

Redox

Inhaltsverzeichnis

Sie wissen, wozu man Oxidationszahlen braucht und können sie von beliebigen Molekülen angeben (S.130 und auf S.131)	2
Sie können unvollständige/komplexe Redoxgleichungen ergänzen (S. 132/133)	2
Sie wissen, wie man bei einer Redoxgleichung abschätzt, ob sie exotherm(S) oder endotherm(Z) ist (S. 137).....	2
Sie können sich unter dem bildhaften Ausdruck Elektronendruck etwas vorstellen. Sie können damit erklären, wie es bei einem galvanischen Element zu einer Spannungsdifferenz kommt. 2	
Sie können die Phänomene bei einem Konzentrationselement erklären (S. 143/149)	3
Sie wissen, wie die Redoxpotentiale definiert (S. 140/141) sind und wie sie sich in Abhängigkeit der Konzentration verändern (inkl. pH S.144).....	3
Sie können die Reaktionsprodukte beliebiger Elektrolysen angeben (S. 176)	3
Sie wissen, wann anstelle des gelösten Stoffes das Wasser oder das Elektrodenmaterial an der Reaktion teilnimmt	4
Sie kennen das Phänomen der Überspannung (S. 177/ 191).....	4
Sie kennen die grundlegenden Phänomene rund um den Zeitungsartikel zu den Diamantelektroden	4
Medizinisches Beispiel: Sie kennen die Bluebottle-Reaktion, die dazugehörige medizinische Geschichte und können die ablaufenden Prozesse in einem Diagramm darstellen	5
Sie kennen die Bedeutung folgender Cosubstrate und Enzyme: FAD, NAD+, ATP/ADP//GDP/GTP, Coenzym A, die Enzymsysteme I, II, III und IV, die ATP-Synthase.....	6
Sie können die Glykolyse und den Zitronensäurezyklus grob und die Atmungskette detailliert erklären und wiedergeben.....	9

Info

Es besteht kein Anspruch auf Vollständigkeit. Jede Haftung wird abgelehnt.

[Creative Commons Namensnennung-Keine kommerzielle Nutzung 3.0 Lizenz.](#)



Lernteil

Sie wissen, wozu man Oxidationszahlen braucht und können sie von beliebigen Molekülen angeben (S.130 und auf S.131)

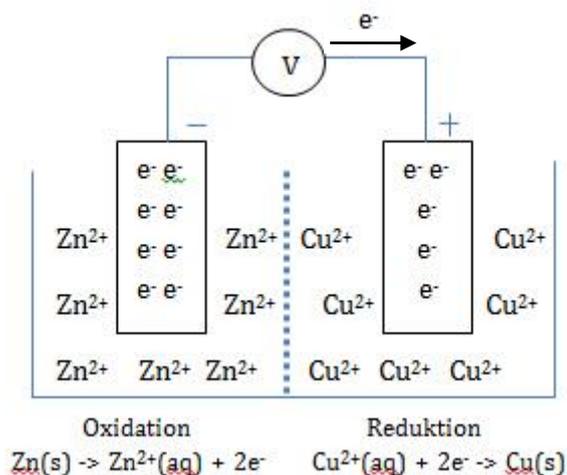
„Die Oxidationszahl (auch Oxidationsstufe, Oxidationswert, elektrochemische Wertigkeit) gibt die Ionenladung eines Atoms innerhalb einer chemischen Verbindung oder eines mehratomigen Ions an, die vorliegen würde, wenn die Verbindung oder das mehratomige Ion aus einatomigen Ionen bestehen würde. Dazu werden bindende Elektronenpaare gedanklich dem elektronegativeren Bindungspartner zugewiesen. Bindende Elektronenpaare zwischen gleichen Atomen werden geteilt. [...] Die Oxidationszahlen dienen bei Redoxreaktionen dazu, die Vorgänge besser zu erkennen. Eine **Verringerung der Oxidationszahl** eines Elements durch eine Redoxreaktion bedeutet, dass dieses Element **reduziert** wurde, analog bedeutet eine **Erhöhung der Oxidationszahl** eines Elements, dass dieses **oxidiert** wurde.“¹

Sie können unvollständige/komplexe Redoxgleichungen ergänzen (S. 132/133)

- 1. Salze: Ionen einzeln schreiben
0. Andere Elemente ausgleichen
1. Oxidationszahlen bestimmen
2. e^- ausgleichen (Unterschied zu Oxidationszahlen)
3. Mit H^+ (OH^-) Ladung korrigieren
4. Mit H_2O ergänzen

Sie wissen, wie man bei einer Redoxgleichung abschätzt, ob sie exotherm(S) oder endotherm(Z) ist (S. 137)

Redoxreaktionen, die durch Elektrolyse ablaufen, sind immer endotherm (Z-Stellung). Alle spontanen Redoxreaktionen sind exotherm.



Sie können sich unter dem bildhaften Ausdruck Elektronendruck etwas vorstellen. Sie können damit erklären, wie es bei einem galvanischen Element zu einer Spannungsdifferenz kommt.

Elektronendruck: Anzahl e^- in der Elektrode. Je höher das Metall der Elektrode in der Liste steht, desto höher ist der Elektronendruck – desto lieber gibt der Stab seine Elektronen ab.

Galvanische Zelle: einfacher zu oxidierender Elektrolyt wird oxidiert (in der Donatorzelle -> hoher Elektronendruck), der andere reduziert (Akzeptorzelle). Durch leitende Verbindung fließen Elektronen von Donatorzelle zu Akzeptorzelle als Ausgleich -> Spannung entsteht.

¹ Wikipedia

Geschlossener Stromkreislauf durch Sulfat-Ionen-Austausch (von Lösung $ZnSO_4/CuSO_4$) im Diaphragma.

Sie können die Phänomene bei einem Konzentrationselement erklären (S. 143/149)

Ein Konzentrationselement besteht aus zwei Halbzellen (durch Diaphragma getrennt) mit dem gleichen Lösungsmittel (Elektrolyt); dieser ist in der einen Halbzelle konzentrierter als in der anderen (z.B. Pb^{2+} -Lösung). Als Ausgleich werden in der niedrigeren Konzentration Ionen (Pb^{2+}) der (Blei-)Elektrode freigesetzt, indem sie im Stab oxidiert werden; in der weniger konzentrierteren Lösung werden dagegen Ionen (Pb^{2+}) reduziert, wobei die e^- über den Elektronenleiter in die andere Halbzelle (die somit höheren Elektronendruck aufweist) hinüberwandern. => Elektronenfluss => Batterie. Je mehr die Konzentration ausgeglichen ist, desto leerer wird die Batterie.

Sie wissen, wie die Redoxpotentiale definiert (S. 140/141) sind und wie sie sich in Abhängigkeit der Konzentration verändern (inkl. pH S.144)

Die Nernst'sche Gleichung kommt dort zum Einsatz, wo es sich nicht um 1M Konzentrationen handelt, da die Redox-tabelle nur für 1M funktioniert.

Nernst'sche Gleichung:
$$E = E^0 + \frac{0.059V}{z} \cdot \ln\left(\frac{[ox]}{[red]}\right)$$

Redoxpotentiale verändern sich nur minim wenn sich die Konzentration ändert (nützlich bei Stoffen, die nahe bei einander stehen), aber deutlich stärker, wenn sich der pH ändert.

