

Zur Klärung des Begriffes Oxydation.

Von
E. Hayek.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 11. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Der Begriff Oxydation wird bekanntlich in verschiedener Weise definiert. Zunächst wurde darunter allgemein Zuführung von Sauerstoff (eigentliche Oxydation) bzw. Wegnahme von Wasserstoff (Dehydrierung) verstanden, während seit *Ostwald* die Abgabe von Elektronen durch ein Atom oder Ion als kennzeichnend für den Oxydationsvorgang betrachtet wird. Die letztere, elektrochemische Definition ist insofern umfassender, als darin zum Beispiel auch die Chlorierung eines Metalles zum System Metallion Chlorion enthalten ist, während man die Chlorierung eines Nichtmetalles, insbesondere von Kohlenstoff oder den Austausch von Wasserstoff gegen Chlor in einem Kohlenwasserstoff, lieber als eigene Kategorie bestehen läßt und nicht dem Begriff Oxydation unterordnet. Offensichtlich handelt es sich aber um eine Oxydation, wenn man über eine Chlorierung und Austausch des Chlors mit Hydroxyl dieses an Stelle von Wasserstoff mit Kohlenstoff verbindet.

In der anorganischen Chemie geht man bekanntlich weiter, indem man auch bei den Verbindungen, in denen bestimmt keine Ionen vorliegen, wie z. B. bei Hydrazin, den Begriff elektrochemische Wertigkeit anwendet und sie als aus Atomionen bestehend annimmt, so daß auch bei Reaktionen solcher Stoffe die Erhöhung der positiven bzw. die Erniedrigung der negativen elektrochemischen Wertigkeit Oxydation bedeutet. Diese Begriffsbildung ist für die Berechnung der Äquivalenzverhältnisse in Redoxreaktionen der Maßanalyse und Elektrolyse unentbehrlich. Sie läßt sich natürlich auch auf die organischen Verbindungen anwenden, doch wird es bei diesen besonders deutlich, daß es sich nur um eine formale Anschauung handelt, mit der sich zwar in vielen Fällen rechnen läßt, die den tatsächlichen physikalischen Zuständen aber nicht entspricht.

Es ergibt sich also, daß die ältere, rein chemische Definition des Begriffes Oxydation, welche auf tatsächliche Vorgänge zurückgeht, nicht alle Reaktionen umfaßt, die man nach der elektrochemischen Definition berücksichtigt, daß diese Definition aber zum Teil rein fiktiven, formalen Charakter hat, der zu den tatsächlich bestehenden Verhältnissen im Widerspruch steht. Daraus ergibt sich die Aufgabe zu untersuchen, ob es möglich ist, eine neue Definition für den Begriff Oxydation zu schaffen, die einerseits alle Vorgänge umfaßt, welche unter die eine oder die andere alte Definition fallen, andererseits aber den tatsächlichen physikalischen Zuständen oder Bindungsänderungen voll Rechnung trägt.

Man könnte zunächst daran denken, durch die übliche formale Anwendung der Elektronentheorie der Valenz dem Ziel näher zu kommen. Nach dieser ergeben sich die folgenden stabilen Bindungsmöglichkeiten für zwei charakteristische Beispiele Sauerstoff und Stickstoff, wenn man, wie üblich, Elektronenpaarbindung (Kovalenzbindung) und Ionenbindung (elektrostatische Bindung) unterscheidet und jedes Elektronenpaar durch einen Strich darstellt. Dabei sind bindende Elektronenpaare nur zur Hälfte dem betrachteten Atom zugehörig und die Differenz aus der Valenz-Elektronenanzahl, die dem ungebundenen Atom nach seiner Stellung im Periodensystem zukommt, einerseits und der Zahl der unanteiligen und halben anteiligen Elektronenpaare andererseits ergibt einen Ladungszustand des Atoms, der zu den Ionenbindungen bzw. semipolaren Doppelbindungen Anlaß gibt.

Die Gesamtwertigkeit des Atoms, das heißt die Anzahl der insgesamt gebundenen Äquivalente ergibt sich als Summe der von ihm geäußerten Kovalenzbindungen und elektrostatischen Bindungen (Ladungen). Die letztere Zahl hat natürlich nichts mit der elektrochemischen Wertigkeit zu tun, zu deren Berechnung auch alle Kovalenzbindungen polar zerlegt werden.

