minærva

CL

7

SKRIPT

Elektrochemie

Erklärskript

Die Aufgaben 321–367 zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript, die Lösungen im Lösungsskript. Verweise auf Aufgaben sind Links.

Chemie – Leistungsfach Kursstufe

Pirmin Gohn

Nutzungshinweis: Dieses Skript darf nur im Rahmen des Unterrichts verwendet werden; insbesondere ist die eigenständige Weitergabe untersagt.

Skriptreihe CL · Chemie-Leistungsfach

CL0 Grundlagen | CL1 Energetik | CL2 Gleichgewicht | CL3 Säure-Base | CL4 Naturstoffe | CL5 Aromaten | CL6 Kunststoffe | CL7 Elektrochemie | CL8 Forschung | CL-K Kompakt

Lernen mit minærva

Dieses Skript ist ein Teil von minærva. Alles gehört zusammen: Jedes Thema führt von der Erklärung zum Üben, zum Ausprobieren und ins große Bild.

minaerva.de

Skripte Verstehen
Der Stoff zum Nachlesen: Erklärungen, Herleitungen, Beispiele und typische Fehler.
minaerva.de

noctua Üben
Fragen zu jedem Abschnitt, mit sofortiger Rückmeldung.
noctua.minaerva.de

fabrica Ausprobieren
Versuche und Anschauungen zum Selbermessen und Anfassen, ohne Konto, auch auf dem iPad.
fabrica.minaerva.de

tela Vernetzen
Das Wissensnetz: worauf ein Thema aufbaut und wohin es führt.
tela.minaerva.de

So greifen die Skripte ineinander

Erklärskripte	Chemie-Leistungsfach: CL0 mit den Grundlagen aus der Mittelstufe und acht Themenskripte CL1–CL8 nach den Themenbereichen des Bildungsplans, mit dem Stoff, aber ohne Aufgaben. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans er gehört.
Aufgabenskript	Ein gemeinsames Aufgabenskript für alle Themen. Die Erklärskripte verweisen darauf; jede Aufgaben-, Abbildungs- und Tabellennummer gibt es in der Reihe nur einmal.
Lösungsskript	Die Lösungen zu allen Aufgaben, mit denselben Nummern.
Kompakt	CL-K: alle Formeln, Reaktionen und wichtigen Abbildungen auf wenigen Seiten, zum schnellen Wiederholen.

Am Ende vieler Abschnitte stehen Links zur passenden Übung, zum Versuch und ins Wissensnetz. In der PDF-Datei lassen sie sich direkt antippen.

Inhaltsverzeichnis

Worum es geht 5
1 Redoxreaktionen und Oxidationszahlen 6
1.1 Vom Sauerstoff zum Elektron 6
1.2 Redoxpaare 6
1.3 Oxidationszahlen 7
1.4 Redoxgleichungen aufstellen 8
2 Die Redoxreihe der Metalle 10
2.1 Metalle in Metallsalzlösungen 10
2.2 Reduktionsvermögen und Oxidationsvermögen 10
2.3 Auch Nichtmetalle bilden eine Redoxreihe 11
3 Redoxtitration: die Iodometrie 12
3.1 Das Prinzip der Redoxtitration 12
3.2 Iod, Iodid und Thiosulfat 12
3.3 Direkte und indirekte Iodometrie 12
4 Galvanische Zellen 15
4.1 Das Daniell-Element 15
4.2 Anode und Kathode, Minuspol und Pluspol 15
4.3 Woher kommt die Spannung? Die elektrochemische Doppelschicht 16
4.4 Zellspannungen messen 17
4.5 Energie aus der galvanischen Zelle 18
5 Standardpotenziale und Spannungsreihe 19
5.1 Die Standard-Wasserstoff-Halbzelle 19
5.2 Die Tabelle der Standardpotenziale 20
5.3 Zellspannungen berechnen 21
5.4 Redoxreaktionen vorhersagen 21
6 Konzentrationsabhängigkeit: die Nernst-Gleichung 23
6.1 Ein Versuch mit Kupferhalbzellen 23
6.2 Die Nernst-Gleichung 23
6.3 Konzentrationszellen 24
6.4 Potenziale, die vom pH-Wert abhängen 25
7 Elektrolyse 27
7.1 Die Elektrolysezelle 27
7.2 Galvanische Zelle und Elektrolysezelle im Vergleich 28
7.3 Die Zersetzungsspannung 28
7.4 Die Überspannung 29
7.5 Was wird abgeschieden? 29
7.6 Die Faraday-Gesetze 30
8 Korrosion und Korrosionsschutz 33
8.1 Korrosion ist eine elektrochemische Reaktion 33
8.2 Säurekorrosion 33
8.3 Sauerstoffkorrosion: das Rosten des Eisens 33
8.4 Kontaktkorrosion und Lokalelemente 34
8.5 Korrosionsschutz 35
9 Batterien und Akkumulatoren 37
9.1 Grundbegriffe 37
9.2 Die Alkali-Mangan-Zelle 37
9.3 Der Bleiakkumulator 37
9.4 Der Lithium-Ionen-Akku 38
9.5 Möglichkeiten und Probleme im Vergleich 39
10 Brennstoffzellen und Nachhaltigkeit 41
10.1 Die Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle 41
10.2 Wirkungsgrad 41

10.3 Woher kommt der Wasserstoff? 42
10.4 Elektrochemische Stromquellen und Nachhaltigkeit 42

Worum es geht

Ein Smartphone-Akku speichert so viel Energie, dass das Gerät einen ganzen Tag läuft, und er lässt sich tausendmal wieder aufladen. Eine Stahlbrücke dagegen verliert jedes Jahr ein wenig Eisen an die Luft, wenn man sie nicht schützt, und am Ende steht eine rotbraune, bröckelnde Schicht. Ein Wasserstoffbus fährt leise durch die Stadt und stößt nur Wasserdampf aus. Im Chemielabor färbt sich eine Lösung schlagartig blauschwarz und verrät damit, wie viel Vitamin C in einem Orangensaft steckt. So verschieden diese Vorgänge aussehen: In allen wandern Elektronen von einem Teilchen zu einem anderen. Es sind **Redoxreaktionen**.

