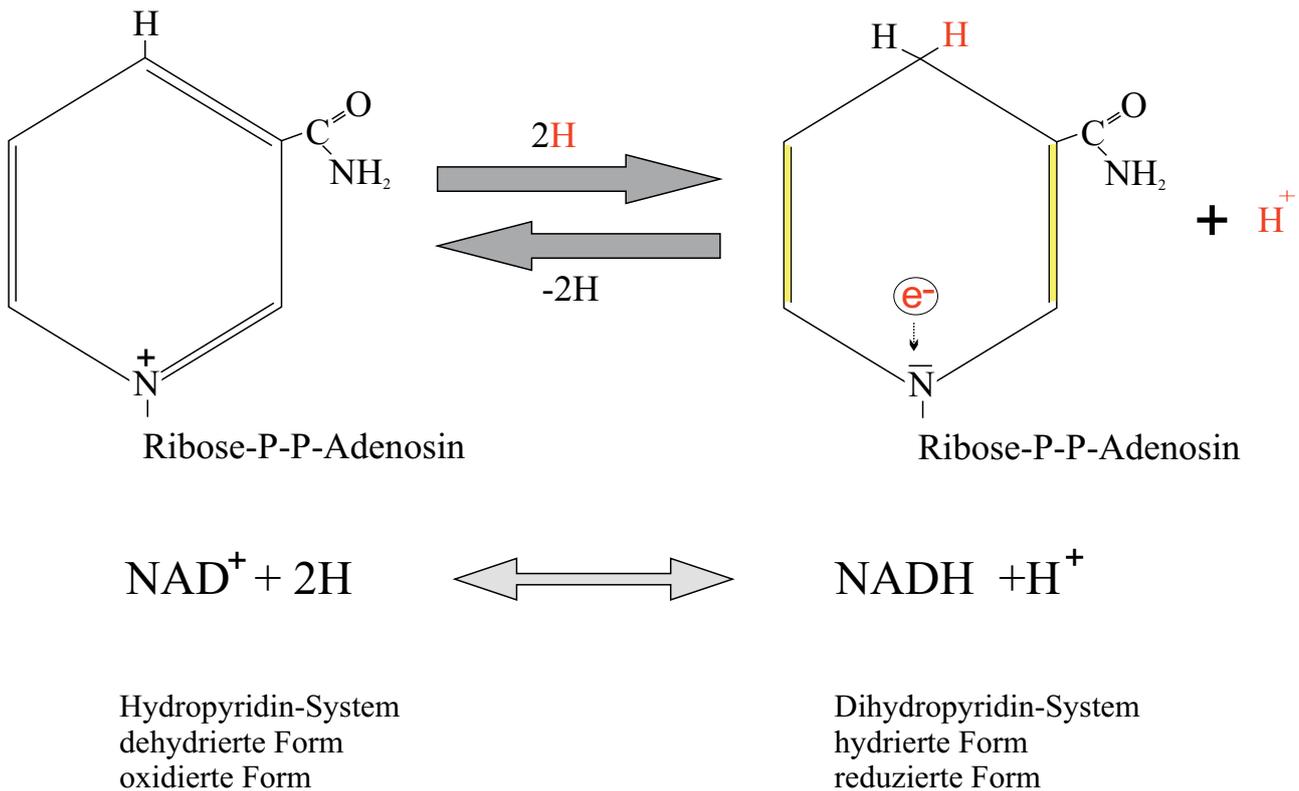
Anwendungsbeispiel für das Enzym LDH (Lactatdehydrogenase)



Die Oxidationszahlen der Substrate Pyruvat und Lactat sind einfach zu bestimmen und zeigen an, dass die Verringerung von +II zu 0 die Reduktion und die Zunahme von 0 auf +II die Oxidation ist. Pyruvat wird durch Hydrierung zum Lactat. Lactat wird durch Dehydrierung zum Pyruvat. Am Koenzym finden Oxidation und Reduktion äquivalent statt. Die Hydrierung der oxidierten Form (NAD⁺) zum NADH ist eine Reduktion und NADH wird durch Oxidation (Dehydrierung) zum NAD⁺. Diese Zusammenhänge sind von Bedeutung, weil das Bestimmen der Oxidationszahlen an komplexen Molekülen mehr Wissen verlangt.

Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid (NADH)

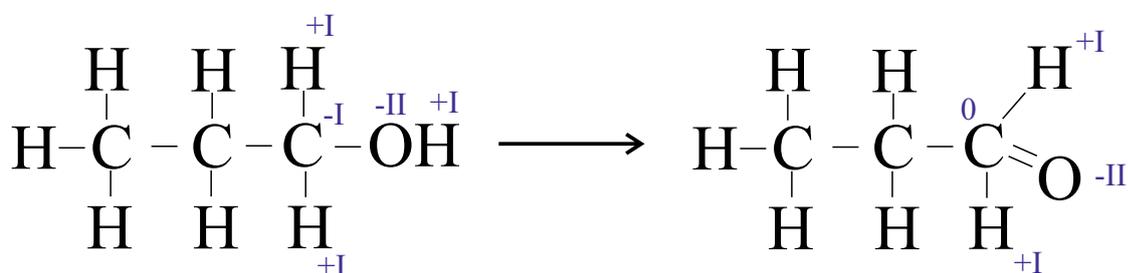
An diesem komplexen Molekül ist das Bestimmen der Oxidationszahl nicht leicht und deshalb das Anwenden des hydrierten bzw. dehydrierten Zustandes für die Bestimmung von Reduktion und Oxidation einfacher.



Exkurs Alkanone

Alkanone (Ketone) können erst entstehen, wenn mindestens drei Kohlenstoffatome im Molekül enthalten sind. Das einfachste Alkanon entsteht durch die Oxidation des Isopropanols: Propanol trägt als primärer Alkohol seine Hydroxylgruppe außen und Isopropanol als sekundärer Alkohol in der Mitte. Während bei der Oxidation der äußeren Gruppe das Aldehyd (Propanal) entsteht, führt die Oxidation der Hydroxylgruppe am zweiten Kohlenstoffatom zur Entstehung einer Ketogruppe am Propanon.

Oxidation von Propanol und Isopropanol

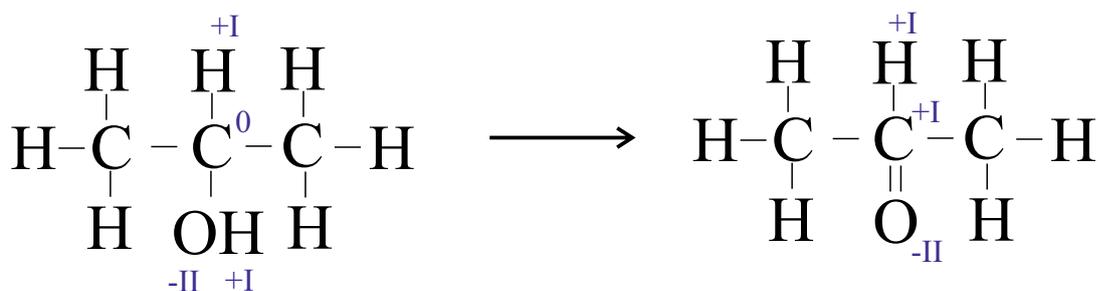


Propanol (Propan-1-ol)

Siedepunkt: 97°C

Schmelzpunkt: -126°C

Propanal



Isopropanol (Propan-2-ol)