Aus den Beispielen ergibt sich klar, daß diese Formelbilder zur Kennzeichnung des Begriffes Oxydation unzureichend sind. Es stehen beim Stickstoff in der vierten Zeile die verschiedensten Oxydationsstufen in einer Gruppe nebeneinander und in der fünften Zeile sind sogar NH_4^+ und NO_3^- vereinigt, weil der Stickstoff in ihnen die gleiche Art und Anzahl von Bindungen äußert, während sie entsprechend den üblichen Begriffen von Oxydationsstufe und Wertigkeit an verschiedenen Enden der Reihe stehen sollten.

Einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten ergibt die Berücksichtigung der Polarisation der Atombindung, der Verschiebung des Schwerpunktes der negativen Ladung, die ins Extrem verzerrt, durch den schon besprochenen Begriff elektrochemische Wertigkeit erfaßt wird. Physikalisch quantitativ zugänglich ist der polare Charakter am besten im Dipolmoment zweiatomiger Verbindungen. So kann man bekanntlich aus

Tabelle I.

Symbol	Kovalenzbindungen	Ladung	Gesamtwertigkeit	Beispiele
				des Sauerstoff- bzw. Stickstoffatoms
A. Sauerstoff.				
$\boxed{\text{O}}$	0	-2	2	Na ₂ O
$\text{—}\overline{\text{O}}$	1	-1	2	KOH, BaO ₂
$\text{—}\overline{\text{O}}\text{—}$	2	0	2	H ₂ O, O ₂
$\text{—}\overline{\text{O}}\text{—}$	3	+1	4	H ₃ O ⁺
$\text{—}\overline{\text{O}}\text{—}$	4	+2	6	Be ₄ O(CH ₃ COO) ₆ ¹ (O inmitten eines Berylliumtetraeders, analog vielleicht B ₄ O ₇ '')
B. Stickstoff.				
$\boxed{\text{N}}$	0	-3	3	K ₃ N
$\text{—}\overline{\text{N}}$	1	-2	3	CaNH
$\text{—}\overline{\text{N}}\text{—}$	2	-1	3	NaNH ₂
$\text{—}\overline{\text{N}}\text{—}$	3	0	3	NH ₃ , N ₂ H ₄ , NH ₂ OH, HNO ₂
$\text{—}\overline{\text{N}}\text{—}$	4	+1	5	NH ₄ ⁺ , NO ₃ '

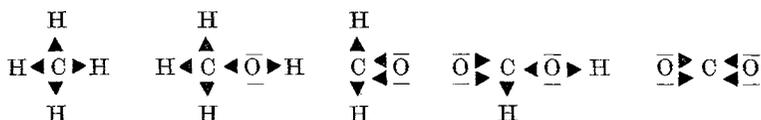
dem gemessenen Dipolmoment des HCl, im Vergleich mit dem aus dem spektroskopisch gefundenen Kernabstand bei Annahme reiner Ionenbindung zu erwartenden Dipolmoment, die HCl-Bindung als zu 17% ionisch berechnen. Einen anderen Weg hat *Pauling*² eingeschlagen, indem er unter Annahme der Additivität der Bindungsenergien diese für binäre Verbindungen aus der Bindungsenergie der Elemente berechnete und mit der aus thermischen Daten festgestellten verglich. Aus dem Unterschied ergab sich ein Maß für den polaren Charakter der Bindungen.

*Pauling*² konnte auf diese Weise die Metalloide nach ihrer „Elektronegativität“ in eine Reihe bringen (H, P, J, S, C, Br, Cl, N, O, F, später erweitert), so daß in allen Verbindungen das rechtsstehende Element negativer ist als das linksstehende. Der Schwerpunkt der negativen

¹ W. H. Bragg und G. T. Morgan, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 104, 437 (1923).

² L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 54, 3570 (1932).

