

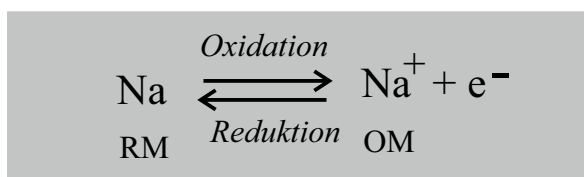
Redoxreaktionen

Findet bei einer chemischen Reaktion ein Elektronenübergang statt, dann liegt eine Redoxreaktion vor. Oxidationsmittel nehmen Elektronen auf und werden dabei reduziert. Reduktionsmittel geben Elektronen ab und werden oxidiert. Die Aufnahme und Abgabe von Elektronen sind umkehrbare Vorgänge.

Eine Betrachtung aus dieser Perspektive führt dazu, dass Natrium als Reduktionsmittel und das Natriumion als Oxidationsmittel zu sehen. Dies ist von Bedeutung für das Verständnis von Redoxpotentialen. Redoxpotentiale bilden die Grundlage für die Gewinnung elektrischer Spannung aus chemischen Vorgängen. Jede lebende Zelle ist in der Lage, Potentiale zu erzeugen. Das Phänomen der Reizbarkeit ist kausal mit der Existenz von Potentialen verknüpft. Bei Nerven, Sinnes- und Muskelzellen sind Potentiale und deren Änderung bisher am besten erforscht.

Korrespondierende Redox-Paare

Natrium und Natriumion bilden ein Redox-Paar, weil die Abgabe des Elektrons durch das Natrium umkehrbar ist. Das Natrium ist ein Elektronendonator (lat. donatio, Schenkung) und somit das Reduktionsmittel (RM). Das Natriumion ist als Elektronenakzeptor das Oxidationsmittel (OM).



Zusammenfassung:

Ein korrespondierendes Redox-Paar besteht aus einem Element oder Molekül und dem gebildeten Ion. Ein Partner gibt dabei Elektronen ab und der andere akzeptiert diese.

Oxidationsmittel sind Elektronenakzeptoren.

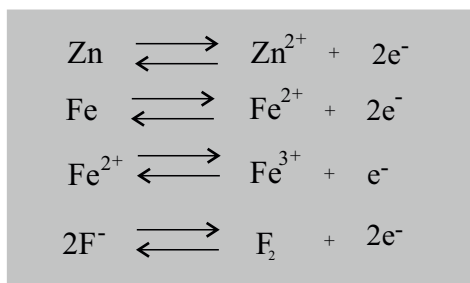
Reduktionsmittel sind Elektronendonatoren.

Oxidation ist Elektronenabgabe mit steigender Oxidationszahl.

Reduktion ist Elektronenaufnahme mit fallender Oxidationszahl.

Bei Ionen sind elektrische Ladung und Oxidationszahl identisch.

Weitere Beispiele für Redox-Paare



Unter den Reduktionsmitteln sind Atome und Ionen zu finden. Das verbindende Merkmal ist die Elektronenabgabe. Eine besondere Bedeutung kommt dem zweiwertigen Eisenion zu. Seine Oxidation zum dreiwertigen Ion und dessen Reduktion zur zweiwertigen Form spielen eine wichtige Rolle bei der Zellatmung.

Redoxreaktionen mit zwei Paaren

Beteiligen sich zwei Redox-Paare an der Reaktion, dann reagiert die oxidierte Form des einen Partners mit der reduzierten Form des anderen Partners.

Die Redoxreaktion: $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$

besteht aus den beiden Redox-Paaren: $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

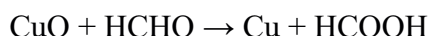
Oxidation Reduktion

Wenn es bei der Redoxreaktion zur Bildung von Ionen kommt, dann können die Teilreaktionen getrennt dargestellt werden.

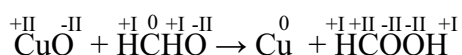
Nicht in Teilreaktionen zerlegbare Redoxreaktionen

Entstehen bei den Teilreaktionen keine Ionen, dann können diese nicht explizit dargestellt werden. Für das Auffinden von Oxidation und Reduktion werden hier die Oxidationszahlen verwendet.

Für die Redoxreaktion zwischen Kupferoxid und Methanal ergibt sich folgende Gleichung:



Aus dem Kupferoxid entsteht elementares Kupfer und das Methanal wird zur Methansäure. Das Eintragen der Oxidationszahlen am Kupfer und Kohlenstoff erleichtert das Auffinden des Oxidations- und Reduktionsvorganges.



Die kleiner werdende Oxidationszahl des Kupfers zeigt dessen Reduktion an. Das Kupferoxid ist somit das Oxidationsmittel. Die steigende Oxidationszahl am C-Atom zeigt an, das Methanal oxidiert wird und das Reduktionsmittel ist.

Zusammenfassung

Redoxreaktionen setzen sich aus den Teilreaktionen Oxidation und Reduktion zusammen.
Das Oxidationsmittel ist der Elektronenakzeptor und wird selbst reduziert.
Das Reduktionsmittel ist der Elektronendonator und wird selbst oxidiert.

