

Regeln für die Festlegung von Oxidationszahlen

Viele Redoxreaktionen sind in ihrem Ablauf recht kompliziert und oft noch gar nicht richtig bekannt. Unmittelbare Elektronenübertragungen vom oxidierbaren zum reduzierbaren Teilchen sind sehr selten. Häufig sind andere, leichter oxidier- oder reduzierbare Teilchen Vermittler des Elektronentransfers.

Redoxreaktionen sind deshalb auch meist mit Komplex- und/oder Protolysereaktionen gekoppelt. Aus diesem Grund läßt sich durch Beobachtung des Reaktionsverlaufs oder aus der stöchiometrischen Gleichung einer Reaktion oft nur schwer erkennen, wo und wie Elektronen übertragen werden. Deshalb hat man den **Hilfsbegriff der Oxidationszahl** eingeführt.

Definition: Die Oxidationszahl (oder Oxidationsstufe) ist die **Ladung**, die ein Atom in einem Teilchen besitzen **würde**, wenn dieses nur aus Atomionen bestünde.

Nach IUPAC¹: Die Oxidationszahl eines Elements in irgend einer chemischen Einheit gibt die Ladung an, die ein Atom des Elements haben würde, wenn die Elektronen jeder Bindung an diesem Atom dem jeweils stärker elektronegativen Atom zugeordnet werden.

Damit benutzt man also zur **Elektronenzuordnung** das **Verfahren der Heterolyse** einer Bindung mit der **Elektronegativität** (EN) als entscheidendem Kriterium. Die dabei auftretenden Ladungen ergeben die **Oxidationszahlen**. In Formeln werden die Oxidationszahlen in **römischen Ziffern** mit vorgesetztem "+" oder "-"-Zeichen **über** das betreffende Elementsymbol geschrieben oder im ausgeschriebenen Namen einer Verbindung als römische Zahl (**Stock-Zahl**) ausgedrückt.

| | | | |
|----------------------------|----------------------|------------------|---------------------|
| +I -VII -II | +II -II | +I -II | +I -I |
| z.B. K Mn O ₄ , | Kupfer(II)oxid, Cu O | H ₂ O | C H ₃ Cl |

Aufgrund der EN-Werte der Elemente ergeben sich einige **REGELN** über die Festlegung der Oxidationszahlen, die in folgender **Reihenfolge** anzuwenden sind (hierarchische Ordnung!)

1. Jedes Atom hat im **elementaren Zustand** die Oxidationszahl **0**. Besteht ein Element aus Molekülen, so besitzt jedes Atom des Moleküls die Oxidationszahl 0 (z.B. H-H, Cl-Cl u.a.)
2. **Metall-Ionen** (und **B, Si**) erhalten stets **positive** Oxidationszahlen. **Fluor** besitzt stets die Oxidationszahl **-I** (sofern sich nicht durch Regel 1 bereits eine andere Oxidationszahl ergibt).
3. **Wasserstoff** erhält die Oxidationszahl **+I** (sofern sich nicht durch Regel 1 und 2 bereits eine andere Oxidationszahl ergibt). [Was folgt daraus für Metall-Wasserstoff-Verbindungen?]
4. **Sauerstoff** erhält die Oxidationszahl **-II** (sofern sich nicht durch Regel 1, 2 und 3 bereits eine andere Oxidationszahl ergibt). [Oxidationszahl von Sauerstoff in Wasserstoffperoxid?]
5. **Halogene** erhalten die Oxidationszahl **-I** (sofern sich nicht durch Regel 1, 2, 3 und 4 bereits eine andere Oxidationszahl ergibt).

Die Angabe der Oxidationszahl eines Elements in einer Verbindung bezieht sich stets auf ein einzelnes Atom bzw. Ionen des betreffenden Elements. Da die Oxidationszahlen die Bedeutung von **Ladungszahlen** besitzen, muß die **Summe** der Oxidationszahlen bei Molekülen **gleich Null** sein. Bei Ionen entspricht die Summe der Oxidationszahlen der Ionenladung. Das bedeutet: der **Index** des betreffenden Elements in der Verbindung muss selbstverständlich berücksichtigt werden.

¹: **IUPAC:** Internation Union for Pure and Applied Chemistry: Internationale Organisation, die die Regeln zur Benennung von Stoffen (Nomenklatur) u.v.a.m. festsetzt.