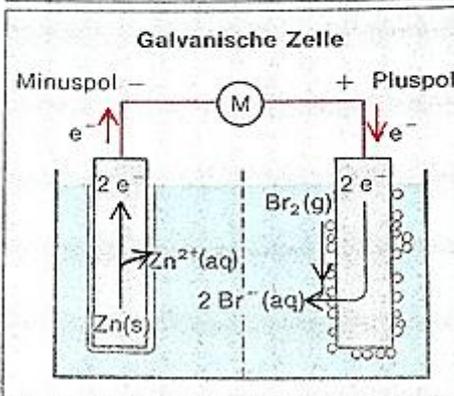
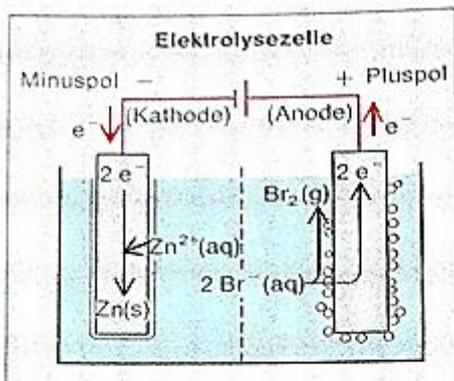
pH Abhängigkeit: Reduktion:
$$E = E^0 + \frac{0.059V}{z} \cdot \ln([H^+]^2)$$
 für $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

pH Abhängigkeit: Oxidation:
$$E = E^0 + \frac{0.059V}{z} \cdot \ln\left(\frac{1}{[H^+]^4}\right)$$
 für $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

Sie können die Reaktionsprodukte beliebiger Elektrolysen angeben (S. 176)

Elektrolyse: + Pol: Anionen (Oxidation)

- Pol: Kationen (Reduktion)



Unterschied einer Elektrolysezelle

Oxidation: Wenn Wasser höher in der Liste steht als der Stoff des Elektrolyten, wirkt H_2O als Konkurrenzreaktion!

Achtung pH-Wechsel! Je nachdem wie viel H^+ durch die Oxidation von Wasser entstanden ist, kann der pH-Wert so viel niedriger werden, dass der Elektrolyt nun zum besseren Reduktionsmittel geworden ist.

Reduktion: Wenn H_2O tiefer in der Liste liegt, ist es ein besseres Oxidationsmittel. Je nachdem wie viel OH^- entstanden ist, kann der Elektrolyt wieder zum besseren Oxidationsmittel werden.

Durch die Elektrolyse kann z.B. eine galvanische Zelle geladen werden.

Sie wissen, wann anstelle des gelösten Stoffes das Wasser oder das Elektrodenmaterial an der Reaktion teilnimmt

Wenn das Potenzial für die Reaktion mit Wasser oder mit dem Elektrodenmaterial geringer ist als das für den gelösten Stoff.

Sie kennen das Phänomen der Überspannung (S. 177/ 191)

Vor allem bei Gasbildung zweiatomiger Gase (besonders bei H_2 , O_2) kann das Elektrolyseprodukt stark gehemmt sein, da zuerst einzelne Atome (Radikale) gebildet werden müssen. Dies braucht eine sehr hohe Aktivierungsenergie.

„[Es ist] ein kinetisches Phänomen. [...] Dabei laufen Prozesse, die allein aus thermodynamischen Betrachtungen geschehen sollten, aufgrund einer sogenannten *kinetischen Hemmung* nicht ab.“²

Da Platin eine katalytische Eigenschaft aufweist, kann es, als Elektrode verwendet, die Überspannung senken: Platin nimmt den Radikal als eine Legierung auf, womit keine wirklichen Radikale entstehen, sondern neue „Bindungen“, was energetisch günstiger ist. Ist das ganze Platin mit Wasserstoff besetzt, beginnen sich Bläschen (H_2) zu bilden.

Es ist alles ein Zusammenspiel von Thermodynamik und Kinetik!

Kinetische Effekte bei Elektrolyse: Wenn die Aktivierungsenergie sehr hoch ist, laufen z.T. thermodynamisch weniger günstige Reaktionen ab, weil sie kinetisch günstiger sind (je nach Elektrodenmaterial).

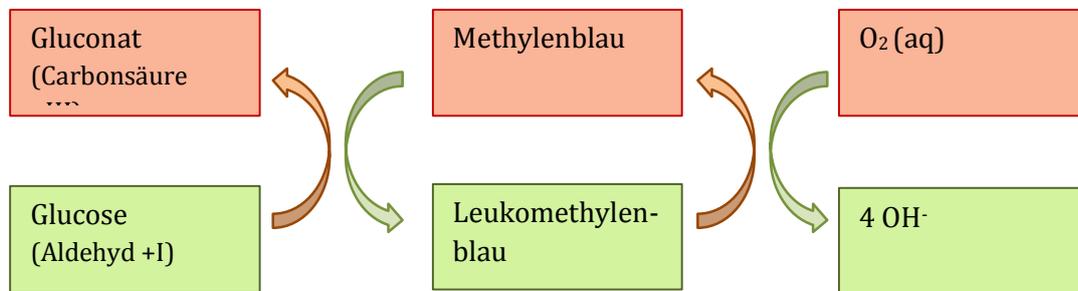
Sie kennen die grundlegenden Phänomene rund um den Zeitungsartikel zu den Diamantelektroden

Kann als Desinfektion von Trinkwasser ohne Chlor oder Abbau von Giftstoffen in Industrieabwässern genutzt werden. Guter Langzeitschutz, aber eher teuer im Vergleich zur Chlorreinigung.

Mit Diamantelektroden gibt es eine extrem hohe (Sauerstoff-)Überspannung, wobei die Reaktion von H_2O zu Sauerstoff bei den Radikalen „stehen bleibt“. Die Radikale sind so reaktiv, dass sie sofort Schmutzpartikel und anderes angreifen. Die Hydroxy-Radikale können auch H_2 , O_2 , O_3 etc. oder kleine Mengen Cl_2 (aus Chloriden) und ähnliches bilden, was längerfristigen Schutz verleiht.

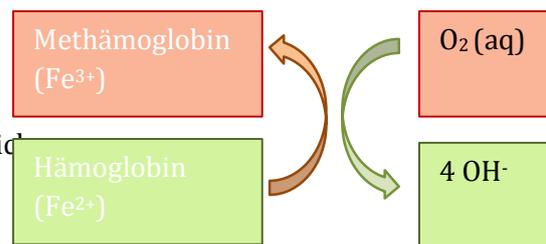
Medizinisches Beispiel: Sie kennen die Bluebottle-Reaktion, die dazugehörige medizinische Geschichte und können die ablaufenden Prozesse in einem Diagramm darstellen

Entdeckung: Methylenblau färbt nur gewisse Zellen blau. Beginn der spezifischen Zellvernichtung als Krankheitsbekämpfung: Man kann Mittel einsetzen, die nur bestimmte Zellen angreifen.

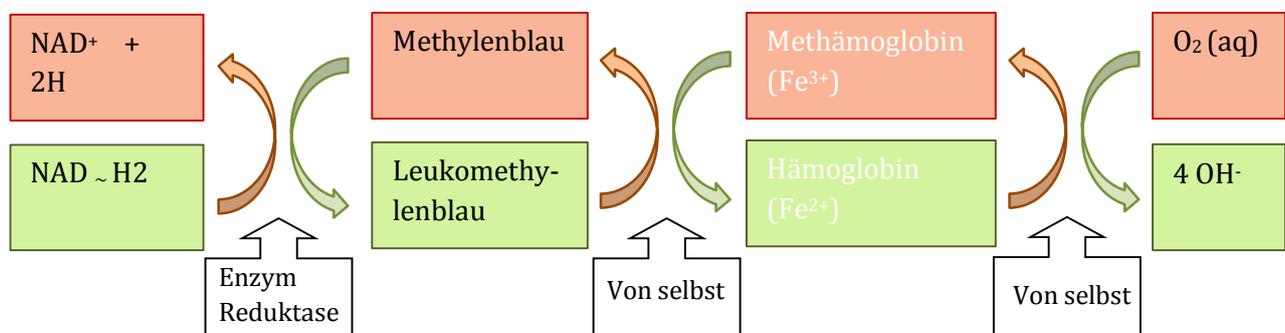


Bei Methämoglobinämie:

Methämoglobin kann nicht mehr zu Hämoglobin reduziert werden, da das von NADH abhängige Molekül Diaphorase (Methämoglobin-Reduktase) durch einen genetischen Fehler fehlt. Die beträchtlich höhere Konzentration an Methämoglobin im Blut führt zu blauer Färbung. Methämoglobin enthält nicht wie Hämoglobin Fe²⁺ sondern Fe³⁺, womit kein Sauerstoff gebunden werden kann.



Methylenblau wirkt in der Zelle als wirksames Reduktionsmittel. Es aktiviert ein ruhendes Reduktase-Enzym, das den Elektronentransport von NADH/NAD⁺ auf Methylenblau katalysiert. Dadurch wird dieses zu farblosem Leukomethylenblau reduziert. Leukomethylenblau reduziert spontan Methämoglobin zu Hämoglobin, wobei es selbst wieder zu Methylenblau oxidiert wird.