Elektrische Potentiale

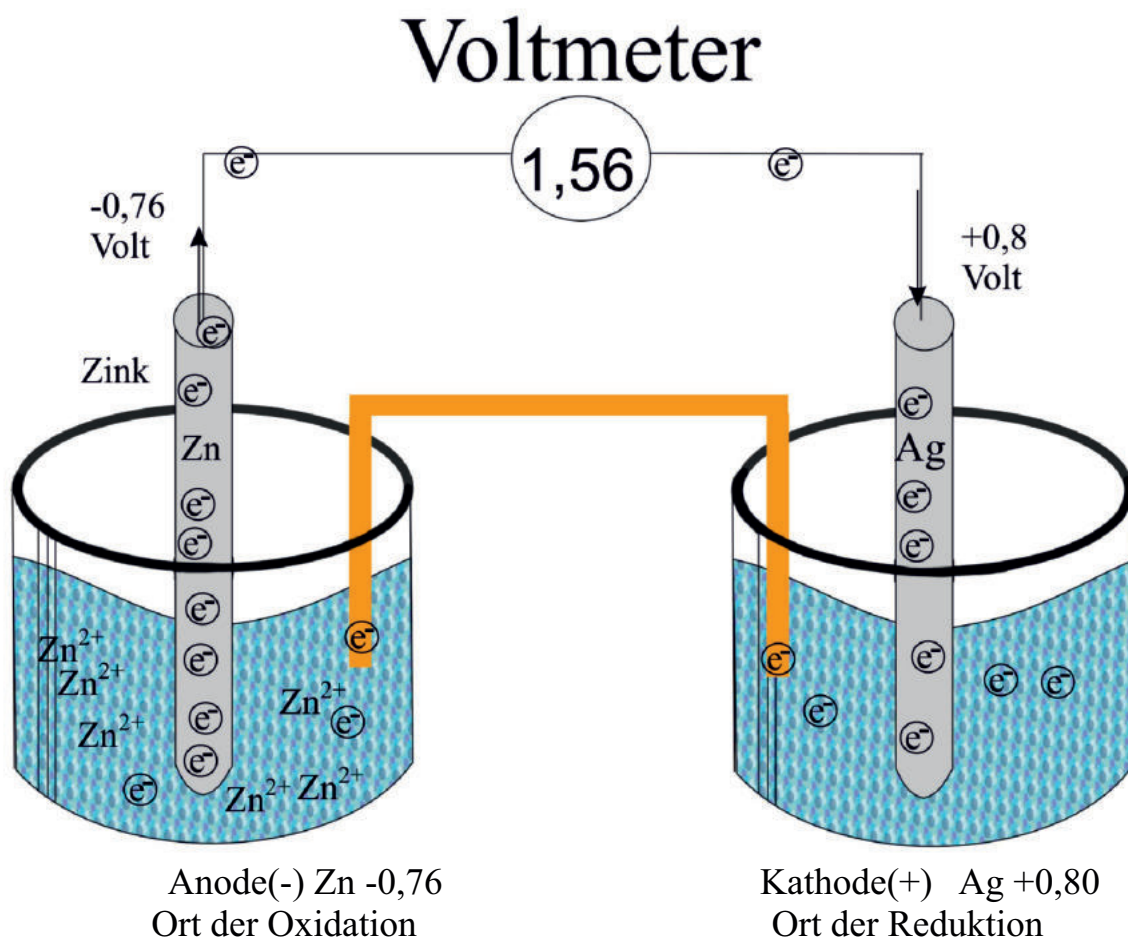
Potentiale entstehen durch elektrisch geladene Teilchen an Oberflächen. Diese sind bei Elektroden an den Metallstäben und in der Biologie auf Membranen verortet. Die hohe Anzahl gleichartiger geladener Teilchen führt zur Entstehung eines elektrischen Feldes. Die Stärke des elektrischen Feldes ist als elektrische Spannung messbar. Gemessen werden kann jedoch nur der Spannungsunterschied, der zwischen zwei elektrischen Feldern (Elektroden) besteht. Der energetische Unterschied zwischen den beiden Elektrodenpotentialen entspricht der Stärke der elektrischen Spannung. Die Potentialdifferenz ist somit gleich der elektrischen Spannung. Sie drückt die Bereitschaft der Elektronen aus, ihren Ort zu verlassen und sich durch einen elektrischen Leiter zu bewegen. Der Fluss der Elektronen pro Zeiteinheit ist die Stromstärke. Die elektrische Spannung ist mit der mechanischen Spannung einer Feder vergleichbar. Diese besitzt die Bereitschaft, in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren.

Reduktionsmittel und Oxidationsmittel erzeugen elektrisch verschiedene Potentiale. Der Ort der Oxidation ist stets die Anode und der Ort der Reduktion ist die Kathode. Messbar und energetisch wirksam ist jedoch nur die Differenz zwischen den Potentialen.

Elektrische Potentiale können mit Elektroden (Halbelementen) erzeugt werden. Ein Halbelement besteht stets aus einem Metall und einem Elektrolyten (Salzlösung). Wird eine der beiden Elektroden unter den definierten Bedingungen von Temperatur und Konzentration der Salzlösung verwendet, so kann über das Messen der Potentialdifferenz eine Analytik durchgeführt werden. In der Klinischen Chemie werden folgende Untersuchungen mithilfe von Elektroden durchgeführt: pH-Wert, $p\text{CO}_2$, $p\text{O}_2$, Glukose, Natrium und Kalium. In der Umweltanalytik werden verschiedene Metallionen durch ionensensitive Elektroden gemessen. Dazu gehören unter anderen Quecksilber, Kupfer und Blei.