Die Elektrochemie fragt, wie man diese Elektronenübergänge nutzbar macht und wie man sie steuert. Lässt man Oxidation und Reduktion an zwei getrennten Orten ablaufen und verbindet die Orte mit einem Draht, fließt durch den Draht ein elektrischer Strom: Chemische Energie wird zu elektrischer Energie, wie in jeder Batterie. Umgekehrt kann eine Spannungsquelle Reaktionen erzwingen, die von selbst nie ablaufen würden: Aus Kochsalzlösung entstehen Chlor und Natronlauge, aus Aluminiumoxid entsteht Aluminium, und ein leerer Akku wird wieder voll.

Dieses Skript beginnt bei den Grundlagen: Was ist eine Redoxreaktion, wie stellt man Redoxgleichungen mit Oxidationszahlen auf, und wie misst man mit einer Redoxtitration, wie viel eines Stoffes in einer Probe ist? Dann geht es um galvanische Zellen und um die Frage, woher ihre Spannung kommt: Gleichgewichte an den Elektroden, Standardpotenziale und die Nernst-Gleichung erlauben es, Zellspannungen zu berechnen und vorherzusagen, welche Reaktionen von selbst ablaufen. Es folgen die Elektrolyse mit Zersetzungsspannung, Überspannung und den Faraday-Gesetzen, die Korrosion von Metallen und ihr Schutz und schließlich Batterien, Akkumulatoren und Brennstoffzellen, die für die Energiewende eine Schlüsselrolle spielen.

> **Elektrochemie im Lehrplan.** Bildungsplan Chemie (Fassung 2022), Leistungsfach: 3.4.7 (1)–(15). Die Marken unter den Überschriften sagen genau, welcher Abschnitt zu welcher Teilkompetenz gehört.

Lehrplan-Marken. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans Chemie (Baden-Württemberg, Fassung 2022, Leistungsfach, Abschnitt 3.4) der Abschnitt gehört, z. B. `BP 3.4.3 (5)`. In Chemie gibt es 2027 keine Schwerpunktthemen: Schriftlich geprüft wird der ganze Plan (Marke `Abi 2027`), nur Themenbereich 3.4.8 kommt allein in der mündlichen Prüfung dran (Marke `2027 nur mündlich`). Hilfsmittel im Abitur sind die Formelsammlung des IQB und der Taschenrechner. Ihr Anhang enthält ein Periodensystem, Tabellen mit pK_S-Werten, Indikatoren und Standardpotenzialen; Bildungsenthalpien und Standardentropien stehen nicht darin – diese Daten liefert die Aufgabe.

Die Aufgaben zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript der Reihe, die Lösungen im Lösungsskript. Jedes Kapitel endet mit einem Kasten der Fachbegriffe und einem Verweis auf passende Übungen in **noctua**. Die Daten, die du für Rechnungen brauchst, stehen in den Tabellen dieses Skripts; die wichtigste ist die Tabelle der Standardpotenziale in Kapitel 5 (Tabelle 38). Grundlagen zu Gleichgewichten (CL2), zu Säuren und Basen und zur Säure-Base-Titration (CL3) sowie zur freien Enthalpie (CL1) werden an den passenden Stellen kurz wiederholt.

1 Redoxreaktionen und Oxidationszahlen

BP 3.4.7 (1), 3.4.7 (3) Abi 2027

Hält man ein Magnesiumband in die Brennerflamme, verbrennt es mit grellweißem Licht zu einem weißen Pulver, Magnesiumoxid. Taucht man brennendes Magnesium in einen Zylinder mit Chlor, entsteht ebenso heftig ein weißes Pulver, Magnesiumchlorid. Die erste Reaktion ist eine Oxidation im ursprünglichen Sinn des Wortes, eine Reaktion mit Sauerstoff. Die zweite sieht ihr zum Verwechseln ähnlich, enthält aber keinen Sauerstoff. Was haben beide gemeinsam?

1.1 Vom Sauerstoff zum Elektron

Im 18. Jahrhundert erkannte Antoine Lavoisier, dass bei einer Verbrennung Sauerstoff aufgenommen wird. Lange hieß deshalb jede Reaktion mit Sauerstoff Oxidation und der Entzug von Sauerstoff Reduktion (lateinisch *reducere*, zurückführen: Aus dem Erz wird das Metall „zurückgewonnen“). Mit dem Atommodell kam ein tieferes Verständnis. Bei beiden Reaktionen des Magnesiums entsteht ein Ionengitter aus Magnesium-Ionen Mg^{2+} und Oxid- bzw. Chlorid-Ionen:

$$2\ Mg + O_2 \rightarrow 2Mg^{2+}O^{2-} \qquad Mg + Cl_2 \rightarrow Mg^{2+}(Cl^-)_2$$

In beiden Fällen geben die Magnesiumatome je zwei Elektronen ab, und die Sauerstoff- bzw. Chloratome nehmen sie auf. Zerlegt man die Reaktion gedanklich in zwei **Teilgleichungen**, wird das sichtbar:

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \qquad Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$

Definition

- Eine **Oxidation** ist eine Elektronenabgabe, eine **Reduktion** eine Elektronenaufnahme.
- Das Teilchen, das Elektronen abgibt, heißt **Elektronendonator** oder **Reduktionsmittel** es wird selbst oxidiert. Das Teilchen, das Elektronen aufnimmt, heißt **Elektronenakzeptor** oder **Oxidationsmittel** es wird selbst reduziert.
- Oxidation und Reduktion laufen immer gemeinsam ab, denn freie Elektronen gibt es in Lösung praktisch nicht. Eine Reaktion mit Elektronenübergang heißt **Redoxreaktion**.

Dahinter steht ein Muster, das du aus der Säure-Base-Chemie kennst (CL3). Dort überträgt eine Säure als **Protonendonator** ein Proton auf eine Base als **Protonenakzeptor**. In der Redoxchemie überträgt ein Reduktionsmittel als Elektronendonator Elektronen auf ein Oxidationsmittel als Elektronenakzeptor. Beides sind Beispiele für das **Donator-Akzeptor-Prinzip**: Ein Teilchen gibt etwas ab, ein anderes nimmt es auf, und aus jedem Partner entsteht dabei sein „Gegenstück“.