Atmungskette

Sie kennen die Bedeutung folgender Cosubstrate und Enzyme: FAD, NAD⁺, ATP/ADP//GDP/GTP, Coenzym A, die Enzymsysteme I, II, III und IV, die ATP-Synthase

FAD

FAD ist ein Wasserstofftransporter, der aber weniger energiereich als NADH ist und wird daher erst bei Komplex II eingeschleust.

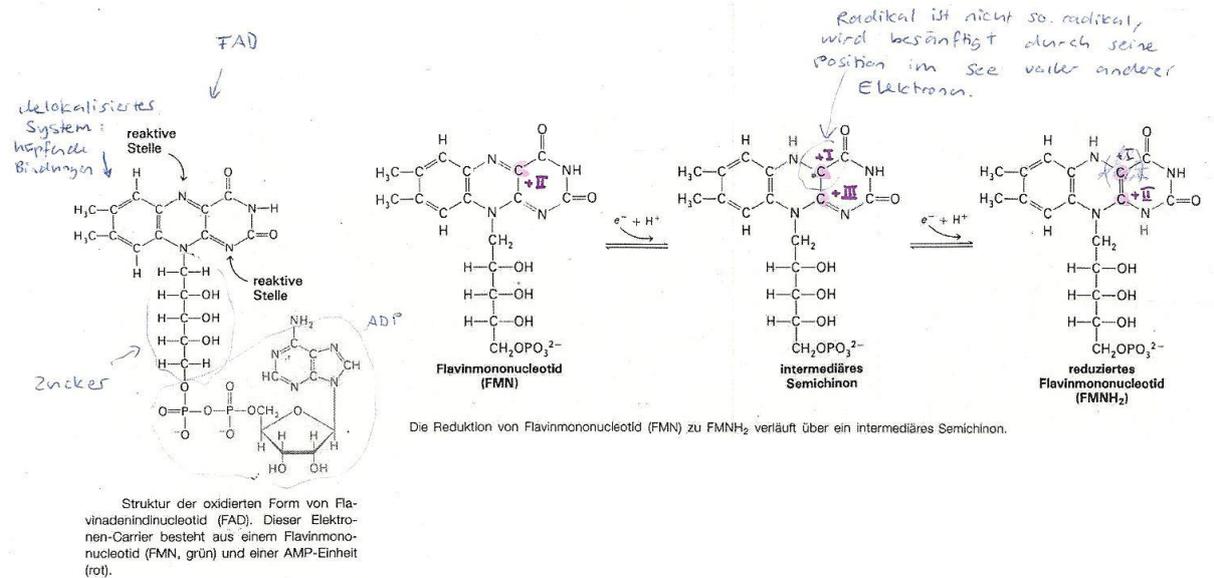


Abbildung 1: FAD

NAD⁺

NAD⁺ ist ebenfalls ein Wasserstofftransporter, kann aber etwas mehr transportieren als FAD und wird daher bereits bei Komplex I verwendet.

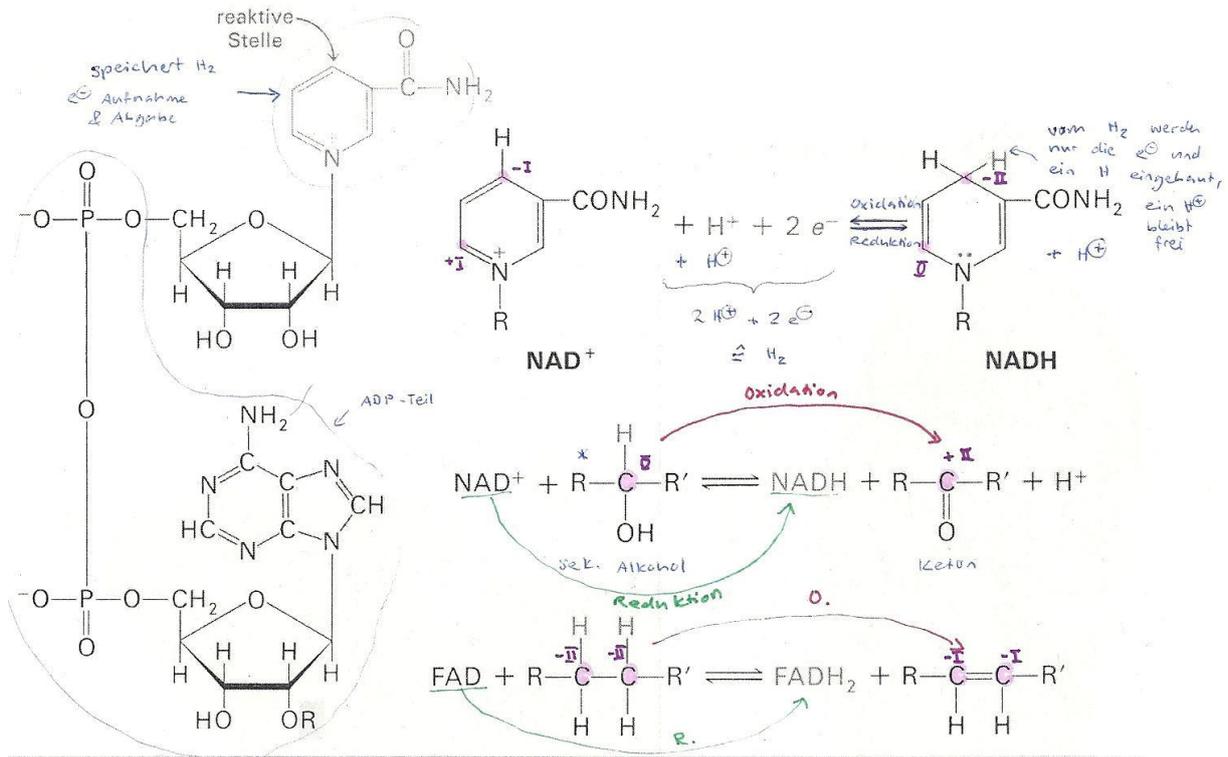
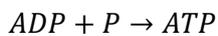


Abbildung 2: NAD^+

ATP/ADP//GDP/GTP

ATP ist der Treibstoff der Zellen und wird aus einem ADP und einem Phosphat in der ATP-Synthase mit dem H^+ -Gradient hergestellt.



GTP/GDP ist das energieärmere Analogon von ATP/ADP.

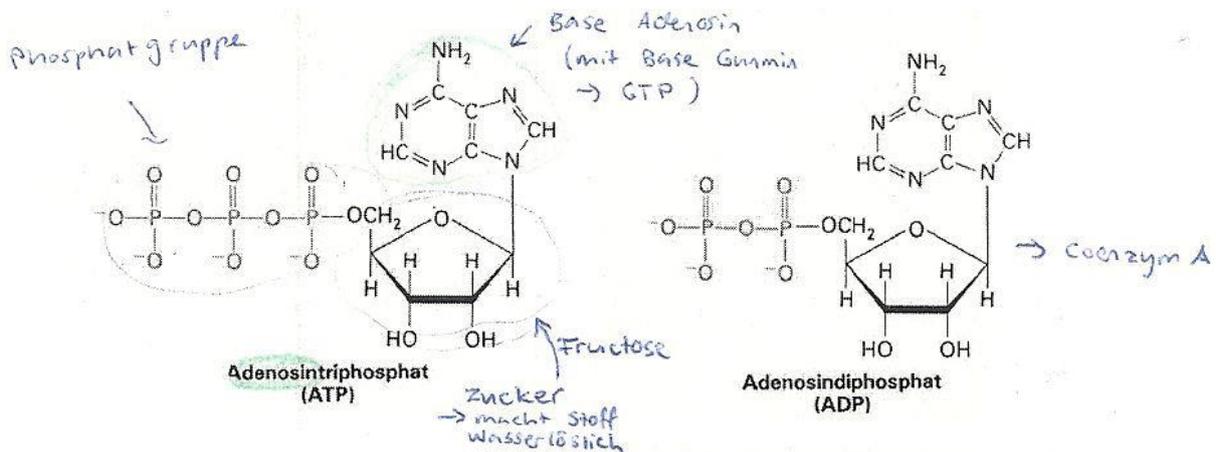


Abbildung 3: ATP

Coenzym A

Enzysysteme I, II, III und IV

In allen Komplexen (I-III) werden Elektronen weitergegeben (\rightarrow Elektronentransportkette) und H^+ in den Zwischenraum ($\rightarrow H^+$ -Gradient) abgegeben.