Allgemein gilt: Starke Potentiale entstehen unter Verwendung starker Oxidationsmittel und starker Reduktionsmittel. Je stärker das Reduktionsmittel dazu neigt, Elektronen abzugeben und das Oxidationsmittel diese aufzunehmen, desto stärker ist das Redoxpotential. Für die Metalle gilt, dass sich die Elektronen stets zum edleren Metall bewegen.

Darstellung der Elektronenbewegung an Zink- und Silberelektrode

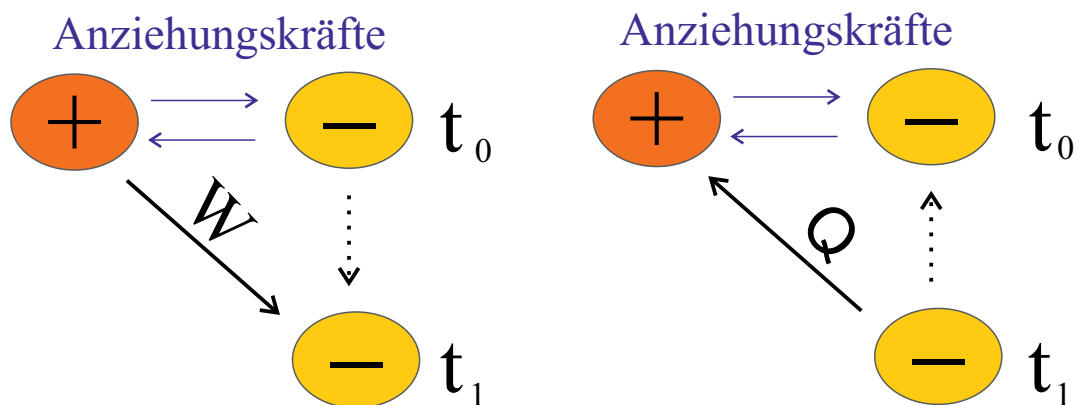


Das edlere Silber erzeugt ein positives Potential und nimmt die Elektronen vom Zink auf. Dabei entsteht eine Potentialdifferenz von $1,56$ Volt.

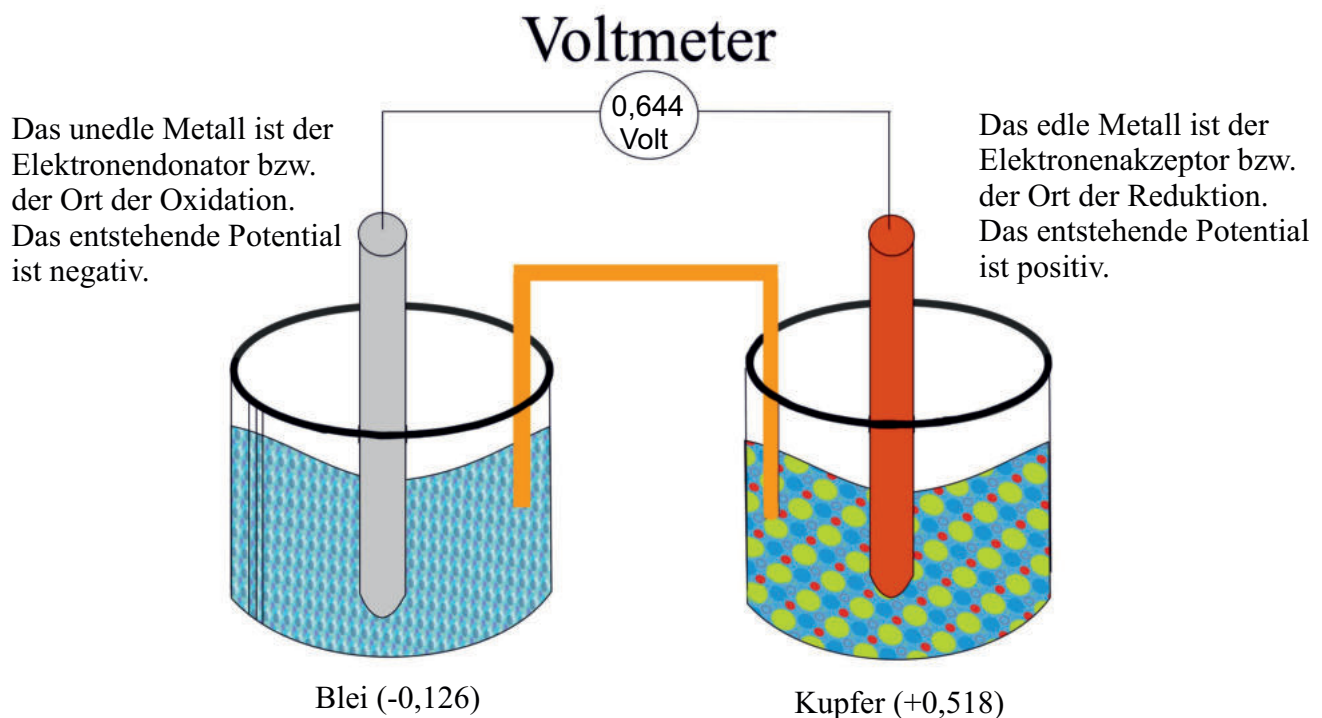
Elektrische Spannung (Potentialdifferenz)