Siedepunkt: 82,3°C

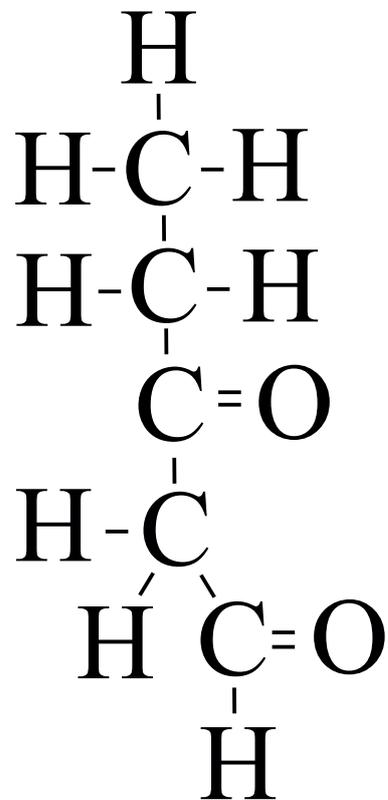
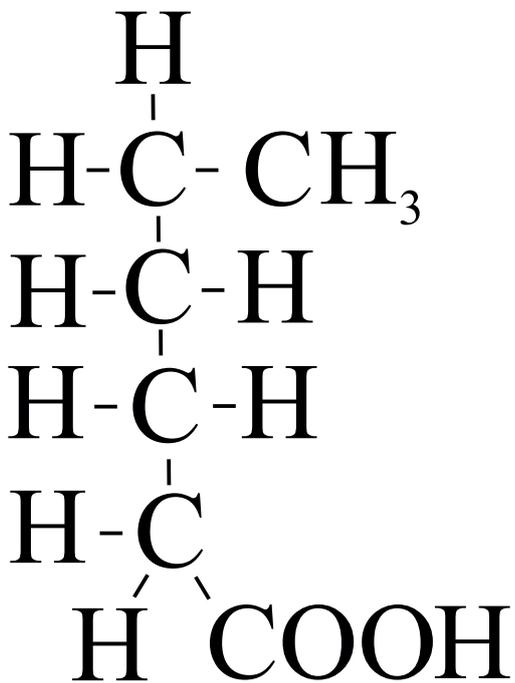
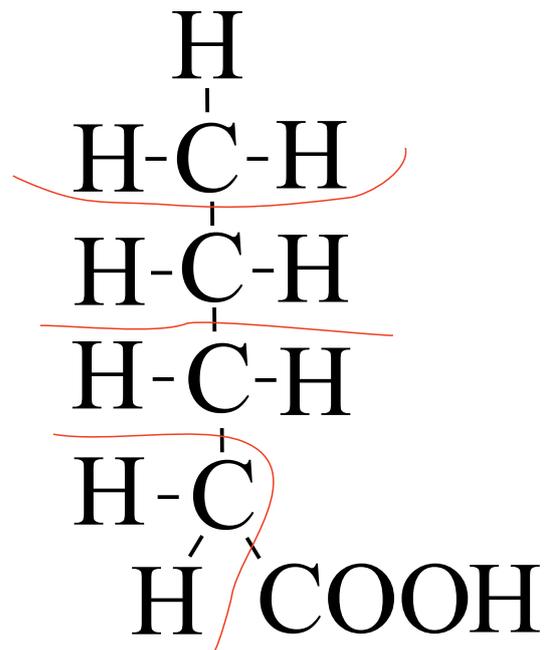
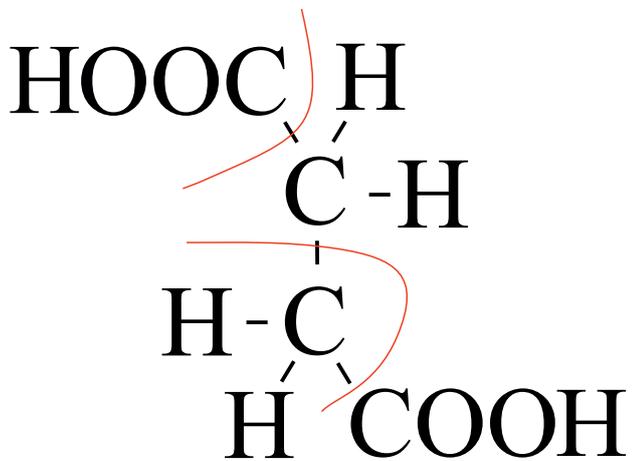
Schmelzpunkt: -89°C

