

Redoxreaktionen

Oxidationszahlen in Kohlenstoffverbindungen

Oxidationszahlen wurden von anorganischen Chemikern erfunden. Sie sind sehr hilfreich, um Redoxreaktionen auszugleichen. Koordinationschemiker verwenden sie für die Systematisierung des Reichtums an Erscheinungsformen in der Übergangsmetallchemie. Oxidationszahlen und d- bzw. f-Elektronenkonfigurationen von Übergangsmetallen bzw. von Actiniden und Lanthaniden sind eng miteinander verknüpft. Organische Chemiker und Biochemiker hingegen sind von ihrem Nutzen weniger überzeugt und wenden sie im allgemeinen nur im Umgang mit metallorganischen Verbindungen an.

In der Organischen Chemie, welche ihre Vielfalt der homopolaren Natur der C-C- und der C-H-Bindungen verdankt, führt die bisher meist verwendete Zuordnung von Oxidationszahlen zu den Atomen zum Beispiel dazu, daß der Kohlenstoff in C_2H_6 einen anderen Wert als in CH_4 erhält. Diese Tatsache, auf die Chr. K. Jørgensen in seinem Buch *Oxidation Numbers and Oxidation States* bereits vor 30 Jahren hingewiesen hat [1], ist nur schwer zu rationalisieren. Oxidationszahlen waren immer wieder Gegenstand von Diskussionen, siehe z. B. [2–5]. In Chemielehrbüchern findet man oft klare Regeln für ihre Zuordnung [6–9]. Die Autoren hüten sich jedoch meistens davor, Beispiele aus der Organischen Chemie anzuführen. Dies beruht auf ähnlichen Problemen, wie sie bereits von Chr. K. Jørgensen erkannt wurden. Ich habe deshalb eine kleine Modifikation der bisher verwendeten Regeln vorgeschlagen, welche diese Probleme aus dem Weg räumt und es erleichtert, den Begriff der Oxidationszahl auch in der Organischen Chemie nutzbringend anzuwenden [10].

Die Zuordnung einer Oxidationszahl zu Atomen in chemischen Verbindungen erfolgt durch die Anwendung einer möglichst kleinen Anzahl von einfachen und klaren Regeln, welche zu eindeutigen und chemisch vernünftigen Resultaten führen soll. Die in Tabelle 1 aufgeführten Regeln sind allgemein anerkannt. Sie müssen in der vorgegebenen Reihenfolge angewendet werden, und zwar nur bis zu dem Punkt, an dem die Oxidationszahl zugeordnet werden kann. Wendet man diese Regeln auf anorganische Verbindungen an, erfüllen die so erhaltenen Oxidationszahlen weitgehend die

oben erwähnten Kriterien. Bei organischen Verbindungen ist dies jedoch nicht der Fall, wie anhand der Moleküle in Abbildung 1 gezeigt wird. Weitere Beispiele, welche dies illustrieren, sind Verkettung, Dehydrierung und Oxidation ausgehend von CH_4 .

Die Anwendung der Regeln in Tabelle 1 auf organische Verbindungen führt zu den folgenden eigenartigen Ergebnissen: 1) Die Verkettung von Kohlenwasserstoffen erscheint als Redoxreaktion. 2) Die Oxidationszahl der Kohlenstoffatome in Kohlenwasserstoffen ändert sich um fünf Einheiten, zwischen -4 in CH_4 und Null in $C(CH_3)_4$. 3) Die Oxidationszahl des Kohlenstoffatoms ändert sich um acht Einheiten, wenn dieses von CH_4 zu CO_2 wechselt. 4) Die Oxidationszahl des beteiligten Kohlenstoffatoms beträgt -2 in Methanol, -1 in allen anderen primären Alkoholen, 0 in sekundären und $+1$ in tertiären Alkoholen. 5) Hydrierung und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen erscheinen als Redoxreaktionen in der gleichen Art wie die Oxidation zu einem Alkohol oder einem Aldehyd. 6) Die Oxidationszahl des Wasserstoffatoms, das an ein Sauerstoffatom gebunden ist, entspricht derjenigen des Wasserstoffatoms, das an ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

Diese Ergebnisse sind chemisch nicht vernünftig! Wir können nicht sagen, daß sie falsch seien, da es möglich ist, Redoxreaktionen richtig auszugleichen, sofern die Regeln konsequent angewendet werden. Sie verletzen jedoch eine Bedingung, welche Jørgensen als 2. Axiom anführt. Die von ihm formulierten Axiome sind auf Seite 229 aufgeführt. Es gibt keinen ernstzunehmenden Grund, Kohlenstoffatomen im

gleichen gesättigten Kohlenwasserstoffmolekül Oxidationszahlen im Bereich von -3 bis Null zuzuordnen. Es gibt aber gute Gründe, dies nicht zu tun. Das ist eine unbefriedigende Situation, welche geändert werden sollte, jedoch ohne die sehr nützlichen Grundzüge der Oxidationszahlen zu verlieren und ohne komplizierte Regeln einzuführen. –

Die Lösung zu diesem Problem ist erstaunlich einfach. Wir müssen nur akzeptieren, daß die Kohlenstoffgruppe so wichtig ist, daß ihre Nichtmetalle separat behandelt werden sollten. Dann muß Regel 4 wie folgt lauten:

4 Für Wasserstoff
0 in Verbindung mit C, Si und Ge sowie B
+ 1 in Verbindung mit Nichtmetallen
– 1 in Verbindung mit Metallen.