1.2 Redoxpaare

Ein Magnesiumatom, das zwei Elektronen abgegeben hat, ist ein Magnesium-Ion. Umgekehrt kann ein Magnesium-Ion zwei Elektronen aufnehmen und wieder zum Atom werden, etwa bei der Elektrolyse einer Magnesiumchlorid-Schmelze. Atom und Ion gehören zusammen wie eine Säure und ihre konjugierte Base.

Definition

Ein **Redoxpaar** (konjugiertes Redoxpaar) besteht aus einer reduzierten Form (Red) und einer oxidierten Form (Ox), die durch Abgabe oder Aufnahme von z Elektronen ineinander übergehen:

$$Red \rightleftharpoons Ox + ze^-$$

Man schreibt kurz Ox/Red, zum Beispiel Mg^{2+}/Mg, Cl_2/Cl^- oder Fe^{3+}/Fe^{2+}. Bei einer Redoxreaktion reagieren immer zwei Redoxpaare miteinander:

$$Red_1 + Ox_2 \rightarrow Ox_1 + Red_2$$

Die Schreibweise $Red \rightleftharpoons Ox + ze^-$ mit dem Gleichgewichtspfeil ist dieselbe wie in der Formelsammlung des IQB. Sie macht deutlich, dass die Elektronenübertragung im Prinzip in beide Richtungen ablaufen kann. In welche Richtung eine Redoxreaktion tatsächlich läuft, hängt davon ab, welcher Partner die Elektronen „stärker anzieht“. Das lässt sich messen (Kapitel 4 und 5).

Beispiel 1

Kupfer in Silbernitratlösung. Stellt man einen Kupferdraht in eine farblose Silbernitratlösung, überzieht er sich mit glitzernden Silberkristallen, und die Lösung färbt sich langsam blau (hydratisierte Kupfer-Ionen).

$$\begin{aligned} \text{Oxidation:} \quad & \mathrm{Cu} \rightarrow \mathrm{Cu^{2+}} + 2\mathrm{e^-} \\ \text{Reduktion:} \quad & \mathrm{Ag^+} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Ag} \quad \mid \cdot 2 \\ \text{Redoxreaktion:} \quad & \mathrm{Cu} + 2\mathrm{Ag^+} \rightarrow \mathrm{Cu^{2+}} + 2\ \mathrm{Ag} \end{aligned}$$

Die beiden Redoxpaare sind $\mathrm{Cu^{2+}/Cu}$ und $\mathrm{Ag^+/Ag}$. Kupfer ist das Reduktionsmittel, das Silber-Ion das Oxidationsmittel. Die Nitrat-Ionen nehmen nicht teil; sie sind **Zuschauer-Ionen** und erscheinen in der Ionengleichung nicht. Weil ein Kupferatom zwei Elektronen abgibt, ein Silber-Ion aber nur eines aufnimmt, muss die Reduktion doppelt ablaufen: Die Zahl der abgegebenen und der aufgenommenen Elektronen ist immer gleich.

1.3 Oxidationszahlen

Bei Ionenverbindungen sieht man direkt, wer Elektronen abgegeben hat. Doch was geschieht, wenn Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser reagiert? Im Wassermolekül gibt es keine Ionen, die Elektronen werden nur geteilt. Trotzdem zieht das elektronegativere Sauerstoffatom die bindenden Elektronenpaare stärker zu sich als die Wasserstoffatome. Um auch solche Reaktionen als Redoxreaktionen zu erkennen, tut man so, als wären alle Bindungen Ionenbindungen.

Definition

Die **Oxidationszahl** eines Atoms ist die Ladung, die es hätte, wenn man alle bindenden Elektronenpaare vollständig dem jeweils elektronegativeren Bindungspartner zuordnet. Bindungen zwischen gleichen Atomen werden gerecht geteilt. Man schreibt Oxidationszahlen als römische Ziffern mit Vorzeichen über das Elementsymbol; die Null schreibt man als arabische 0. Beispiele:

$$\mathrm{\overset{-II}{H_2O}} \qquad \mathrm{K\overset{+VII}{Mn}O_4} \qquad \mathrm{\overset{0}{Cl_2}}$$

Für die meisten Verbindungen muss man keine Lewis-Formel zeichnen, sondern kommt mit wenigen Regeln aus. Sie gelten der Reihe nach; eine weiter oben stehende Regel hat Vorrang.

Merksatz

Regeln für Oxidationszahlen

a) Atome in Elementen haben die Oxidationszahl 0 (Na, $\mathrm{O_2}$, $\mathrm{Cl_2}$, $\mathrm{S_8}$).
b) Bei einatomigen Ionen ist die Oxidationszahl gleich der Ionenladung ($\mathrm{Fe^{3+}}$: +III, $\mathrm{Cl^-}$: –I).
c) Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome ist bei Molekülen 0, bei Ionen gleich der Ionenladung.
d) Fluor hat in Verbindungen immer –I.
e) Metalle haben in Verbindungen positive Oxidationszahlen: Alkalimetalle +I, Erdalkalimetalle +II, Aluminium +III.
f) Wasserstoff hat in Verbindungen meist +I, in Metallhydriden wie NaH aber –I.
g) Sauerstoff hat in Verbindungen meist –II, in Peroxiden wie $\mathrm{H_2O_2}$ aber –I.

Beispiel 2

Oxidationszahlen bestimmen.

- **Kaliumpermanganat** $\mathrm{KMnO_4}$: K hat +I, die vier O haben zusammen $4 \cdot (-2) = -8$. Damit die Summe 0 ist, muss Mn die Oxidationszahl +VII haben: $1 + x - 8 = 0$, also $x = 7$.
- **Dichromat-Ion** $\mathrm{Cr_2O_7^{2-}}$: $2x + 7 \cdot (-2) = -2$, also $x = +6$; Chrom hat +VI.
- **Thiosulfat-Ion** $\mathrm{S_2O_3^{2-}}$: $2x + 3 \cdot (-2) = -2$, also $x = +2$. Das ist ein **Mittelwert**: In Wirklichkeit sind die beiden Schwefelatome verschieden gebunden (ein zentrales S mit drei O und ein äußeres S), ihre Oxidationszahlen nach der Lewis-Formel sind +V (zentrales S) und –I (äußeres S), wenn man die S–S-Bindung gerecht teilt. Für das Aufstellen von Redoxgleichungen genügt der Mittelwert.
- **Wasserstoffperoxid** $\mathrm{H_2O_2}$: H +I, O –I (Peroxid, letzte Regel).
- **Ammonium-Ion** $\mathrm{NH_4^+}$: $x + 4 \cdot 1 = 1$, also N –III.