Im Komplex I reagiert $NADH$ zu NAD^+ und dabei werden die Elektronen auf Ubichinon (Q) übertragen, welches dann weiter wandert. (Komplex II (nicht abgebildet) funktioniert ähnlich, jedoch mit $FADH$)

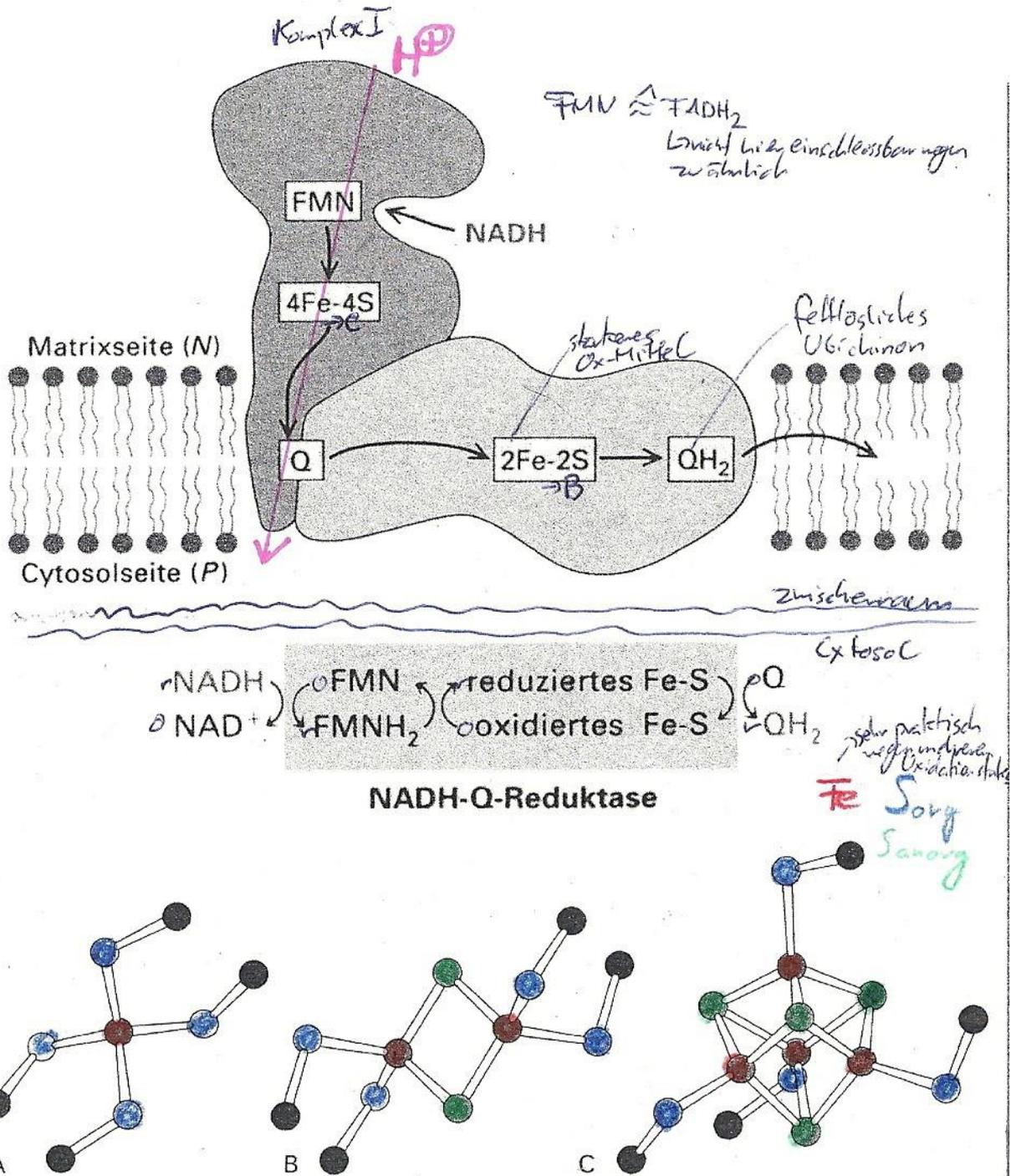


Abbildung 4: Komplex I

In Komplex III wird das Q aufgenommen und wieder reduziert. Dabei „steigen“ die Elektronen von dem zwei-Elektronen-Transport Q auf den ein-Elektronen Cytochrom „um“.

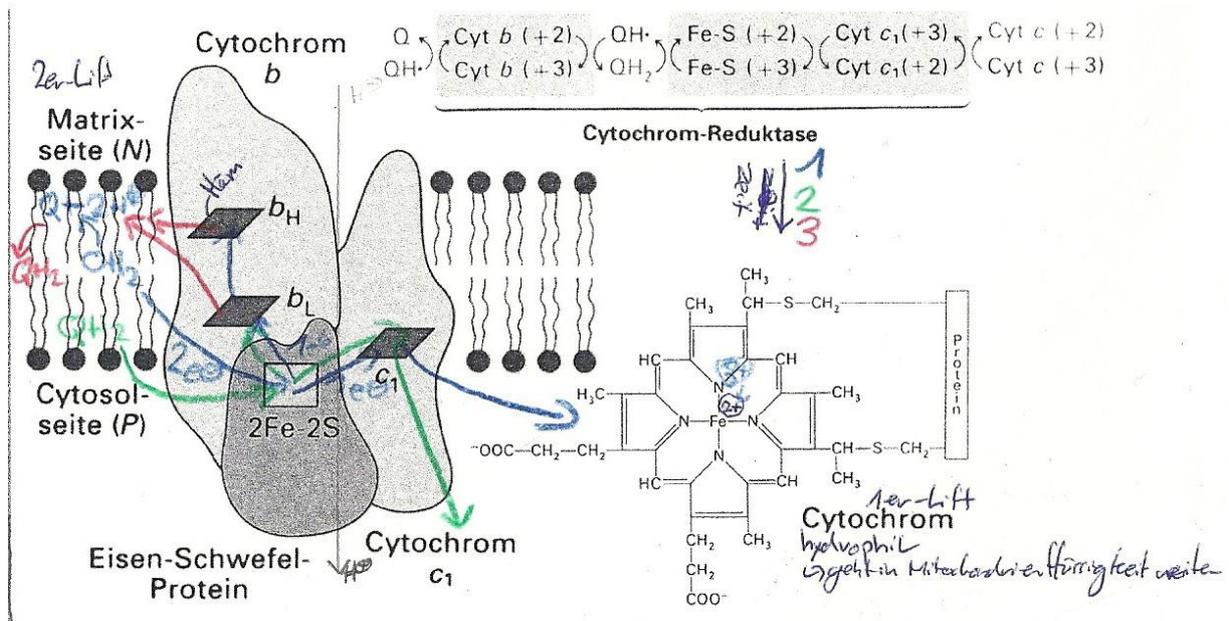


Abbildung 5: Komplex III

Komplex IV sorgt für die Bildung von Wasser unter Verhinderung von H_2O_2 -Bildung durch Fe^{4+} und Cu .