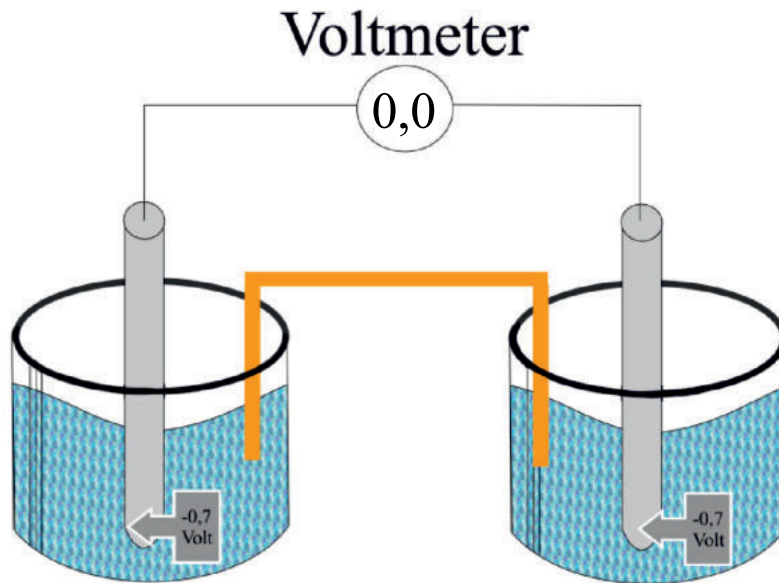
Wird die im elektrischen Feld geleistete Arbeit (W) durch die elektrische Ladung (Q) geteilt, so ergibt sich die Spannung (U) in Volt.

$$U = \frac{W}{Q} \quad \text{Volt} = \frac{\text{Joule}}{\text{Coulomb}}$$



Die Anziehungskräfte bedingen das Zurückkehren des verschobenen Teilchens zur Ausgangsposition. Die geleistete Verschiebearbeit und die Stärke der Ladung bestimmen die Stärke der Spannung. Das Herstellen von zwei Halbelementen beinhaltet die geleistete Verschiebearbeit (W) und das Entstehen der Potentialdifferenz.





An zwei identischen Halbelementen (Elektroden) ist keine Spannung messbar, weil es keine Potentialdifferenz gibt.

Nernst Gleichung

Steht ein Metall mit einer Salzlösung in Kontakt, die seine Ionen enthält (Kupfer/Kupfersulfat), dann wird das entstehende elektrische Potenzial mit Galvanispannung benannt. Wenn ein Kupferatom vom Metall in die Lösung geht, dann lädt sich der Metallstab negativ auf und die Lösung wird positiver. Dies geschieht so lange, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat und genau so viele Kupferatome in Lösung gehen, wie sich Kupferionen aus der Kupfersulfatlösung am Metall anlagern. Das so entstandene Potential ist für das Kupfer und die Konzentration des Kupfersulfats charakteristisch und ergibt unter definierten Bedingungen das Standardpotential (U_0). Diese Zusammenhänge nahm Walther Nernst auf und fasste die Gesetzmäßigkeit in der nach ihm benannten Gleichung zusammen.

Nach der Nernst-Gleichung hängt die Galvanispannung vom Standardpotenzial (U_0) und den Variablen (Temperatur und der Aktivität des Metalls) ab.

$$U = U_0 + NF \ln a_{\text{Me}^+}$$

U_0 - Standardpotential

NF-Nernst Faktor

a_{Me^+} - Aktivität des Metalls

$$U = U_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oxi}}}{a_{\text{Red}}}$$

R - Gaskonstante

T- absolute Temperatur

n - Wertigkeit

F - Faraday-Konstante

$$U = U_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oxi}}}{a_{\text{Red}}}$$

$$U = U_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

Für die Galvanispannung gilt $a=c$

c_2 - stärkere Konzentration

c_1 - schwächere Konzentration

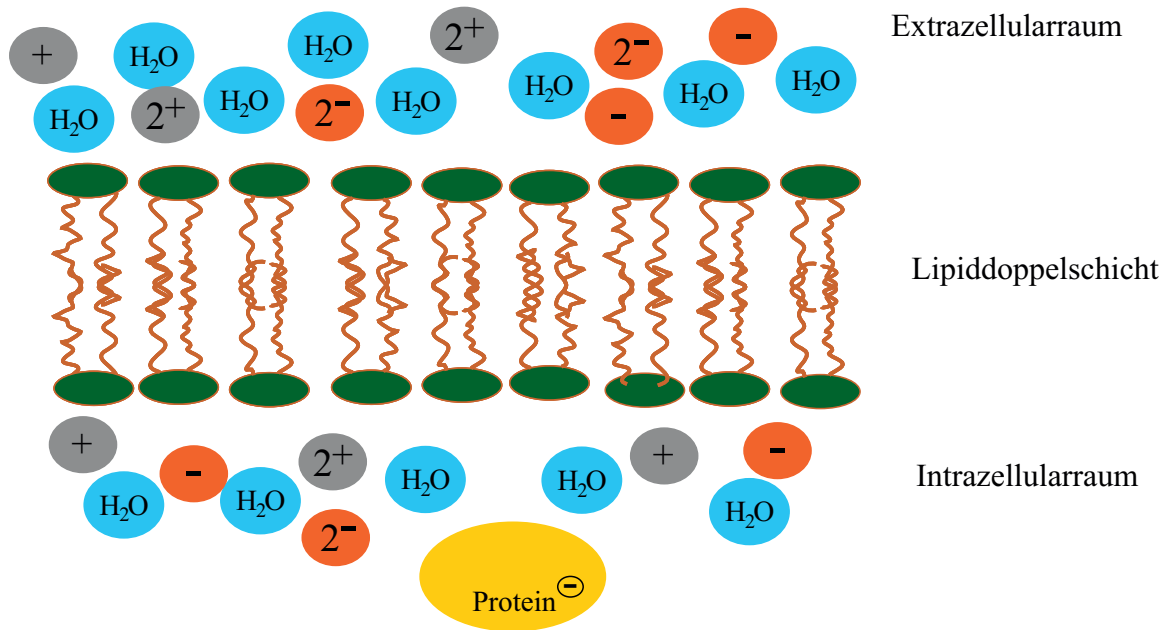
$$\Delta U = 0,059 \text{ Volt} \lg \frac{c_2}{c_1}$$