In organischen Molekülen hat Kohlenstoff oft verschiedene Oxidationszahlen in einem Molekül. Dann zeichnet man die Lewis-Formel und ordnet jedes bindende Elektronenpaar dem elektronegativeren Partner zu (O > C > H; C–C wird geteilt). Im Ethanol $\mathrm{CH_3CH_2OH}$ hat das Methyl-C die Oxidationszahl –III (drei H geben je ein Elektron ab), das C der $\mathrm{CH_2OH}$-Gruppe –I (zwei H geben Elektronen, das O nimmt eines). In der Essigsäure $\mathrm{CH_3COOH}$ hat das Carboxy-C

dagegen +III. Wird Ethanol über Ethanal zu Essigsäure oxidiert, steigt die Oxidationszahl des funktionellen C-Atoms von –I über +I auf +III. So erkennt man auch in der organischen Chemie Oxidationen (vgl. CL0).

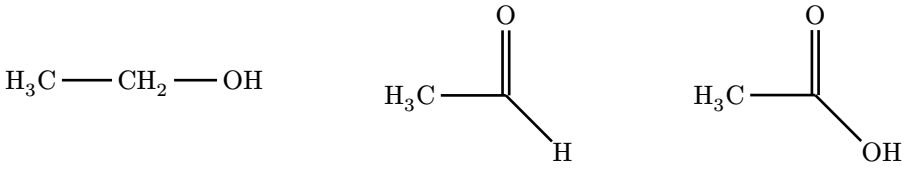


Abbildung 161: Oxidation von Ethanol über Ethanal zu Essigsäure. Die Oxidationszahl des C-Atoms der funktionellen Gruppe steigt von –I über +I auf +III, die des Methyl-C bleibt –III.

Typischer Fehler

Falsch: Die Oxidationszahl ist die Ladung des Atoms im Molekül.

Richtig: Die Oxidationszahl ist eine formale Rechengröße. Im Wassermolekül trägt das O-Atom eine negative Partialladung von deutlich weniger als zwei Elementarladungen, seine Oxidationszahl ist trotzdem –II.

Oxidationszahlen schreibt man deshalb mit römischen Ziffern über das Symbol und nicht wie Ladungen rechts oben.

Mit Oxidationszahlen kann man nun allgemein formulieren:

Merksatz

Eine **Oxidation** ist eine Erhöhung, eine **Reduktion** eine Erniedrigung der Oxidationszahl. Eine Reaktion ist genau dann eine Redoxreaktion, wenn sich bei mindestens einem Element die Oxidationszahl ändert.

So erkennt man schnell, dass die Neutralisation $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ oder die Fällung $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ keine Redoxreaktionen sind, die Knallgasreaktion $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ aber schon (H: 0 ⟶ +I, O: 0 ⟶ –II).

1.4 Redoxgleichungen aufstellen

Bei komplizierteren Redoxreaktionen in wässriger Lösung nehmen oft Oxonium-Ionen, Hydroxid-Ionen und Wassermoleküle teil. Dann hilft ein festes Verfahren.

Merksatz

Redoxgleichungen in sieben Schritten

a) Edukte und Produkte der Redoxpaare notieren.
b) Oxidationszahlen bestimmen; daraus folgt, was oxidiert und was reduziert wird.
c) Teilgleichungen aufstellen und die Zahl der Elektronen aus der Änderung der Oxidationszahl ergänzen.
d) Ladungen ausgleichen: in saurer Lösung mit H_3O^+, in alkalischer Lösung mit OH^-.
e) Stoffbilanz mit H_2O ausgleichen (Kontrolle: Sauerstoffatome zählen).
f) Die Teilgleichungen so erweitern, dass gleich viele Elektronen abgegeben wie aufgenommen werden (kleinstes gemeinsames Vielfaches).
g) Addieren, gleiche Teilchen auf beiden Seiten kürzen, Atome und Ladungen kontrollieren.

Beispiel 3

Permanganat oxidiert Eisen(II)-Ionen in saurer Lösung. Gibt man violette Kaliumpermanganatlösung zu einer angesäuerten Eisen(II)-sulfat-Lösung, verschwindet die Farbe; es entstehen fast farblose Mn^{2+}-Ionen und gelbliche Fe^{3+}-Ionen.

a) $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ und $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$
b) Mn: +VII ⟶ +II (Reduktion, 5 Elektronen), Fe: +II ⟶ +III (Oxidation, 1 Elektron)
c) $MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$ $\qquad Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$
d) Links stehen 6 negative Ladungen, rechts 2 positive. Mit 8 H_3O^+ links wird die Ladung beidseits +2: $MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$
e) Links stehen $4 + 8 = 12$ Sauerstoffatome, rechts keines: $MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 12H_2O$
f) Die Oxidation läuft fünfmal ab: $5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e^-$
g) $$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 12H_2O$$

Kontrolle: Ladung links $-1 + 10 + 8 = 17$, rechts $2 + 15 = 17$. H: 24 = 24, O: 12 = 12.

Beispiel 4

Permanganat in alkalischer Lösung. In alkalischer Lösung wird Permanganat nur bis zum braunen Braunstein MnO_2 (Mn: +IV) reduziert. Es soll Sulfit-Ionen SO_3^{2-} (S: +IV) zu Sulfat-Ionen SO_4^{2-} (S: +VI) oxidieren.

$$\begin{aligned}
\text{Reduktion:} \quad & MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^- \quad | \cdot 2 \\
\text{Oxidation:} \quad & SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \quad | \cdot 3 \\
\text{gesamt:} \quad & 2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-
\end{aligned}$$

Beim Addieren stehen $4H_2O$ links und $3H_2O$ rechts sowie $6OH^-$ links und $8OH^-$ rechts; nach dem Kürzen bleiben $1H_2O$ links und $2OH^-$ rechts. Ladung: links $-2-6=-8$, rechts $-6-2=-8$.