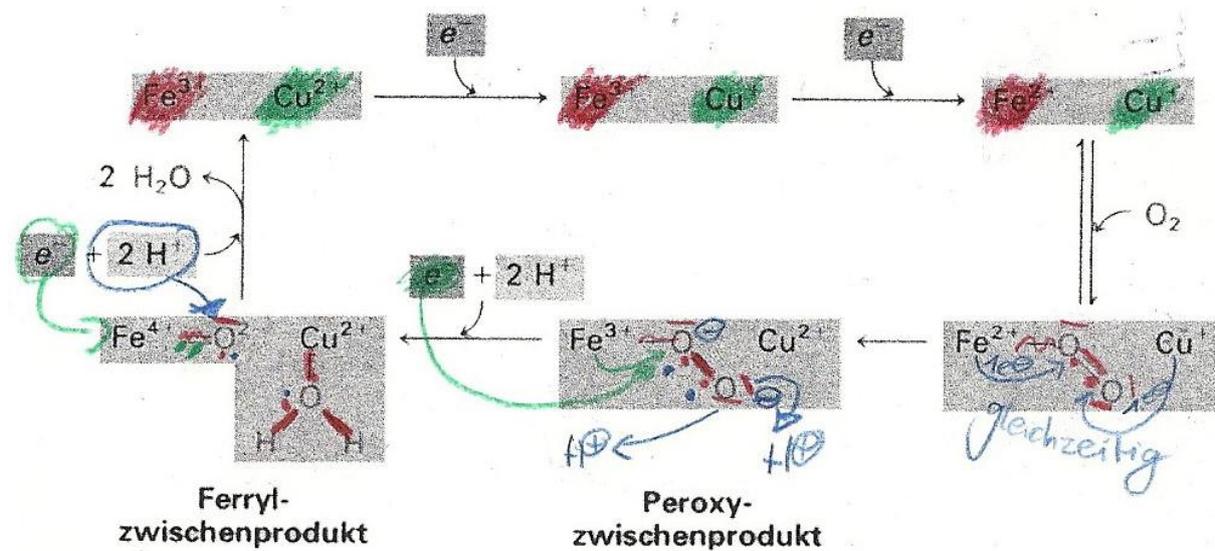
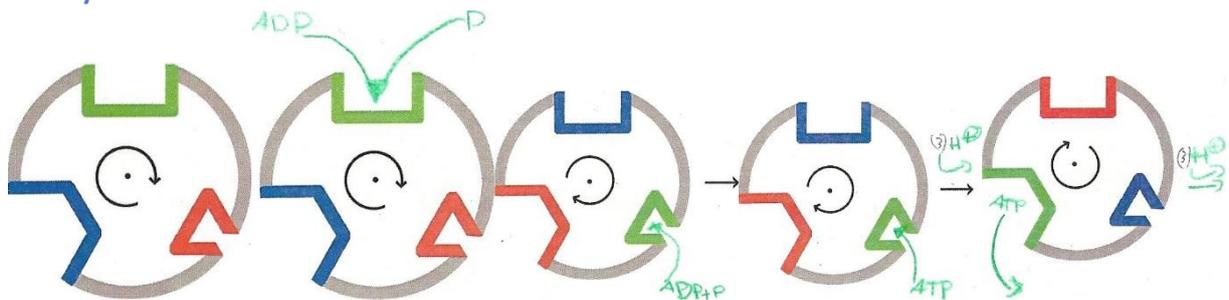


Abbildung 6: Komplex IV

ATP-Synthase



Die oxydative Phosphorylierung ist die Herstellung von ATP aus ADP.

Sie können die Glykolyse und den Zitronensäurezyklus grob und die Atmungskette detailliert erklären und wiedergeben

Glykolyse

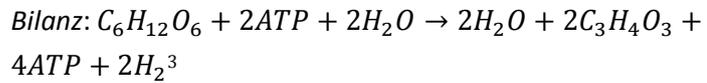


Abbildung 7: YouTube "ATP & Respiration: Biology #7" by CrashCourse http://www.youtube.com/watch?v=00jbG_cfGuQ

„Die Glykolyse der schrittweise Abbau von Monosacchariden (Einfachzuckern) wie der D-Glucose (Traubenzucker). Sie ist der zentrale Prozess beim Abbau aller Kohlenhydrate.

Der Abbau erfolgt in zehn Einzelschritten. Dabei entstehen aus **einem Glucosemolekül zwei Moleküle Pyruvat**. Neben dem für das Freiwerden von Energie wichtigen Adenosintriphosphat (ATP) werden auch **zwei Moleküle NADH⁴** erzeugt.“

Abb. 2: Übersicht der zwei Abbauewege von Zucker über Brenztraubensäure. Die NAD⁺-Regeneration kann über die alkoholische Gärung, oder die Atmungskette erfolgen. Der effektivere Abbaueweg ist dabei der aerobe. Von den 38 auf aerobem Weg synthetisierten ATP pro Zuckermolekül stehen nur 36 zur Verfügung, da 2 ATP für den Membrantransport des in der Glykolyse entstandenen NADH verbraucht werden.