wenn $c_2 = c_1$, dann ist $\ln 1 = 0$ und es gilt $U = U_0$

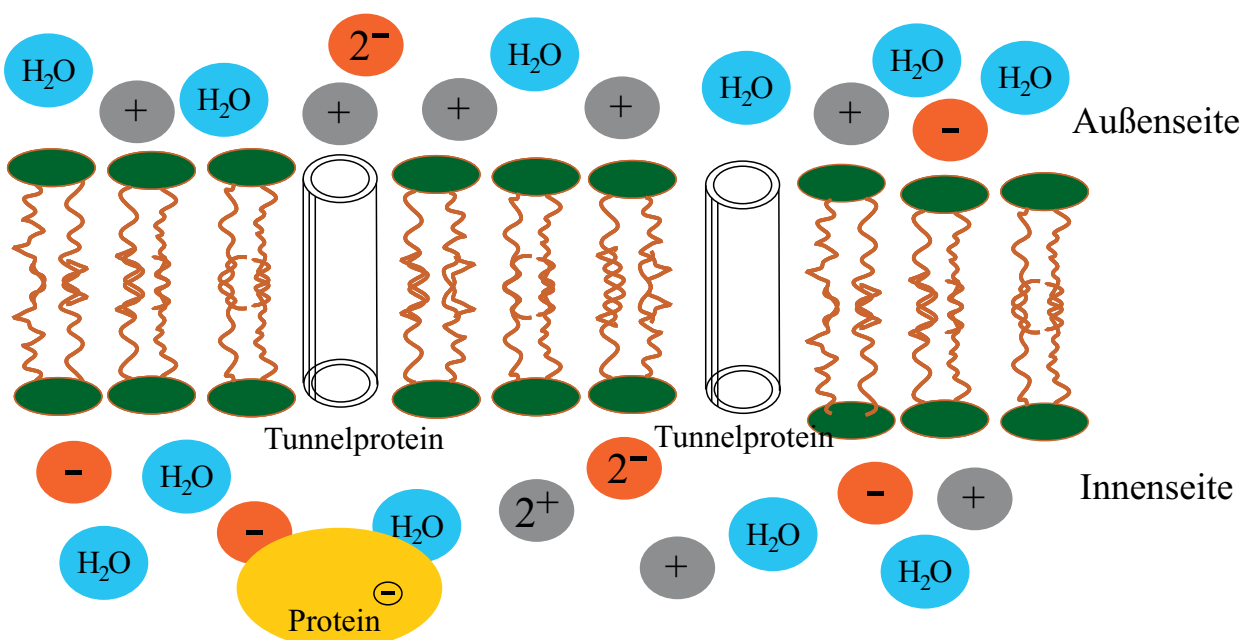
Elektrochemisches Membranpotential

Jede lebende Zelle baut ein Membranpotential auf. Zu jeder Seite der Lipiddoppelschicht befindet sich ein Elektrolyt. Die Elektrolyten unterscheiden sich in der Konzentration (chemischer Teil des Potentials) und in der elektrischen Ladung der Ionen (elektrischer Teil des Potentials). Tunnelproteine in der Membran sind für die Semipermeabilität zuständig. Membranproteine, die spezielle Ionen nach außen pumpen, halten den Ladungsunterschied zwischen der Membraninnenseite und der Außenseite aufrecht. Das elektrochemische Potential der tierischen Zelle beträgt in Ruhe -70mV.