Zwei Sonderfälle haben eigene Namen. Bei einer **Disproportionierung** wird ein Element zugleich oxidiert und reduziert, zum Beispiel wenn Chlor mit Natronlauge zu Chlorid und Hypochlorit reagiert (Herstellung von Bleichlauge):

$$\overset{0}{Cl_2} + 2OH^- \rightarrow \overset{-I}{Cl^-} + \overset{+I}{ClO^-} + H_2O$$

Bei einer **Komproportionierung** reagieren zwei Verbindungen desselben Elements mit verschiedenen Oxidationszahlen zu einer mittleren, zum Beispiel Schwefel mit den Oxidationszahlen –II (in H_2S) und +IV (in SO_2) zu elementarem Schwefel beim Claus-Verfahren in Raffinerien:

$$2H_2\overset{-II}{S} + \overset{+IV}{S}O_2 \rightarrow 3\overset{0}{S} + 2H_2O$$

Typischer Fehler

Falsch: $MnO_4^- + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4O^{2-}$

Richtig: In wässriger Lösung gibt es keine freien Oxid-Ionen. Der Sauerstoff wird mit Oxonium-Ionen zu Wasser (sauer) oder mit Wasser zu Hydroxid-Ionen (alkalisch).

Auch freie Elektronen dürfen in der Gesamtgleichung nicht mehr stehen. Stehen sie noch da, sind die Teilgleichungen nicht richtig erweitert.

Fachbegriffe

Oxidation, Reduktion: Elektronenabgabe bzw. Elektronenaufnahme; Erhöhung bzw. Erniedrigung der Oxidationszahl.
Oxidationsmittel, Reduktionsmittel: Elektronenakzeptor bzw. Elektronendonator; das Oxidationsmittel wird selbst reduziert.
Redoxpaar: reduzierte und oxidierte Form, die durch z Elektronen ineinander übergehen: $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + ze^-$.
Donator-Akzeptor-Prinzip: gemeinsames Muster von Säure-Base-Reaktionen (Protonen) und Redoxreaktionen (Elektronen).
Oxidationszahl: formale Ladung eines Atoms, wenn alle Bindungen als Ionenbindungen gedacht werden.
Disproportionierung, Komproportionierung: ein Element wird zugleich oxidiert und reduziert bzw. zwei Oxidationsstufen gleichen sich an.

Üben: **noctua** ↗

2 Die Redoxreihe der Metalle

BP 3.4.7 (2) Abi 2027

Schon im Altertum wussten Bergleute, dass Eisen in kupferhaltigem Grubenwasser einen Kupferüberzug bekommt. Man hielt das für eine Verwandlung von Eisen in Kupfer. Heute weiß man: Das Eisen wird oxidiert, die Kupfer-Ionen werden reduziert. Warum läuft die Reaktion aber nur in diese Richtung? Ein Kupferblech in Eisensalzlösung bleibt blank.

2.1 Metalle in Metallsalzlösungen

Versuch: Metalle in Metallsalzlösungen

Durchführung: In einer Tüpfelplatte oder in Reagenzgläsern werden blank geschmirgelte Bleche bzw. Drahtstücke aus Zink, Eisen, Kupfer und Silber in Lösungen von Zinksulfat, Eisen(II)-sulfat, Kupfer(II)-sulfat und Silbernitrat ($c = 0{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) gestellt, jedes Metall in jede Lösung außer der eigenen. Nach einigen Minuten werden die Metalloberflächen betrachtet.

Beobachtung: Siehe Tabelle 36. Wo eine Reaktion abläuft, überzieht sich das Metall mit einem dunklen bis farbigen Belag (Eisen schwarzgrau, Kupfer rotbraun, Silber grauschwarz bis glitzernd), und oft ändert sich die Farbe der Lösung (die blaue Kupfersulfatlösung wird heller).

Deutung: Ein Metall reagiert mit den Ionen eines anderen Metalls, wenn es leichter Elektronen abgibt als das andere Metall. Dann scheidet sich das edlere Metall ab, das unedlere geht als Ion in Lösung.

Sicherheit: Schutzbrille. Silbernitratlösung ist ätzend und umweltgefährlich, Kupfer- und Zinksulfat sind gesundheitsschädlich bzw. umweltgefährlich (Piktogramme GHS05, GHS07, GHS09); Reste in den Schwermetallabfall.

Metall	$Zn^{2+}(aq)$	$Fe^{2+}(aq)$	$Cu^{2+}(aq)$	$Ag^{+}(aq)$
Zink	–	Belag (Fe)	Belag (Cu)	Belag (Ag)
Eisen	keine Reaktion	–	Belag (Cu)	Belag (Ag)
Kupfer	keine Reaktion	keine Reaktion	–	Belag (Ag)
Silber	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion	–

Tabelle 36: Ergebnisse des Versuchs: Welches Metall reagiert mit welcher Metallsalzlösung?

Zink reagiert mit drei Lösungen, Eisen mit zwei, Kupfer mit einer, Silber mit keiner. Die Reaktion von Zink mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung zeigt Abbildung 162 auf der Teilchenebene:

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Ein Zinkatom an der Oberfläche gibt zwei Elektronen an ein Kupfer-Ion ab, das aus der Lösung an die Oberfläche gelangt ist. Das Zink-Ion verlässt das Metallgitter und wird hydratisiert, das Kupferatom bleibt als Teil des Belags auf dem Blech. Die Sulfat-Ionen sind Zuschauer.