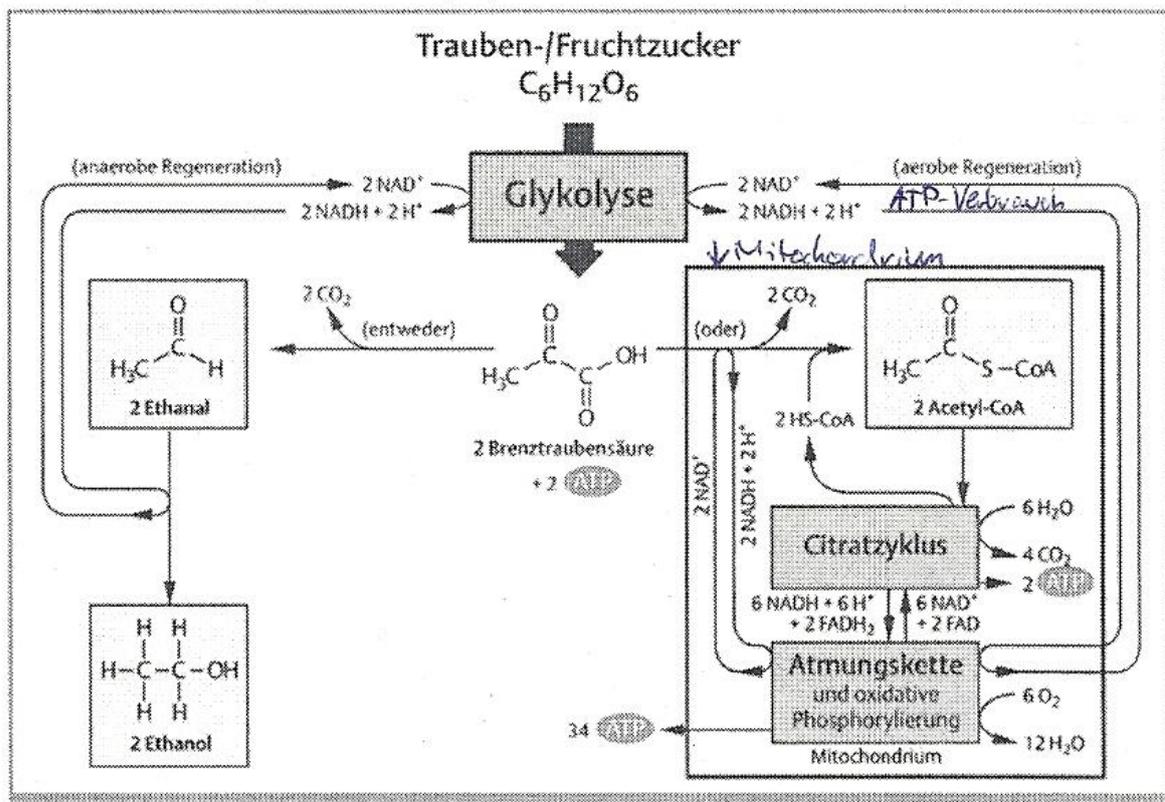


Abbildung 8: Übersicht Glykolyse

³ Wäre eigentlich $NADH \sim H^+$; vereinfacht

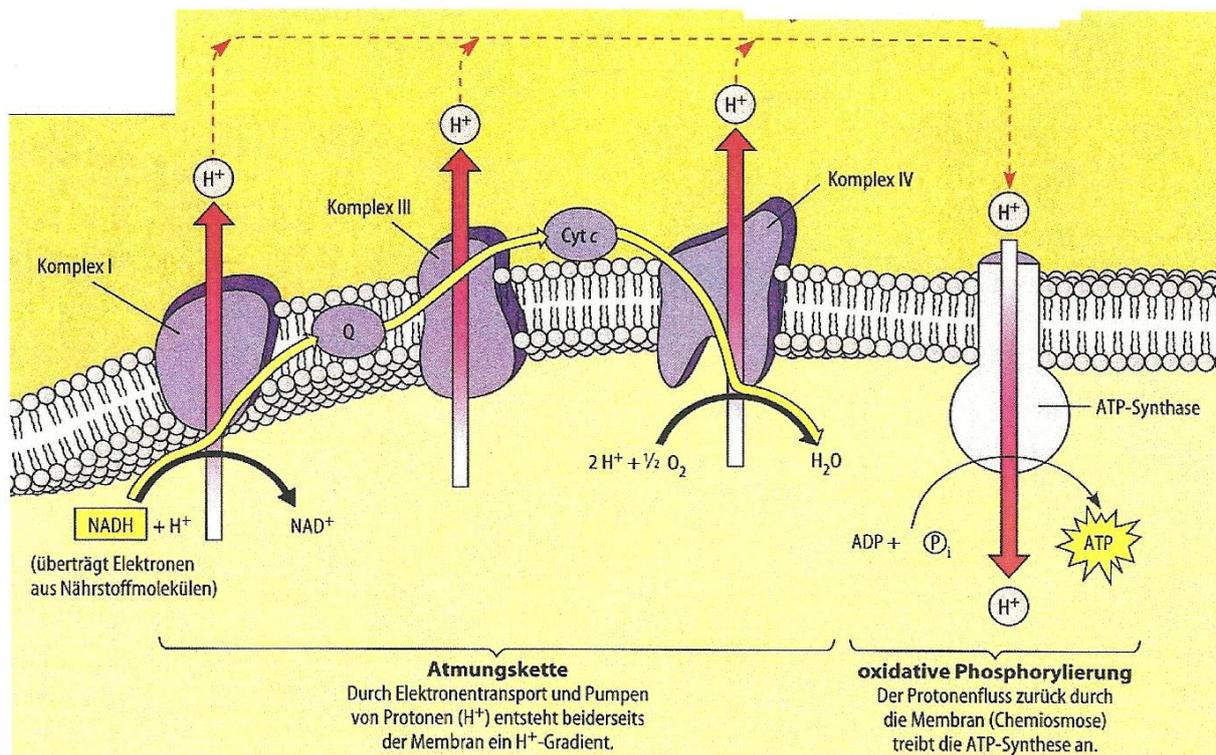
⁴ In der obigen Formel der Einfachheit halber als H_2 geschrieben

Zitronensäurezyklus

Bilanz: $C_2H_4O_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2^5 + \text{Energie (GTP)}$

„Der Zitronensäurezyklus ist ein Kreislauf biochemischer Reaktionen, der eine wichtige Rolle im Stoffwechsel aerober Zellen von Lebewesen spielt und hauptsächlich dem oxidativen Abbau organischer Stoffe zum Zweck der Energiegewinnung und der Bereitstellung von Zwischenprodukten für Biosynthesen dient. Das beim Abbau von Fetten, Zuckern und Aminosäuren als Zwischenprodukt entstehende **Acetyl-CoA** wird darin zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) abgebaut. Dabei wird direkt und indirekt Energie in biochemisch verfügbarer Form (als Adenosintriphosphat **ATP**) zur Verfügung gestellt.“⁶

Atmungskette



„Die Atmungskette ist ein Spezialfall einer Elektronentransportkette und bildet zusammen mit der Chemiosmose den Prozess der oxidativen Phosphorylierung.

Durch $NADH$ und $FADH_2$ angelieferte Elektronen werden in einer Reihe von Redoxvorgängen auf ein Oxidationsmittel übertragen. So wird die exergonische Verbindung von Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff ($\frac{1}{2} O_2$) zu Wasser in Einzelschritte aufgeteilt. Anstelle einer unter Umständen explosionsartigen Wärmeentwicklung wird die freiwerdende Energie dazu genutzt, aus ADP und Phosphat ATP zu synthetisieren (**oxidative Phosphorylierung**). Die an die Wasserstoff- und Elektronenüberträger $NADH$ und $FADH_2$ gebundenen Elektronen und der daran gebundene Wasserstoff entstammen der Oxidation externer Elektronendonatoren, etwa – mittels des Citratzyklus⁷ – dem Abbau von Fettsäuren und der Glykolyse.

⁵ Wäre eigentlich $NADH \sim H^+$; vereinfacht

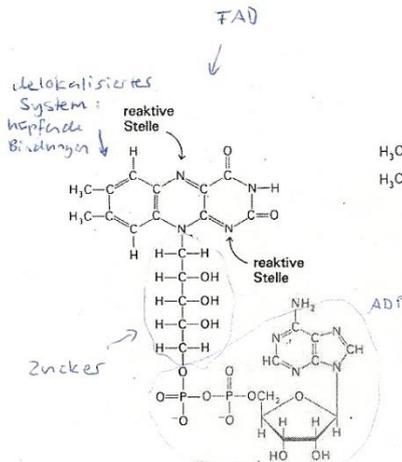
⁶ Wikipedia, gekürzt

⁷ Bzw. Zitronensäurezyklus

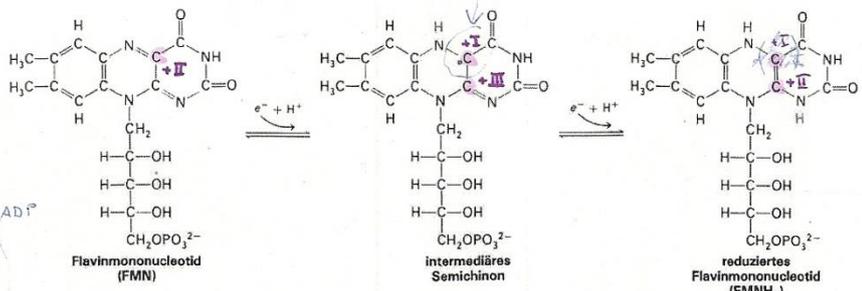
Bei Eukaryoten befindet sich die Atmungskette in der inneren Membran der Mitochondrien.“⁸