Propanon

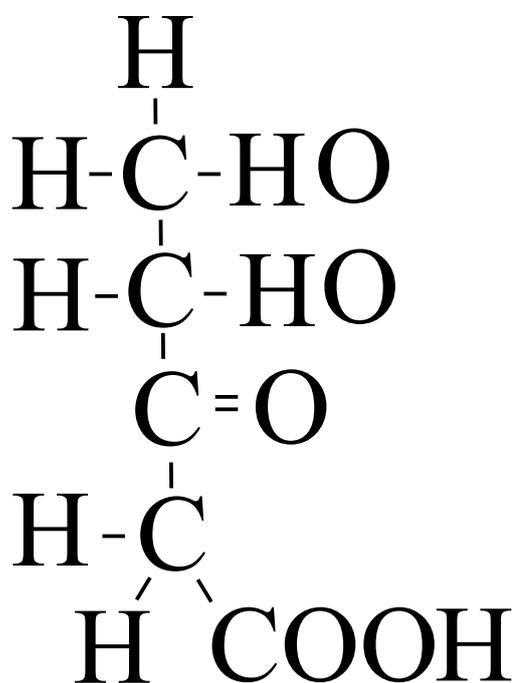
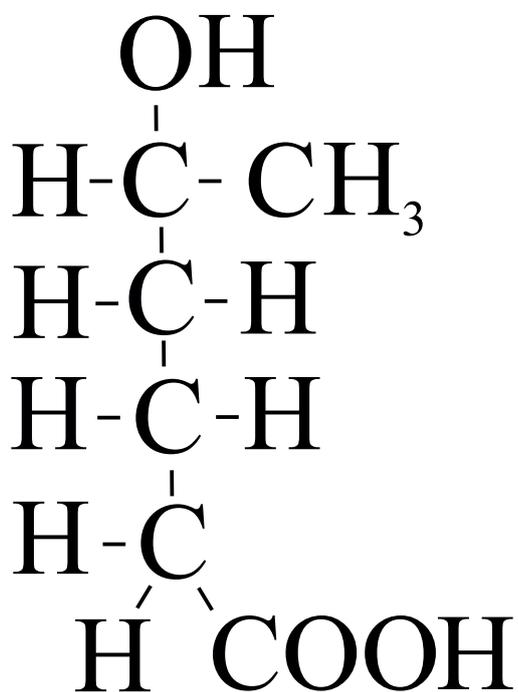
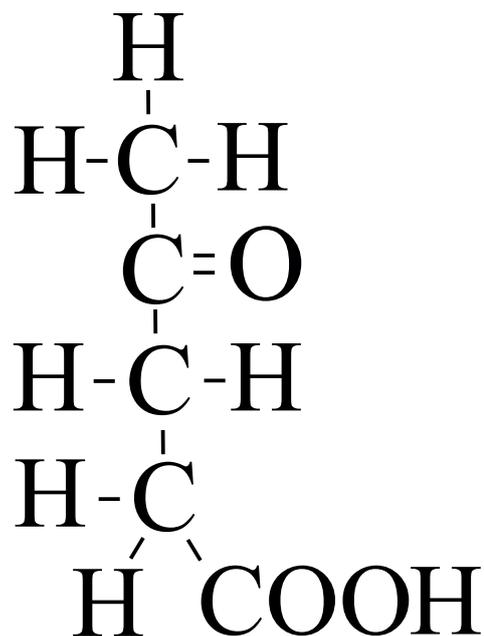
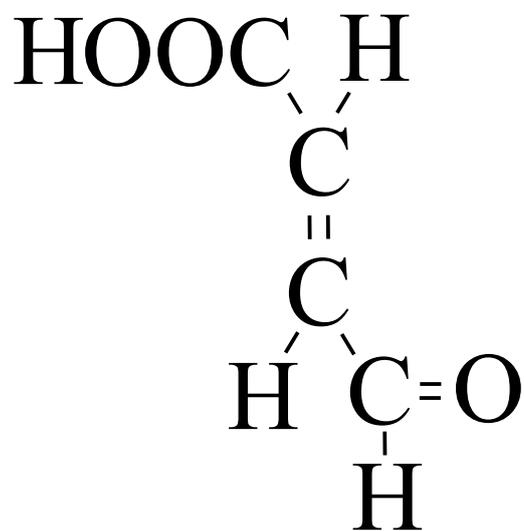
Die Oxidationszahlen an den für die Reaktion relevanten Kohlenstoffatomen steigen wie erwartet an.

Die Wirkung der Position der OH-Gruppe im Molekül des Propanols/ Isopropanols wird beim Vergleich der Siede- und Schmelzpunkte sichtbar.

Bestimmung der Oxidationszahlen AB1!