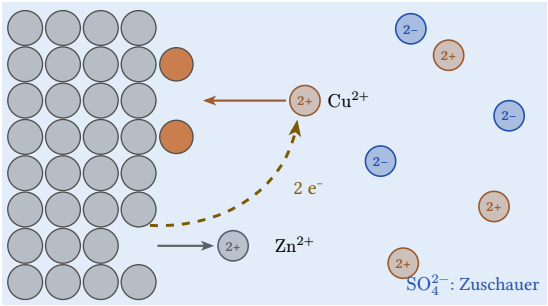


Abbildung 162: Zink in Kupfer(II)-sulfat-Lösung, Teilchenebene (schematisch). Zinkatome geben Elektronen an Kupfer-Ionen ab; Kupfer scheidet sich ab, Zink-Ionen gehen in Lösung.

2.2 Reduktionsvermögen und Oxidationsvermögen

Ordnet man die Metalle nach der Zahl der Lösungen, mit denen sie reagieren, ergibt sich die **Redoxreihe der Metalle**:

$$Zn > Fe > Cu > Ag$$

Links steht das stärkste **Reduktionsmittel**: Zink gibt am leichtesten Elektronen ab. Man nennt Metalle, die leicht Elektronen abgeben, **unedel**, solche, die nur schwer Elektronen abgeben, **edel**. Für die Ionen gilt die umgekehrte Reihenfolge. Das Silber-Ion ist das stärkste **Oxidationsmittel**, es nimmt am leichtesten Elektronen auf; das Zink-Ion hält am schwächsten fest an Elektronen und ist das schwächste Oxidationsmittel:

$$Ag^+ \quad > \quad Cu^{2+} \quad > \quad Fe^{2+} \quad > \quad Zn^{2+}$$

Merksatz

Je stärker das Reduktionsmittel eines Redoxpaares, desto schwächer ist sein konjugiertes Oxidationsmittel, und umgekehrt. Ein Metall reduziert die Ionen aller Metalle, die in der Redoxreihe rechts von ihm (edler) stehen. Ein unedles Metall und die Ionen eines edleren Metalls reagieren miteinander; ein edles Metall und die Ionen eines unedleren Metalls reagieren nicht.

Der Vergleich mit Säuren und Basen hilft wieder: Eine starke Säure hat eine schwache konjugierte Base, eine starke Base eine schwache konjugierte Säure. Bei der Protolyse konkurrieren zwei Basen um das Proton, bei der Redoxreaktion konkurrieren zwei Oxidationsmittel um die Elektronen. Das stärkere gewinnt.

Die Reihe lässt sich mit weiteren Versuchen verlängern. Magnesium und Aluminium stehen noch links von Zink, Gold und Platin rechts von Silber. Auch der Wasserstoff passt hinein: Zink, Eisen und Magnesium reagieren mit Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung, Kupfer und Silber nicht:

$$Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

Also steht das Redoxpaar H_3O^+/H_2 zwischen Eisen und Kupfer. Edle Metalle sind demnach solche, die sich in nichtoxidierenden Säuren nicht lösen.

2.3 Auch Nichtmetalle bilden eine Redoxreihe

Das Prinzip gilt nicht nur für Metalle. Leitet man Chlor in eine Kaliumbromidlösung, färbt sie sich gelbbraun, denn es entsteht Brom. Bromwasser färbt eine Kaliumiodidlösung braun, denn es entsteht Iod; mit Stärke wird die Lösung blauschwarz. Iod reagiert dagegen weder mit Bromid noch mit Chlorid.

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2 \qquad Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$$

Für die Halogene als Oxidationsmittel gilt also $Cl_2 > Br_2 > I_2$, für die Halogenid-Ionen als Reduktionsmittel umgekehrt $I^- > Br^- > Cl^-$. Das passt zur Elektronegativität: Je kleiner das Atom, desto stärker zieht es Elektronen an.

Die Redoxreihe hat eine Grenze: Sie sagt nur, **ob** eine Reaktion abläuft, nicht **wie stark** der Antrieb ist. Ob Zink oder Eisen gegenüber Kupfer der „größere Unterschied“ ist, kann man an Belägen nicht ablesen. Dafür braucht man eine Messgröße, die Spannung einer galvanischen Zelle (Kapitel 4).

Typischer Fehler

Falsch: Kupfer ist ein edles Metall und kann deshalb gar nicht oxidiert werden.

Richtig: „Edel“ ist relativ. Kupfer wird von Silber-Ionen, von Eisen(III)-Ionen oder von Salpetersäure oxidiert, nur nicht von den Oxonium-Ionen nichtoxidierender Säuren.

Auf Kupferdächern bildet sich an der Luft mit Sauerstoff, Wasser und Kohlenstoffdioxid langsam die grüne Patina.

Fachbegriffe

Redoxreihe der Metalle: Anordnung der Metalle nach ihrem Reduktionsvermögen, ermittelt aus Reaktionen von Metallen mit Metallsalzlösungen.

unedel, edel: Metall gibt leicht bzw. schwer Elektronen ab; unedle Metalle lösen sich in nichtoxidierenden Säuren unter Wasserstoffentwicklung.

Reduktionsvermögen, Oxidationsvermögen: Fähigkeit eines Teilchens, Elektronen abzugeben bzw. aufzunehmen.

Zuschauer-Ion: Ion, das an der Reaktion nicht teilnimmt und in der Ionengleichung weggelassen wird.

Üben: **noctua** ↗

3 Redoxtitration: die Iodometrie

BP 3.4.7 (4) Abi 2027

Auf einer Packung Orangensaft steht, 100 mL enthielten 30 mg Vitamin C. Stimmt das, und wie viel ist nach einer Woche im offenen Kühlschrank noch übrig? Vitamin C (Ascorbinsäure) ist ein gutes Reduktionsmittel; an der Luft wird es langsam oxidiert. Diese Eigenschaft nutzt man, um seine Menge zu bestimmen.

3.1 Das Prinzip der Redoxtitration

Bei einer Säure-Base-Titration (CL3) gibt man zu einer Probe so lange eine Maßlösung bekannter Konzentration, bis die Stoffmengen von Säure und Base im Verhältnis der Reaktionsgleichung stehen (Äquivalenzpunkt). Ein Indikator zeigt diesen Punkt an. Eine **Redoxtitration** funktioniert genauso, nur ist die Reaktion zwischen Probe und Maßlösung eine Redoxreaktion. Damit eine Redoxreaktion für eine Titration taugt, muss sie

- schnell und vollständig ablaufen,
- eine eindeutige Reaktionsgleichung haben (keine Nebenreaktionen),
- einen gut erkennbaren Endpunkt haben, durch einen Farbumschlag oder durch eine Messgröße wie die Spannung einer Elektrode.