Anhang

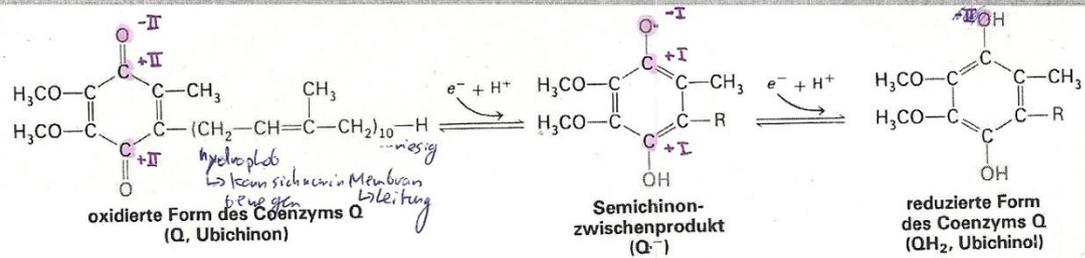
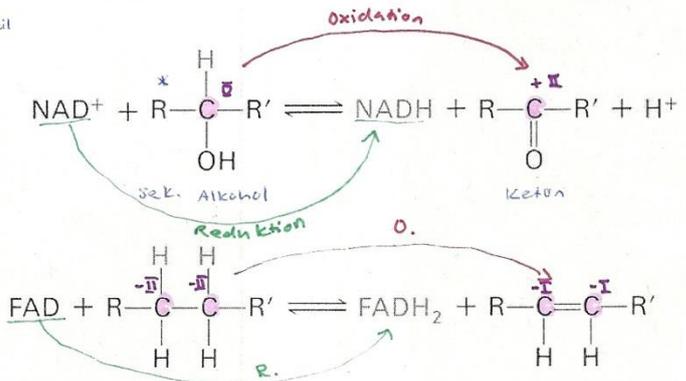
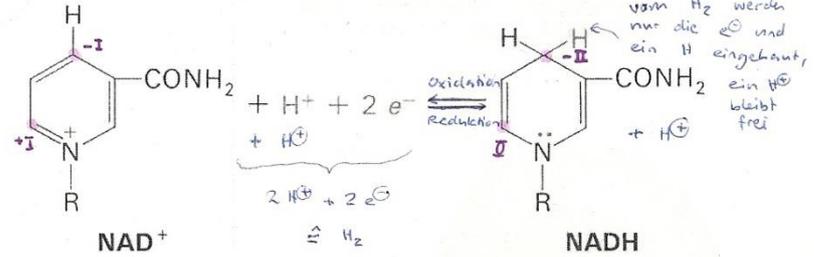
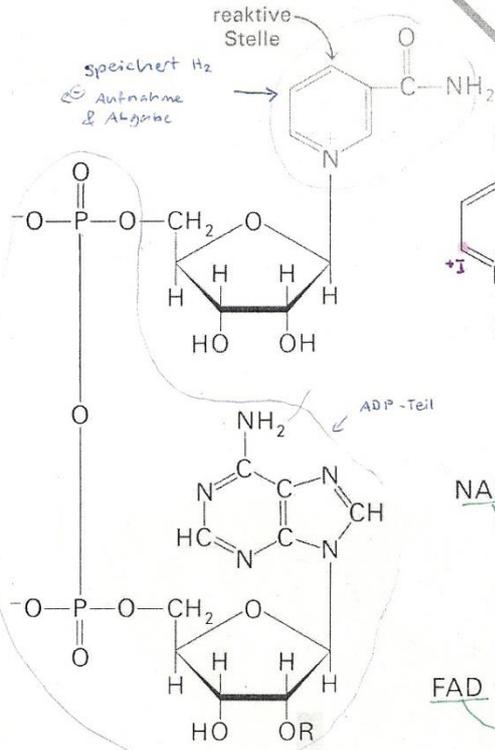
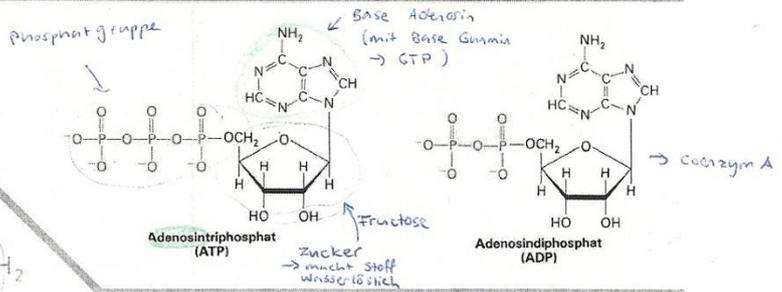
Moleküle



Struktur der oxidierten Form von Flavinadenindinucleotid (FAD). Dieser Elektronen-Carrier besteht aus einem Flavinmononucleotid (FMN, grün) und einer AMP-Einheit (rot).

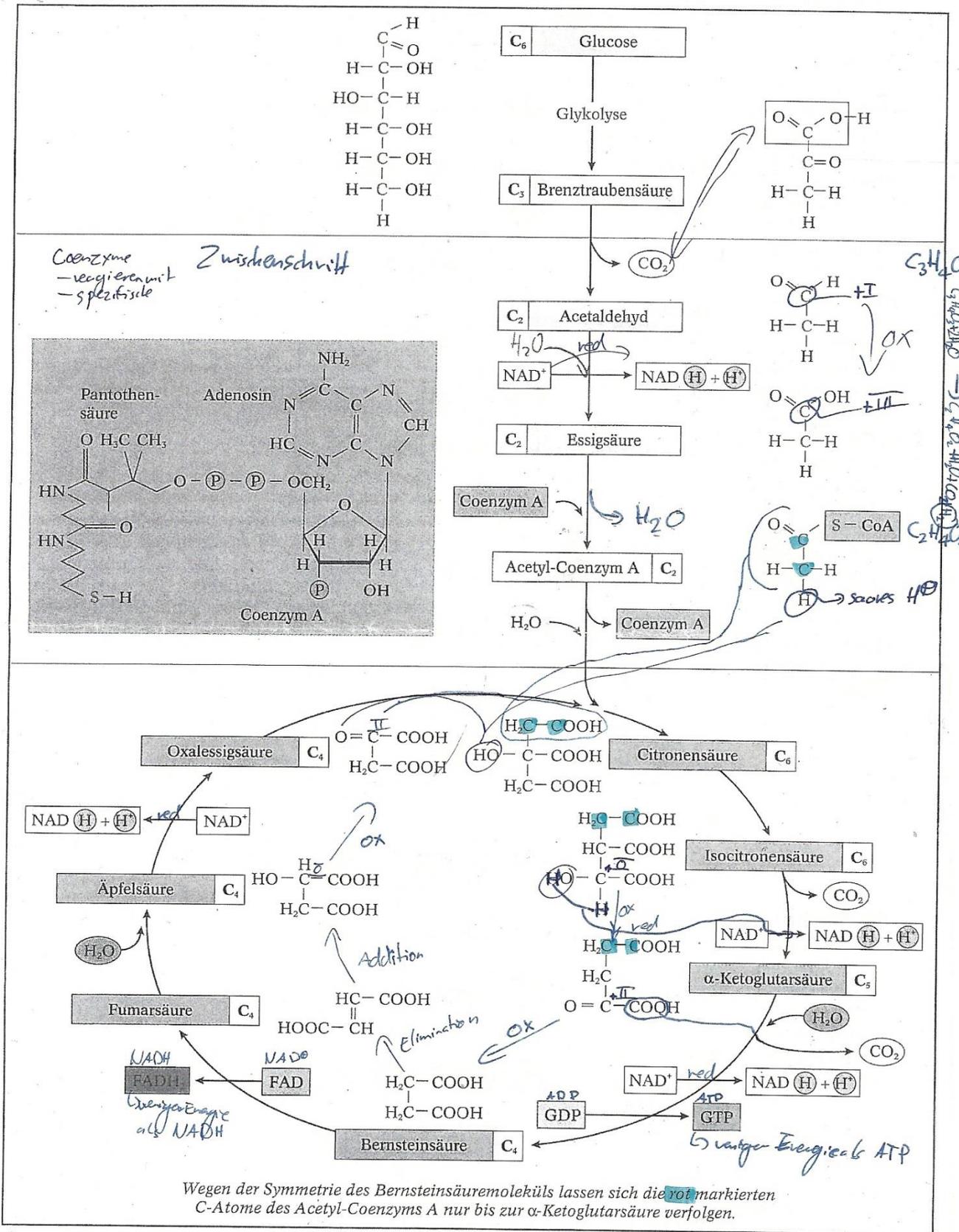


Die Reduktion von Flavinmononucleotid (FMN) zu FMNH₂ verläuft über ein intermediäres Semichinon.

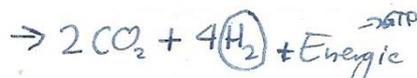
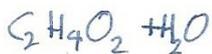


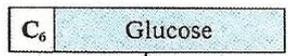
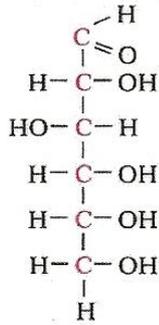
Ubichinon (Q) wird über ein intermediär auftretendes Semichinonanionintermediat (Q⁻) zu Ubichinol (QH₂) reduziert.