Wenden wir die modifizierte Regel 4 auf die Beispiele in Abbildung 1 an, so erhalten wir Oxidationszahlen für die betreffenden Atome wie sie in Abbildung 2 dargestellt sind. Wir stellen fest, daß die Probleme behoben sind. Wir stellen ebenfalls fest, daß die Bedingungen des 2. Axioms automatisch erfüllt sind. Dasselbe gilt für die in Abbildung 3 illustrierte Verkettung, Dehydrierung und Oxidation ausgehend von Methan, und ebenfalls für die Si-Si-Verkettung von Siliziumverbindungen.

Die modifizierte Regel 4 löst nicht alle Probleme, welche bei der Zuordnung von Oxidationszahlen auftreten. Viele davon können von erfahrenen Chemikern leicht gelöst werden. Die modifizierte Regel macht den Begriff der Oxidationszahl jedoch nützlicher und für Studierende leichter verständlich. Es bleibt hinzuzufügen, daß Oxidationszahlen und Ladungen nicht verwechselt werden dürfen. Dies kann eindrücklich durch einen Vergleich der beiden Moleküle $CO(g)$ und $NaCl(g)$ illustriert werden, deren Oxidationszahlen und Dipolmomente wie folgt gegeben sind: $C^{+2}O^{-2}$ (0,112 Debye) und $Na^{+1}Cl^{-1}$ (9,00 Debye).

Ich danke Herrn Dr. Ruedi Rytz für seine wertvollen Anregungen.

[1] Chr. K. Jørgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer, Heidelberg, 1969.

[2] J. A. Olson, *J. Chem. Educ.* 1997, 74, 538.

[3] J. E. Packer und S. D. Woodgate, *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 456.

[4] A. A. Woolf, *J. Chem. Educ.* 1988, 65, 45.

[5] J. M. Kauffman, *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 474.

[6] P. W. Atkins und J. A. Beran, *Chemie einfach alles*, VCH, Weinheim, 1996.

[7] P. W. Atkins, L. Jones, *Chemistry*, Third Edition, W. H. Freeman, New York, 1997.

[8] S. S. Zumdahl, *Chemical Principles*, Second Edition, D. C. Heath and Company, Lexington, USA, 1995.

[9] Ch. E. Mortimer, *Chemie*, Thieme, Stuttgart, 1996.

[10] G. Calzaferri, *J. Chem. Educ.* 1999, 76, 362. □

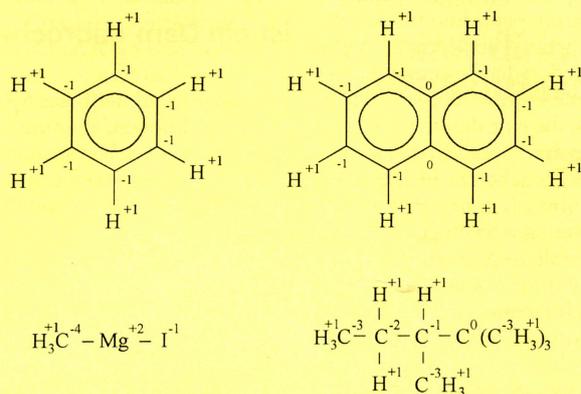
Gion Calzaferri, Bern

Abb. 1. Oxidationszahlen von Atomen in ausgewählten organischen Verbindungen, zugeordnet anhand der Regeln in Tabelle 1.

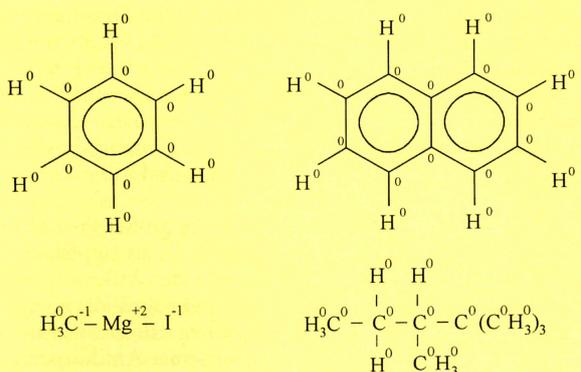
Abb. 2. Oxidationszahlen von Atomen in ausgewählten organischen Verbindungen, zugeordnet anhand der modifizierten Regel 4.

Abb. 3. Oxidationszahlen von Atomen in einer Sequenz von organischen Verbindungen, zugeordnet anhand der modifizierten Regel 4. Außer beim Methan sind nur die von Null abweichenden Oxidationszahlen angegeben.