Zufallsverteilung von Ionen

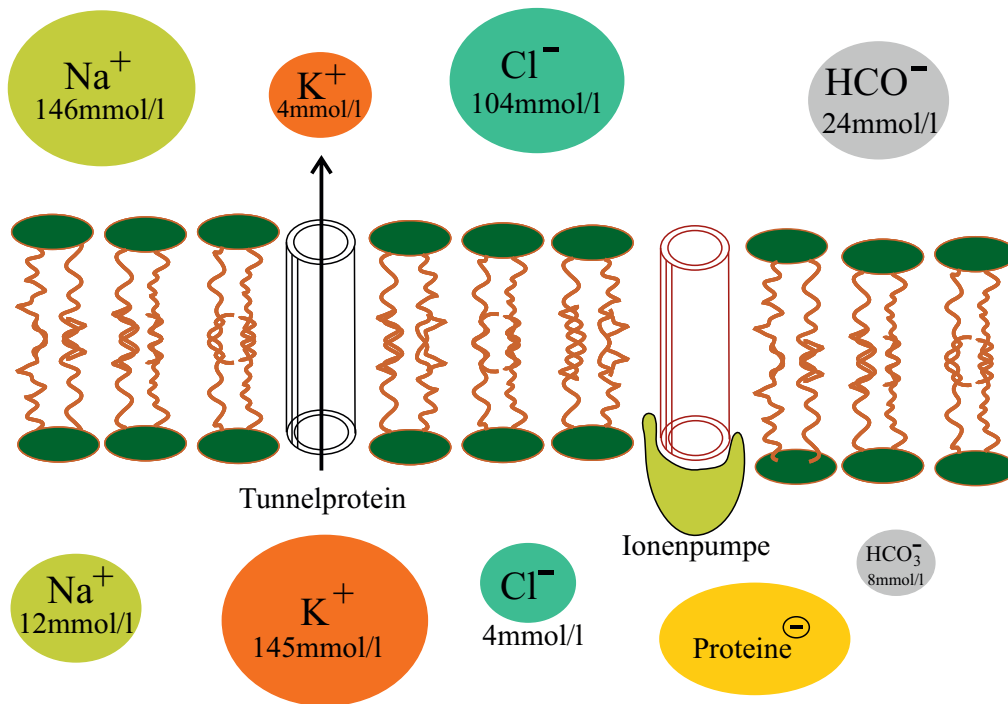


Tunnelproteine sorgen für die Semipermeabilität der Membran



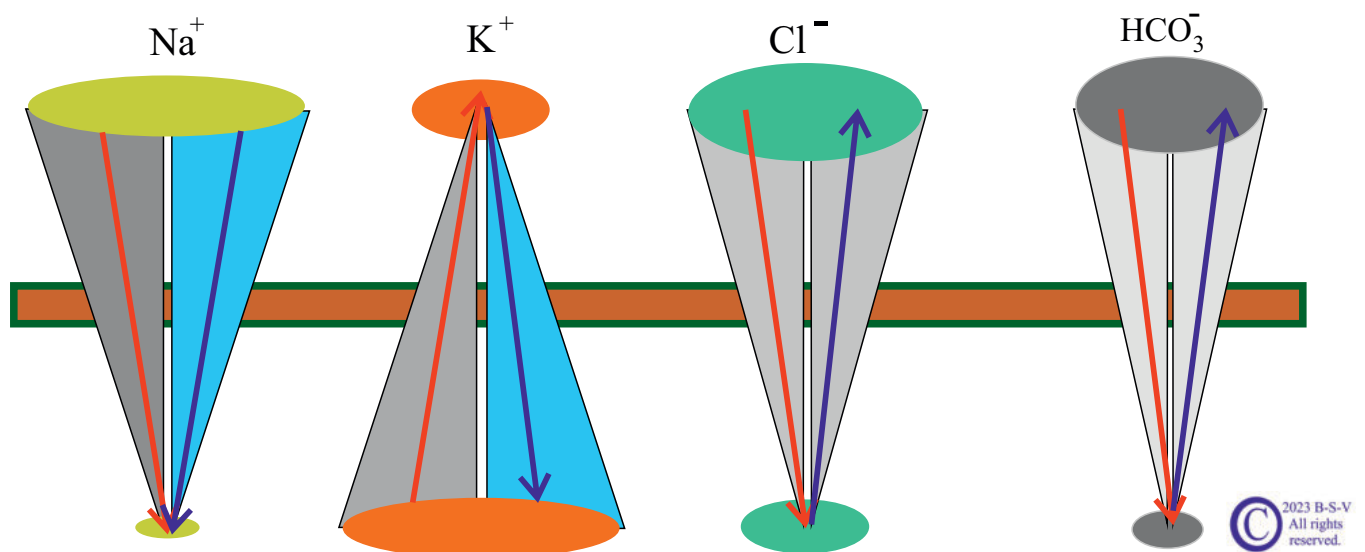
Die Stärke des Membranpotentials resultiert aus den Unterschieden (Gradienten) für die Konzentration und die Ladung der Teilchen. Mit der Entstehung des Lebens im salzhaltigen Urmeer gehen die hohen Konzentrationen des Natriums und Chlorids im Extrazellularraum einher. Der Gegenpol im Intrazellularraum wird vom Kalium, den negativ geladenen Proteinen und dem Hydrogenkarbonat gebildet.

Die wichtigsten Ionen des Extra- und Intrazellularraums



Die Zelle hat die Tunnelproteine in ihre Membran integriert, damit die Diffusion stattfinden kann. Der Kaliumgradient bedingt, dass ständig Kaliumionen von innen nach außen wandern.

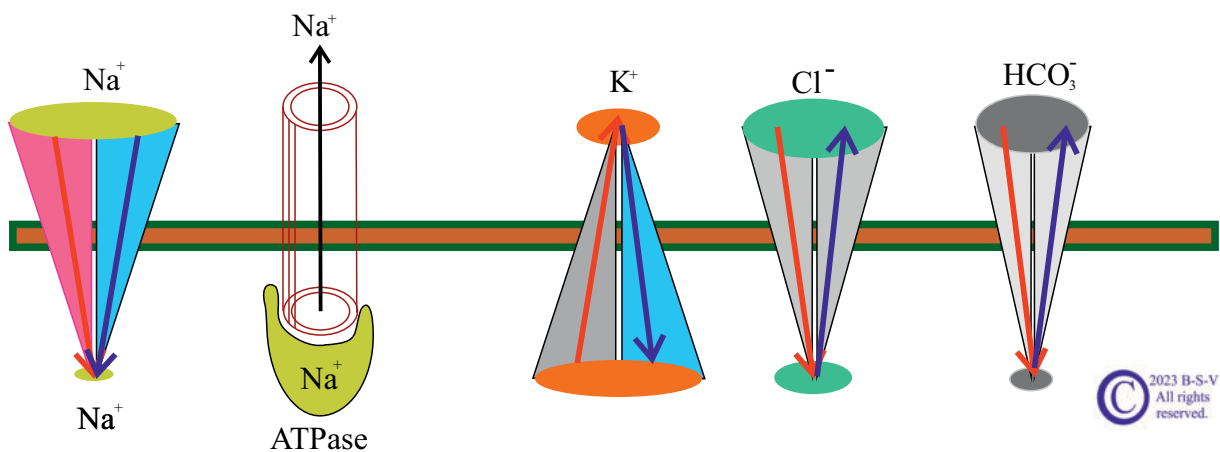
Visualisierung der Konzentrations- und Potentialgradienten