* R: organischer Rest
C's, unterschiedlich lang

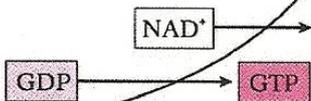
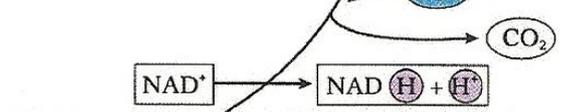
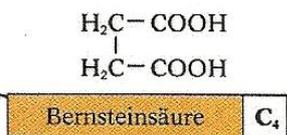
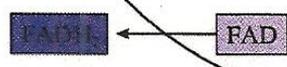
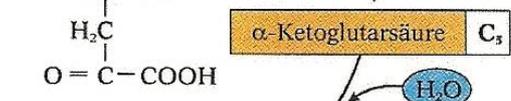
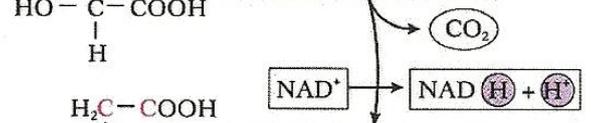
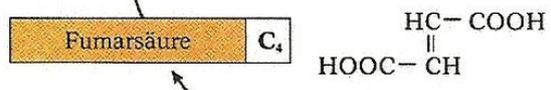
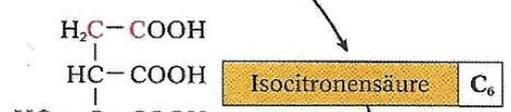
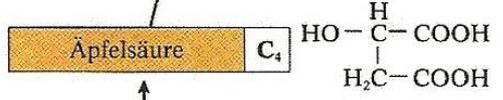
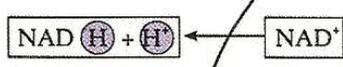
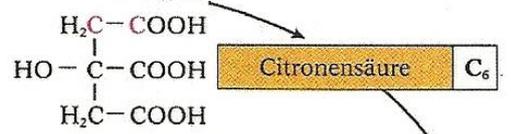
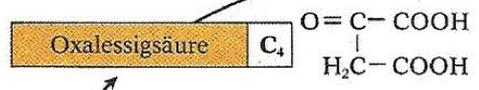
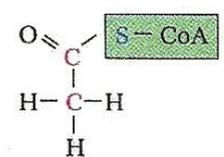
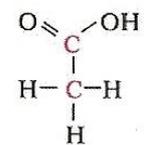
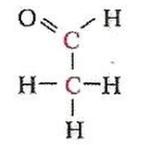
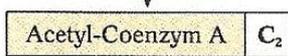
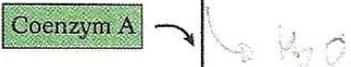
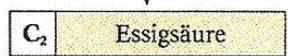
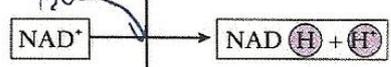
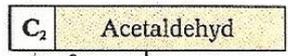
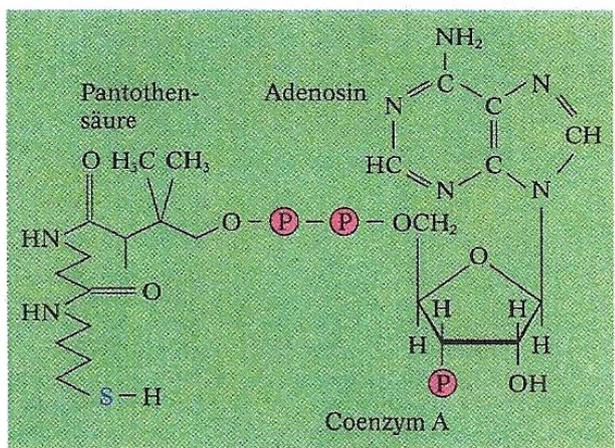
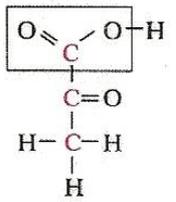
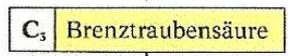


49.1 Zitronensäurezyklus (Schema)





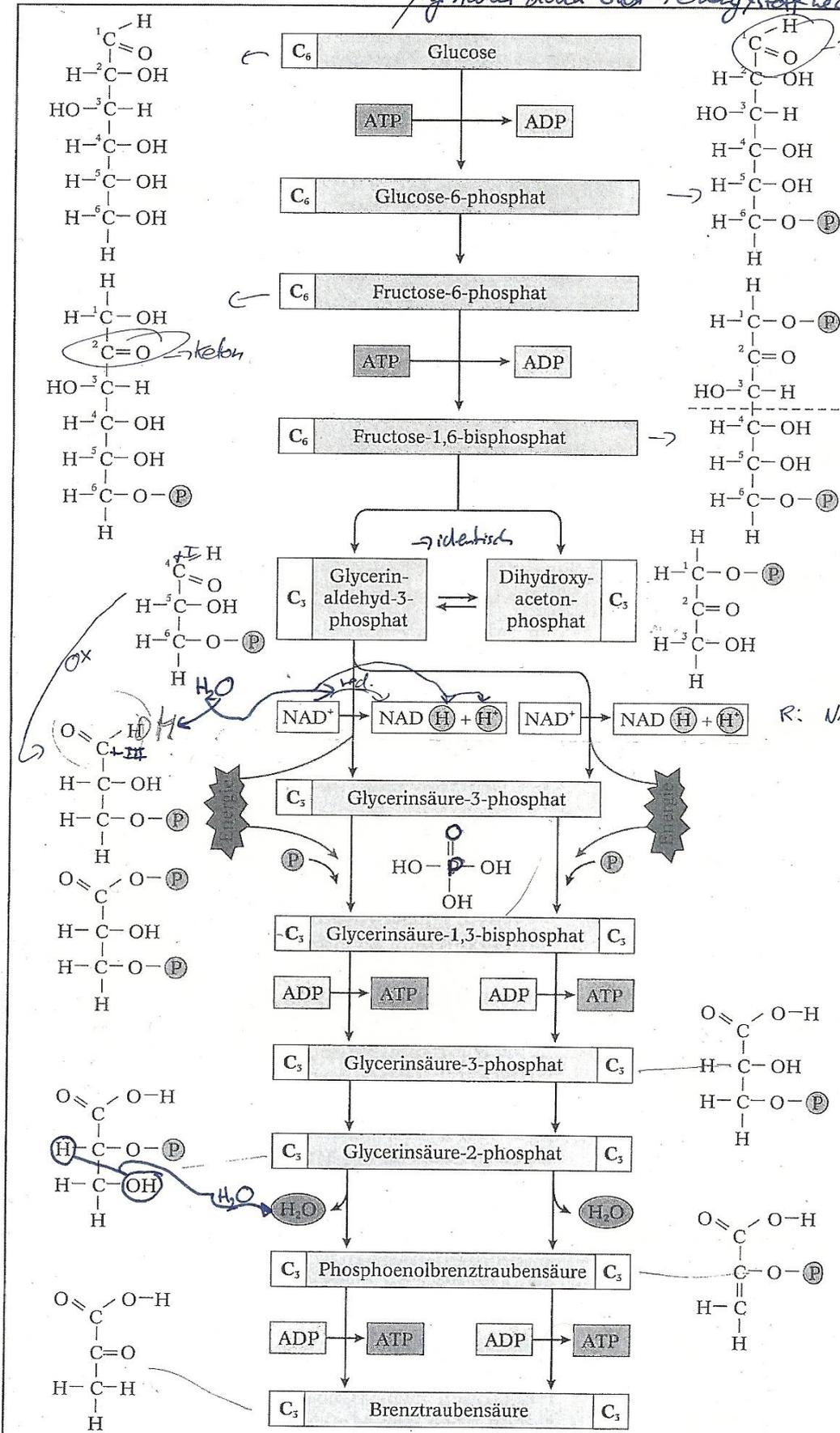
Glykolyse



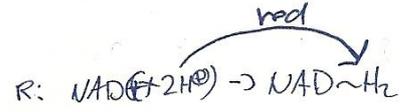
Wegen der Symmetrie des Bernsteinsäuremoleküls lassen sich die rot markierten C-Atome des Acetyl-Coenzym A nur bis zur α-Ketoglutaratsäure verfolgen.

Glykolyse

gesteuert durch Glc → Energiestoffwechsel



Der erste Teil der Glykolyse ist das Sammelbecken für verschiedene C₆-Zucker-Moleküle. Sie werden unter ATP-Verbrauch phosphoryliert und in zwei C₃-Moleküle zerlegt.



Im zweiten Teil der Glykolyse, der für alle Zuckermoleküle den gemeinsamen Endweg darstellt, laufen Redoxreaktionen ab. Die Oxidation des Glycerinaldehyd-3-phosphats zu Glycerinsäure 1,3-bisphosphat ist der wichtigste Schritt der Glykolyse. Hier wird die aus der Oxidation der Aldehydgruppe stammende Energie in einer energiereichen Phosphatverbindung konserviert. Durch Bildung von ATP aus ADP wird diese Energie wieder für den Stoffwechsel verfügbar.