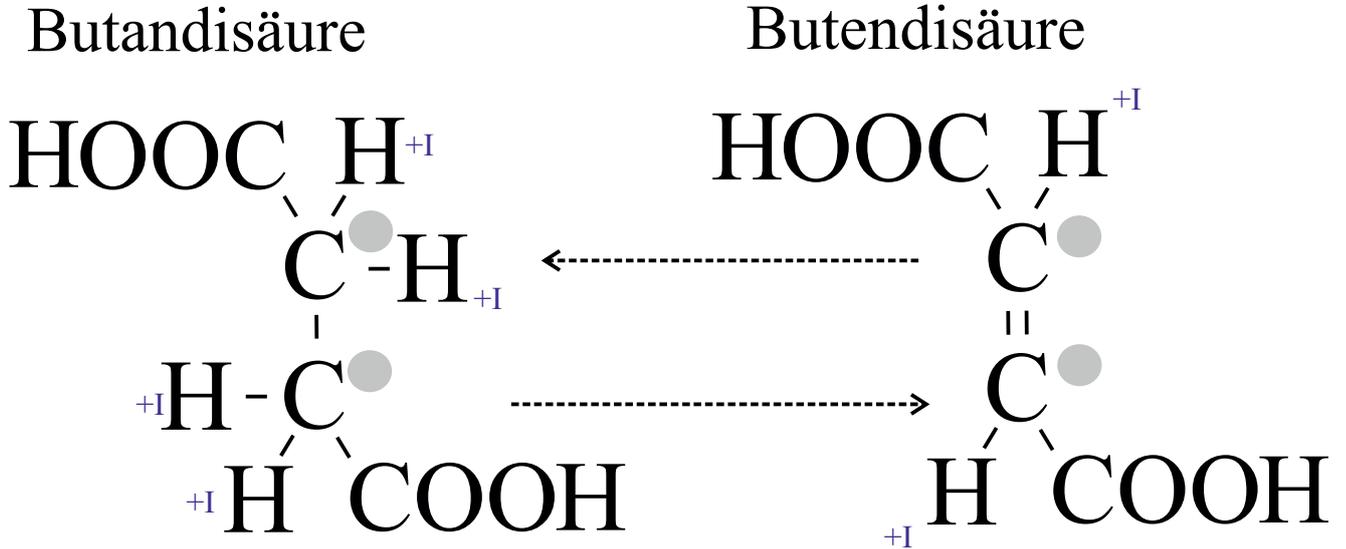


Bestimmung der Oxidationszahlen AB2

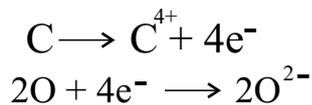


Bestimmung der Oxidation und Reduktion AB1!

1. Eintragen der Oxidationszahlen an den vier markierten C-Atomen!
2. Die Pfeile mit Oxidation bzw. Reduktion versehen!



höchste Oxidationsstufe

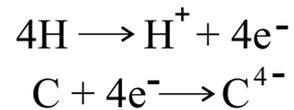


Oxidationsstufen am C-Atom

+IV	+III	+II	+I	0	-I	-II	-III	-IV
-----	------	-----	----	---	----	-----	------	-----



höchste Reduktionsstufe



3. Die Lücken ergänzen!

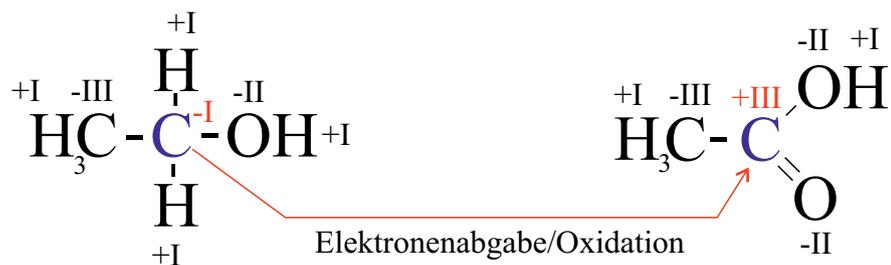
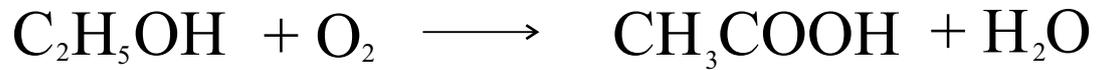
Steigt die Oxidationszahl von -II auf -I, so hat eine stattgefunden.

Fällt die Oxidationszahl von -I auf -II, so hat eine stattgefunden.

Die Hydrierung der Butendisäure zur Butansäure ist eine .

Die Dehydrierung der Butandisäure zur Butansäure ist eine .

Oxidation des Ethanols zu Ethansäure



Hat das C-Atom im Ethanol noch ein Elektron mehr, so sind es in der Ethansäure drei weniger. Der absolute Betrag ergibt somit die Abgabe von vier Elektronen.

Oxidation des Ethanols zu Kohlenstoffdioxid und Wasser