Die grafische Darstellung zeigt die Ungleichgewichte der für das Membranpotential wichtigen Ionen. Die roten Pfeile markieren die Konzentrationsgradienten an und die blauen die Potentialgradienten. Gemeinsam bilden die Gradienten das elektrochemische Potential. Die Ungleichgewichte zwischen Extrazellularraum und Intrazellularraum sind die Grundlage für das Einstellen eines Gleichgewichtspotentials durch Diffusion (Diffusionspotential).

Die entscheidende Größe für das Diffusionspotential ist das Kaliumion. Es diffundiert so lange aus der Zelle, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Das Gleichgewichtspotential bestimmt so das Ruhepotential. Durch Lecks in der Membran dringen aufgrund des Natriumgradienten ständig Natriumionen in das Zellinnere ein. Würde die Zelle nicht ständig die Natriumionen zurück pumpen, so würde das Ruhepotential verloren gehen. Ohne das Membranpotential kann die Zelle nicht das lebensnotwendige ATP bilden. Gleichzeitig benötigt sie das ATP, um die Natriumionen gegen das Konzentrationsgefälle zu pumpen. Das Pumpen der Natriumionen erfolgt durch in der Membran lagernde ATPase. ATPasen sind Enzyme und können sowohl ATP abbauen als auch erzeugen. Beim Natriumtransport wird ATP hydrolytisch zu ADP und einen Phosphatrest gespalten. Die dabei freiwerdende Energie wird für den Transport der Natriumionen genutzt. Um den Energiebetrag frei geben zu können, hat das ATP zuvor die Energie aus der Oxidation energiereicher Stoffe aufgenommen. Die Energie aus der Oxidation geht auf die Differenz von Redoxpotentialen zurück.

Grafische Darstellung des Natriumtransports



Der Transport des Natriumions zur Außenseite der Membran erhält das Membranpotential aufrecht. Das Membranpotential ist lebensnotwendig, weil es über die Membran eine elektrische Spannung aufbaut und so die ATP-Synthese und den Aufbau von Gradienten im Inneren der Zelle ermöglicht. Ein Gradient drückt den Unterschied zwischen Konzentrationen oder der elektrischen Ladung aus. Ein spezieller Fall ist der Protonengradient, der den Unterschied im pH-Wert beschreibt.

Das Messen des Membranruhepotentials mit Mikroelektroden hat für die glatten Muskelzellen den Wert von -50mV ergeben. Die Zellen des Myokards weisen -90mV auf und bei Neuronen sind es -70mV . Erst das Ruhepotential schafft die Möglichkeit der Erregung und die Bildung von Aktionspotentialen: Muskelzellen können zur Kontraktion angeregt werden. Elektrisch nicht erregbare Zellen nutzen das Membranpotential, um im Zellinneren Gradienten aufzubauen. Sinneszellen können durch das Ruhepotential ein Rezeptorpotential erzeugen. Rezeptorpotentiale sind gradierte Potentiale, die sich durch eine Erhöhung der Amplitude auszeichnen. Graduierte Potentiale können summiert werden. Sie breiten sich langsamer und mit abnehmender Amplitude aus als die Aktionspotentiale. Aktionspotentiale behalten ihre Amplitude und breiten sich durch ihre hohe Frequenz bis zu 1000-mal schneller aus.

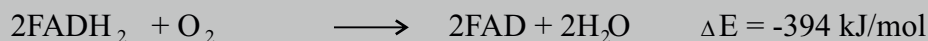
Redoxketten

Die Abfolge von Redoxreaktionen bedingt, dass Elektronen weitergegeben werden (Elektronentransport). Weil die dabei reagierenden Stoffe wie die Glieder einer Kette angeordnet sind, werden die Begriffe Redoxkette und Elektronentransportkette verwendet. In der Biologie sind dabei die Fotosynthese und Atmungskette von besonderer Bedeutung.