Ladung ist stets nach dem rechtsstehenden Element verschoben, der Anteil des Elektronenbesitzes des rechtsstehenden Elementes an dem Bindung vermittelnden Elektronenpaar ist also größer als der des in der Reihe linksstehenden. Wendet man diese Erkenntnis beispielsweise auf die einfachsten C—O—H-Verbindungen an und schreibt die nach dem Oxydationsgrad geordneten Formelbilder, indem man den verschiedenen Elektronen-Besitzanteil in bekannter Weise³ durch Keile symbolisiert, so erhält man folgende Reihe:



Die Verminderung des gesamten Elektronen-Besitzanteiles des Kohlenstoffatoms erweist sich so als charakteristisch für den zunehmenden Oxydationszustand, durchaus in Analogie zur Oxydation z. B. von $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ zu $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ und nur mit dem Unterschied, daß es sich im Falle des C nicht um sprunghafte Änderungen ganzzahliger Werte handelt, sondern um gleitende Änderung sowie gebrochene Zahlen, welche die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Bindungselektronen im Bereich des einen oder anderen Atoms angeben. Durch *Fourier*-Analyse der Röntgeninterferenzen an Festkörpern⁴ ist auch experimentell die Möglichkeit gegeben, diese Abnahme der Elektronendichte im Bereich des oxydierten Atoms und ihre Zunahme um das Oxydierende herum festzustellen.

Aus diesen Tatsachen, die sich durch die Reihe der N—O—H-Verbindungen und andere beliebig vermehren ließen, ergibt sich die gesuchte allgemein-gültige Definition: *Oxydieren heißt, den mittleren Elektronen-Besitzanteil eines Atoms vermindern*. In der Oxydationsreaktion wird das Atom mit einem oder mehreren Atomen verbunden, welche die Bindungselektronen mehr beanspruchen als ihre Vorgänger. Reduktion ist dementsprechend ein Vorgang, der den Elektronen-Besitzanteil eines Atoms vergrößert.

Die Beifügung „mittlerer“ Besitzanteil ist notwendig, weil die Besitzanteile — mit Ausnahme der extremen Ionenverbindungen — fortwährenden Schwankungen unterliegen, während das Ergebnis der Messungen oder Reaktionen zur Prüfung des Oxydationsgrades im allgemeinen nicht den Zustand eines einzelnen Atoms ergibt, sondern das statistische Mittel des Zustandes der korrespondierenden Atome in dem betrachteten chemischen Individuum. In Sonderfällen kann man feststellen, welcher Teil einer Atomart einen wesentlich anderen Zustand einnimmt, als die

³ Vgl. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie. Stuttgart. 1938.

⁴ H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann und C. Peters, Naturwiss. 26, 479 (1938).

restlichen korrespondierenden Atome. So in allen Fällen, wo eine teilweise Dissoziation vor sich geht, also z. B. für jedes 10⁷te Sauerstoffatom und ein entsprechendes Wasserstoffatom in Wasser bei Normaltemperatur. Alle diese Schwankungen, welche jedes Atom innerhalb eines gewissen Zeitraumes mitmacht, sollen durch das Wort „mittlerer“ Besitzanteil erfaßt werden. Die Schwankungen selbst, also z. B. die Dissoziation und die Rückbildung der undissoziierten Verbindung, stellen im Sinne der neuen Definition Redoxvorgänge dar. Die Anwendung des Begriffes „Elektronendichte“ an Stelle des schwerfälligen „Elektronen-Besitzanteil“ wäre insofern nicht korrekt, als eine Änderung der Elektronendichte um ein Atom unter Umständen auch erfolgen kann, ohne daß die prozentuelle Anteiligkeit der Bindung gegenüber dem Partner verändert wird, z. B. infolge einer durch thermische Einwirkung verursachten Veränderung des Abstandes der Atome.

Die obige Definition ist nicht nur umfassender als die bisher üblichen Festlegungen, da sie sowohl die der alten chemischen als auch die der elektrochemischen Definition zugehörigen Oxydationsvorgänge erfaßt, sondern auch schärfer. Unscharfe Begriffe, wie „der Alkohol wird zur Säure oxydiert“, werden auf die Einzelreaktionen, nämlich Verminderung des Elektronen-Besitzanteils von C und H zugunsten von O zurückgeführt. Die Sauerstoffaufnahme von BaO zu BaO₂, die nach der älteren Definition eine Oxydation des Bariums darstellt, aber nicht nach der moderneren, welche die Zunahme der positiven Ladung in den Vordergrund stellt, erweist sich als Oxydation des Sauerstoffions, welches ein Paar Elektronen, das es im alleinigen Besitz hatte, als bindendes Elektronenpaar zur Verfügung stellen muß und dadurch seinen Elektronen-Besitzanteil vermindert:

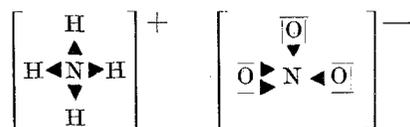


Die neue Definition hat ferner den Vorteil, daß sie auch Fälle umfaßt, die zwar nach der chemischen, aber streng genommen nicht nach der elektrochemischen Definition eine Oxydation darstellen, so z. B. die Oxydation von SiH₄ zu SiO₂. Es ändert sich nämlich in diesem Falle weder die Anzahl der vom Silizium ausgehenden Kovalenzbindungen, noch seine elektrochemische Wertigkeit, denn nach der *Paulingschen* Elektronegativitätsreihe ist Silizium nicht nur positiver als Sauerstoff, sondern auch als Wasserstoff, so daß die formale elektrochemische Wertigkeit mit plus vier konstant bleibt, also von diesem Gesichtspunkt aus keine Oxydation vorliegt. Natürlich ändert sich aber der Elektronen-Besitzanteil entsprechend der neuen Definition und in Übereinstimmung mit der chemischen Anschauung. Der gleiche Fall liegt bei der Verbrennung von Cyanamid zu Kohlendioxyd vor.

Praktisch kann man die neue Definition auch so formulieren, daß

man unter Oxydation — die sich immer auf eine bestimmte Atomart beziehen muß — den Ersatz eines gebundenen Atoms durch ein in der *Paulingschen* Elektronegativitätsreihe mehr auf der negativen Seite stehendes Atom versteht. Oder noch einfacher: Oxydieren heißt, ein Atom positiver machen. Die neue Definition umfaßt alle Fälle, die einer der üblichen Definitionen angehören mit der einen Ausnahme, daß sie der älteren chemischen Definition widerspricht im Falle der Fluorierung von Sauerstoff, die sie als eine Oxydation des Sauerstoffs darstellt und nicht des Fluors.

Die oben bei den Bindungsmöglichkeiten des Stickstoffs betonte Unfähigkeit des gebräuchlichen Elektronen-Formelbildes die Unterschiede der Oxydationsstufe zwischen NH_4^+ und NO_3^- anzeigen zu können, kann jetzt so erklärt werden: N im NH_4^+ hat von jeder H-N-Bindung den größeren Elektronen-Besitzanteil, in der N-O-Bindung den kleineren. Es ergibt sich folgendes Bild:



und damit eindeutig die höhere Oxydationsstufe des N im Nitration. (Hierbei stellt die Nitratformel allerdings nur eine der drei in bezug auf die Lage der Doppelbindungen möglichen mesomeren Grenzformen dar, jedoch wird hierdurch die schwebende Frage nicht berührt.) Diese qualitativen Überlegungen ließen sich wohl mit Hilfe der *Paulingschen* Elektronegativitätswerte zu quantitativen Werten ausbauen.

Die neue Fassung des Oxydationsbegriffes schließt im weiteren Sinne auch die induktiven Effekte⁵ ein, welche den Elektronen-Besitzanteil eines Atoms durch Einführung „polarer Gruppen“ oder „Schlüsselatome“ in das gleiche Molekül ohne direkte Bindung an das betrachtete Atom beeinflussen. Allerdings sind diese Änderungen relativ zu den unmittelbar bewirkten meist gering, sie können aber, wie bekanntlich bei der Azidifizierung von Wasserstoff, für die Reaktionsfähigkeit eine große Rolle spielen. Jedenfalls erscheint der Hinweis notwendig, daß diese Effekte und die Vorgänge bei Oxydationsreaktionen in die gleiche Kategorie gehören.