Ein Beispiel ist die **Manganometrie** mit Kaliumpermanganatlösung (Kapitel 1): Die violette Lösung entfärbt sich, solange noch Eisen(II)-Ionen da sind; der erste bleibende Rosaton zeigt das Ende an. Permanganat ist sein eigener Indikator. Im Bildungsplan steht ein anderes, besonders vielseitiges Verfahren: die Iodometrie.

3.2 Iod, Iodid und Thiosulfat

Die **Iodometrie** nutzt das Redoxpaar Iod/Iodid:

$$2\mathrm{I}^- \rightleftharpoons \mathrm{I}_2 + 2\mathrm{e}^- \qquad E^\circ = +0{,}54\ \mathrm{V}$$

Iod ist ein mittelstarkes Oxidationsmittel, Iodid ein mittelstarkes Reduktionsmittel. Iod oxidiert also starke Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Sulfit oder Thiosulfat; Iodid wird umgekehrt von starken Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, Chlor, Hypochlorit, Kupfer(II)- oder Eisen(III)-Ionen zu Iod oxidiert. Iod ist in Wasser kaum löslich; in Iodidlösung löst es sich gut als braunes Triiodid-Ion I_3^-. Vereinfachend schreibt man meist I_2.

Als Maßlösung dient fast immer **Natriumthiosulfat** $\mathrm{Na_2S_2O_3}$. Thiosulfat-Ionen reduzieren Iod schnell und eindeutig zu Iodid und werden dabei zu Tetrathionat-Ionen $\mathrm{S_4O_6^{2-}}$ oxidiert:

$$\mathrm{I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}}$$

Die mittlere Oxidationszahl des Schwefels steigt dabei von +II auf +2,5: Zwei Thiosulfat-Ionen geben zusammen zwei Elektronen ab. **Ein Mol Iod verbraucht zwei Mol Thiosulfat.**

Als Indikator dient **Stärkelösung**. Die Amylose der Stärke (CL4) bildet eine Schraube, in deren Innerem sich Polyiodid-Ketten wie I_5^- einlagern. Dieser **Iod-Stärke-Komplex** ist tiefblau bis blauschwarz, schon bei sehr kleinen Iodkonzentrationen. Man gibt die Stärke erst kurz vor dem Ende zu, wenn die Lösung nur noch hellgelb ist; bei viel Iod würde sich ein Komplex bilden, der das Iod nur langsam wieder freigibt.

3.3 Direkte und indirekte Iodometrie

Merksatz

- **Direkte Iodometrie:** Ein Reduktionsmittel in der Probe wird mit einer Iodlösung bekannter Konzentration titriert. Endpunkt: die erste bleibende Blaufärbung mit Stärke (überschüssiges Iod).
- **Indirekte Iodometrie:** Ein Oxidationsmittel in der Probe reagiert mit überschüssigem Kaliumiodid. Dabei entsteht eine äquivalente Menge Iod, die man mit Thiosulfatlösung titriert. Endpunkt: Die blaue Farbe verschwindet (alles Iod verbraucht).

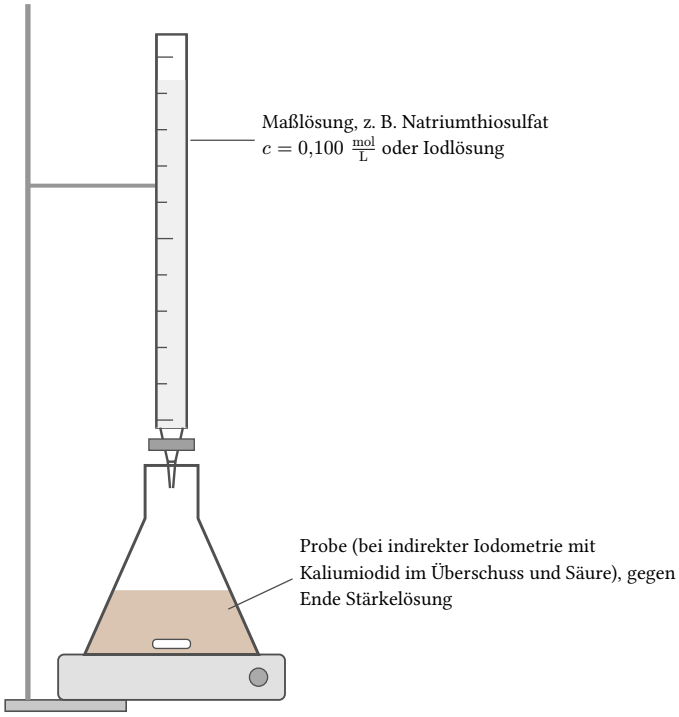


Abbildung 163: Aufbau einer Titration: Bürette mit Maßlösung, Erlenmeyerkolben mit Probe auf einem Magnetrührer.

Bei der direkten Bestimmung von Vitamin C reagiert Ascorbinsäure $\mathrm{C_6H_8O_6}$ mit Iod zu Dehydroascorbinsäure $\mathrm{C_6H_6O_6}$. Dabei gibt die Endiol-Gruppe des Moleküls zwei Elektronen und zwei Protonen ab:

$$\mathrm{C_6H_8O_6 + I_2 + 2H_2O \rightarrow C_6H_6O_6 + 2I^- + 2H_3O^+}$$

Das Stoffmengenverhältnis ist $n(\text{Ascorbinsäure}) : n(\mathrm{I_2}) = 1 : 1$.

Versuch: Vitamin C in Orangensaft (direkte Iodometrie)

Durchführung: 25,0 mL frisch gepresster, filtrierter Orangensaft werden in einen Erlenmeyerkolben pipettiert, mit etwa 50 mL Wasser verdünnt, mit 5 mL verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit 1 mL Stärkelösung versetzt. Aus einer Bürette tropft Iodlösung ($c(\mathrm{I_2}) = 0{,}0100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, in Kaliumiodidlösung) unter Rühren zu, bis die Lösung 30 Sekunden lang blau bleibt.