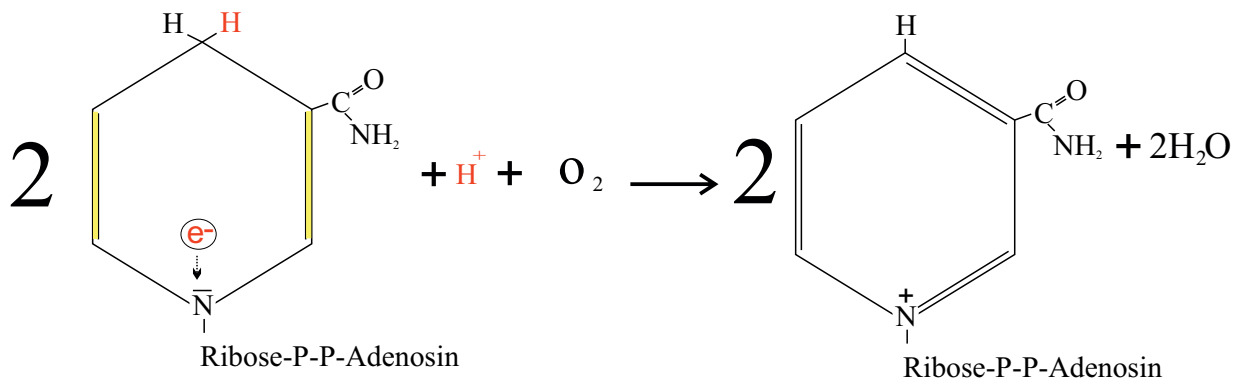
Atmungskette

Die Atmungskette liefert die größte Ausbeute an ATP. Die aus Redoxreaktionen frei werdende Energie wird im ATP aufbewahrt. Dabei besteht eine Koppelung zwischen den Redoxreaktionen und der Phosphorylierung (oxidative Phosphorylierung). In 4 Multienzymkomplexen der Mitochondrien erfolgen die Elektronentransporte und die oxidative Phosphorylierung.

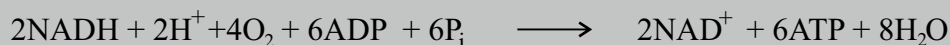
In den Enzymkomplexen wird der energiereiche Wasserstoff durch NADH und FADH₂ auf Sauerstoff übertragen. Der dabei freigesetzte Energiebetrag dient der ATP-Bildung. 2



Die geringere Energieausbeute beim FADH₂ resultiert aus dem Unterschied im Redoxpotential der Redoxreaktion. Die Elektronen des NADH entstammen einem höheren Energieniveau.



Kopplung mit oxidativer Phosphorylierung



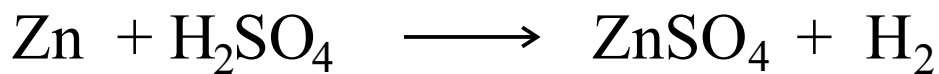
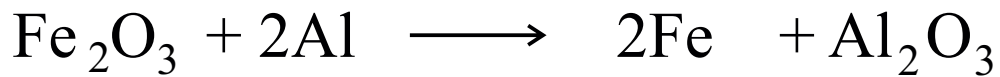
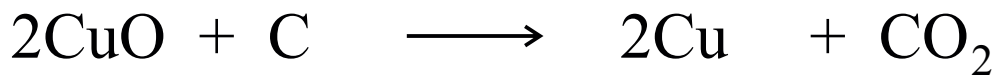
Von den 438 kJ/mol aus der Reoxidation der 2NADH werden 180 kJ/mol in den 6 ATP-Molekülen konserviert. Jedes ATP kann bei der hydrolytischen Spaltung zum ADP und dem Phosphatrest (P_i) -30 kJ/mol freisetzen. Die aus der Atmungskette gewonnene Energie entstammt der elektrochemischen Potentialdifferenz von NADH (-0,32V) und Sauerstoff (+0,82V). Ein Teil dieser Energie ist im ATP konserviert.

Übungsaufgaben: Redoxreaktionen

1. Vervollständigung der Redox-Paare!

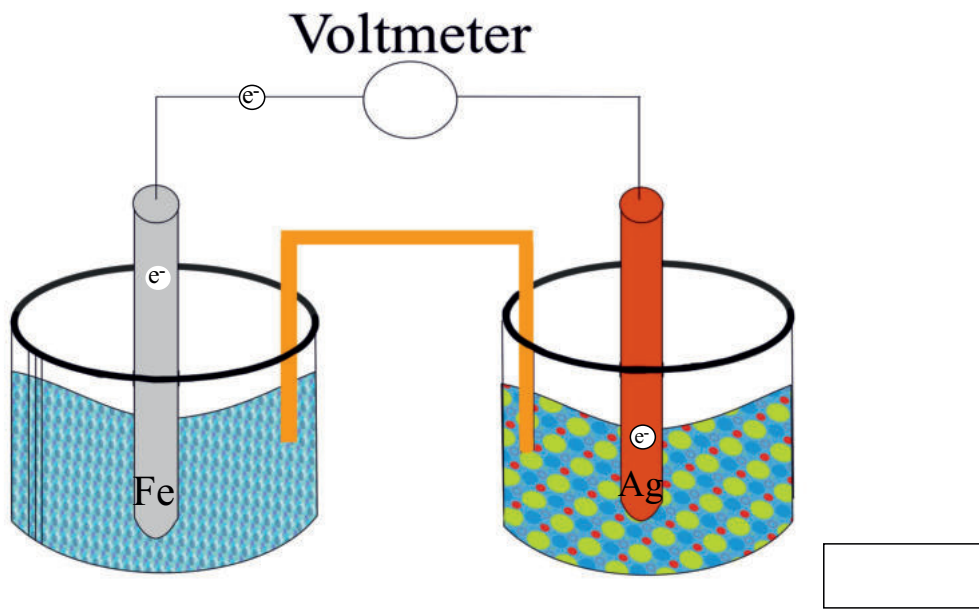


2. Bestimmung der Oxidations- und Reduktionsmittel durch Eintragen der Oxidationszahlen!



3. Darstellung der Elektronenbewegung durch Pfeile!

3.1 Gleichung für die Oxidation erstellen!



Ergänzen der Begriffe Anode und Kathode!