1



2



3

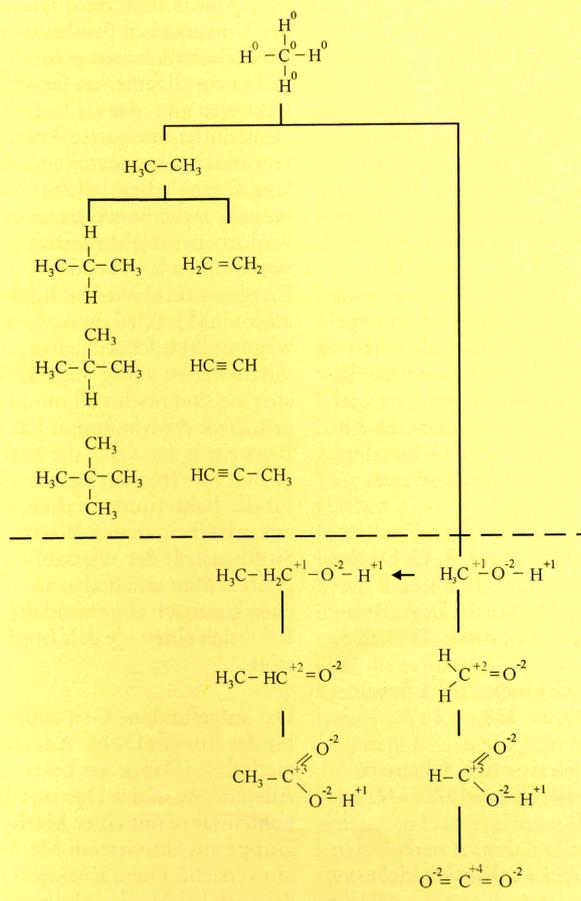


Tabelle 1. Regeln für die Zuordnung von Oxidationszahlen [6].

	Oxidationszahl
1	Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome einer Verbindung entspricht deren Gesamtladung
2	Für Atome in elementarem Zustand 0
3	Für Elemente der Gruppe I + 1 Gruppe II + 2 Gruppe III (ohne B) . . . + 3 für M ³⁺ -Ionen + 1 für M ⁺ -Ionen Gruppe IV (ohne C, Si) . + 4 für M ⁴⁺ -Ionen + 2 für M ²⁺ -Ionen
4	Für Wasserstoff. + 1 in Verbindung mit Nichtmetallen - 1 in Verbindung mit Metallen
5	Für Fluor - 1 in allen Verbindungen Für Cl, Br, I. - 1 außer in Verbindung mit Sauerstoff
6	Für Sauerstoff - 2 außer in Verbindung mit F - 1 in Peroxiden (O ₂ ²⁻) - 1/2 in Superoxiden (O ₂ ⁻) - 1/3 in Ozoniden (O ₃ ⁻)

Jørgensen-Axiome für die formale Zuordnung von Oxidationszahlen [1].

1. Die Summe der Oxidationszahlen der Atome in einer ein- oder mehratomigen Einheit entspricht der elektrischen Ladung dieser Einheit.
2. Wenn keine ernsthaften Gründe dagegen sprechen, werden in einer gegebenen Verbindung Atomen des gleichen Elements die gleiche Oxidationszahl zugeordnet. – Chemische Evidenz kann „ernsthafte Gründe“ ergeben. Beispiele dafür sind [S⁻²S⁺⁶O⁻²]₃²⁻ und [Ga⁺¹[Ga⁺³Cl⁻¹]₄]. Andere eher triviale Beispiele sind die Oxidationszahlen des Kohlenstoff in der Reihe: C⁰H₃C⁰H₃, C⁰H₃C⁺¹H₂OH, C⁰H₃C⁺²HO, C⁰H₃C⁺³OOH.
3. Oxidationszahlen können durch Analogie zu Verbindungen zugeordnet werden, in welchen die Oxidationszahlen anhand der spezifischen Regeln bestimmt wurden; Substitution von ähnlichen Atomen oder Gruppen.
4. Reaktionen einer Einheit mit der charakteristischen Säure oder Base eines Lösungsmittels (hydratisiertes H₃O⁺ und OH⁻ in wässrigen Lösungen) verändern die Oxidationszahlen der einzelnen Atome nicht. – Dieses Axiom kann nicht in jedem Fall aufrechterhalten werden. Ein klares Gegenbeispiel ist die Reaktion Cl₂ + 2OH⁻ → ClO⁻ + H₂O + Cl⁻. Andere Gegenbeispiele, entsprechend der modifizierten Regel 4, sind die salzhaltigen Carbide, welche C₂²⁻ or C⁴⁺ als Anionen enthalten, die in Wasser zu Ethin oder Methan und die entsprechenden Hydroxide reagieren, z. B. Al₄C_{3(s)} + 12 H₂O_(l) → 4 Al(OH)_{3(s)} + 3 CH_{4(g)}.