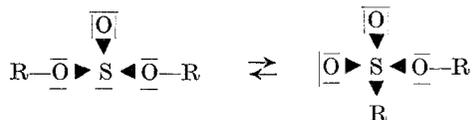
In bezug auf die Begriffe „Oxydationsstufe“ und „Wertigkeit“ sei noch folgendes bemerkt: Man scheut sich häufig, den Stickstoff in NH_4^+ als fünfwertig anzunehmen, weil er in seinem Verhalten nicht diesem hohen Oxydationsgrad entspricht. Aus der obigen Definition des Oxydationsvorganges ergibt sich aber auch eine Klärung des Begriffes Wertigkeit, welche diese Schwierigkeit beseitigt. Die übliche Parallelsetzung

⁵ Vgl. *F. Arndt* und *B. Eistert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 423 (1941).

der Begriffe Wertigkeit und Oxydationsgrad ist nämlich nur dann berechtigt, wenn es sich um Verbindung zweier *gleichbleibender* Atomarten oder Atomgruppen in verschiedenem Zahlenverhältnis handelt, also z. B. bei den verschiedenen Oxyden des Stickstoffs. Wenn es sich um Verbindungen *verschiedener* Partner mit der gleichen Atomart handelt, müssen Wertigkeit und Oxydationszustand gar nichts miteinander gemein haben, wie das Beispiel NH_4^+ und NO_3^- zeigt oder SnH_4 und SnO . Nur wenn reine Ionenverbindungen betrachtet werden, muß einer steigenden Anzahl gebundener, mehr elektronegativer, wenn auch verschiedener Äquivalente ein höherer Oxydationszustand entsprechen.

Beim Übergang $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$ liegt Erhöhung der Anzahl kovalent gebundener, mehr elektropositiver Äquivalente vor. Bei einem solchen Vorgang vermindert sich der Elektronen-Besitzanteil nicht so stark wie bei Vermehrung der negativen Äquivalente. Immerhin würde auch hier Oxydation vorliegen, wenn man nicht annehmen müßte, daß bei Erhöhung der Koordinationszahl von drei auf vier eine stärkere gegenseitige Abstoßung der H-Kerne und damit eine Verstärkung des Elektronen-Besitzanteils des Stickstoffs an jedem bindenden Elektronenpaar bewirkt wird, so daß die durch Übergang des unanteiligen Elektronenpaares in ein anteiliges bewirkte Verminderung sich ausgleicht. Es weist also, der chemischen Erfahrung entsprechend, auch nach der neuen Definition N im NH_3 denselben Oxydationsgrad auf wie in NH_4^+ . Von Oxydationsstufe sollte man zweckmäßig nur bei Ionenverbindungen sprechen.

Durch die oben durchgeführte Entkopplung der Begriffe Wertigkeit und Oxydationsstufe in Verbindung mit dem neuen umfassenderen Oxydationsbegriff wird z. B. auch das Tautomerieverhältnis von vier- und sechswertigem Schwefel in Schwefligsäureestern und Alkylsulfonsäureestern dem Verständnis näher gebracht. Insbesondere kann man durch die Schreibweise



verdeutlichen, daß sich der Oxydationsgrad, nämlich der Elektronen-Besitzanteil des Schwefels, bei der Umlagerung nur wenig ändert oder vielleicht gar nicht, als Folge geringerer Elektronenbeanspruchung durch Sauerstoff, wenn statt drei vier Substituenten am Schwefel sitzen, analog zum Vorgang $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$. Dies entspricht besser dem chemischen Gefühl als die Notwendigkeit, mit einer sprunghaften Änderung der Wertigkeit eine Änderung des Oxydationsgrades um zwei Stufen annehmen zu müssen, die auch mit einer wesentlichen Änderung des Energieinhaltes verbunden sein müßte, welche hier nicht anzunehmen ist.

Zusammenfassung.

Da der Begriff Oxydation nach der Definition im rein chemischen Sinne nicht genügend umfassend ist und die Definition im elektrochemischen Sinne eine rein formale darstellt, wurde nach einer neuen Formulierung gesucht, die umfassend ist und den tatsächlichen physikalischen Zuständen Rechnung trägt. Man kann so Oxydation definieren als Vorgang, durch den der mittlere Elektronen-Besitzanteil eines Atoms vermindert wird.

Der allgemeine Begriff Wertigkeit wird bei konsequenter Anwendung dieser Definition auf seine ursprüngliche Bedeutung als Verhältniszahl Atomgewicht : Äquivalentgewicht zurückgeführt, weil ein Parallelismus zwischen Oxydationsgrad und Wertigkeit nicht immer besteht.

Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit wurde im Juni 1947 im Kolloquium des Chemischen Institutes der Universität Innsbruck vorgetragen. Den Herren *F. Patat*, *R. Oppenauer* und *K. Dialer* sei auch an dieser Stelle für kritische Bemerkungen gedankt.