Beobachtung: Zunächst verschwindet jeder Tropfen Iodlösung sofort. Nach 6,8 mL bleibt eine schwache, aber deutliche Blaufärbung.

Deutung: Solange Ascorbinsäure vorhanden ist, wird das Iod sofort zu Iodid reduziert. Erst wenn alle Ascorbinsäure oxidiert ist, bleibt Iod übrig und bildet mit der Stärke den blauen Komplex. Die Auswertung steht im folgenden Beispiel. Im Saft gibt es weitere Reduktionsmittel, etwa manche Farbstoffe; sie verfälschen das Ergebnis etwas nach oben.

Sicherheit: Schutzbrille; Iodlösung färbt Haut und Kleidung, Schwefelsäure (verdünnt) reizt Haut und Augen (GHS07).

Beispiel 5

Auswertung der Vitamin-C-Bestimmung. Gegeben: $V(\mathrm{I_2}\text{-Lösung}) = 6{,}8\ \text{mL}$, $c(\mathrm{I_2}) = 0{,}0100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $V(\text{Saft}) = 25{,}0\ \text{mL}$, $M(\mathrm{C_6H_8O_6}) = 176{,}1\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

$$n(\mathrm{I_2}) = c \cdot V = 0{,}0100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0{,}0068\ \text{L} = 6{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}$$

$$n(\text{Asc}) = n(\mathrm{I_2}) = 6{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \quad (\text{Verhältnis } 1:1)$$

$$m(\text{Asc}) = n \cdot M = 6{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot 176{,}1\ \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0{,}0120\ \text{g} = 12{,}0\ \text{mg}$$

In 25,0 mL Saft sind 12,0 mg Vitamin C, in 100 mL also $4 \cdot 12{,}0\ \text{mg} = 48\ \text{mg}$. Frischer Orangensaft enthält typischerweise 40 bis 50 mg in 100 mL; das Ergebnis ist plausibel.

Mit der indirekten Iodometrie bestimmt man Oxidationsmittel. Ein Beispiel ist Wasserstoffperoxid, das in Desinfektions- und Bleichmitteln steckt. In saurer Lösung oxidiert es Iodid zu Iod:

$$\mathrm{H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \rightarrow I_2 + 4H_2O}$$

Das gebildete Iod wird mit Thiosulfat titriert. Über beide Gleichungen gilt $n(H_2O_2) = n(I_2) = \frac{1}{2}n(S_2O_3^{2-})$.

Beispiel 6

Wasserstoffperoxid in einer Desinfektionslösung. 10,0 mL der Lösung werden im Messkolben auf 100,0 mL verdünnt. Davon werden 10,0 mL mit verdünnter Schwefelsäure und 1 g Kaliumiodid versetzt. Das entstandene Iod verbraucht 17,6 mL Natriumthiosulfatlösung ($c = 0{,}100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$).

$$n(S_2O_3^{2-}) = 0{,}100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0{,}0176\ \text{L} = 1{,}76 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n(H_2O_2) = \frac{1}{2}n(S_2O_3^{2-}) = 8{,}80 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}$$

Die titrierten 10,0 mL der Verdünnung enthalten so viel H_2O_2 wie 1,00 mL der ursprünglichen Lösung. Also ist

$$c(H_2O_2) = \frac{8{,}80 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}}{0{,}00100\ \text{L}} = 0{,}880\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\ , \quad \beta = c \cdot M = 0{,}880\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 34{,}0\ \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 29{,}9\ \frac{\text{g}}{\text{L}}.$$

Das entspricht etwa einer dreiprozentigen Lösung, wie sie in Apotheken verkauft wird.

Typischer Fehler

Falsch: $n(H_2O_2) = n(S_2O_3^{2-})$, weil ein Molekül Wasserstoffperoxid zu einem Molekül Iod führt.

Richtig: Man muss beide Reaktionen hintereinander betrachten: $1H_2O_2 \rightarrow 1I_2$ und $1I_2 + 2S_2O_3^{2-}$. Also $n(H_2O_2) = \frac{1}{2}n(S_2O_3^{2-})$.

Am sichersten ist eine Kette von Stoffmengenverhältnissen von der Maßlösung bis zur gesuchten Größe.

Die Iodometrie ist im Labor weit verbreitet: Man bestimmt damit den Kupfergehalt von Legierungen (Kupfer(II)-Ionen oxidieren Iodid, Aufgabe im Abiturteil), den Chlorgehalt von Schwimmbadwasser, den Sauerstoffgehalt von Gewässern (Winkler-Methode), den Schwefeldioxidgehalt von Wein oder die Iodzahl von Fetten, die angibt, wie viele Doppelbindungen sie enthalten (CL4).

Fachbegriffe

Redoxtitration: Titration, bei der zwischen Probe und Maßlösung eine Redoxreaktion abläuft; der Äquivalenzpunkt wird durch einen Farbumschlag oder elektrisch angezeigt.

Iodometrie: Redoxtitration mit dem Redoxpaar Iod/Iodid; direkt (Titration mit Iodlösung) oder indirekt (Oxidationsmittel setzt Iod frei, Titration mit Thiosulfat).

Thiosulfat: Maßlösung der Iodometrie; $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$.

Iod-Stärke-Komplex: blauschwarze Einlagerungsverbindung von Polyiodid in die Amyloseschraube; Indikator der Iodometrie.

Üben: **noctua** ↗

4 Galvanische Zellen

BP 3.4.7 (5), 3.4.7 (6), 3.4.7 (7), 3.4.7 (8) Abi 2027

Stellt man ein Zinkblech in Kupfer(II)-sulfat-Lösung, erwärmt sich die Lösung ein wenig. Die Energie, die bei der Redoxreaktion frei wird, geht als Wärme verloren, weil die Elektronen direkt an der Oberfläche vom Zink zum Kupfer-Ion springen. Was wäre, wenn man die Elektronen zwingen könnte, einen Umweg durch einen Draht zu nehmen? Dann flösse ein elektrischer Strom, und man könnte mit der Reaktion eine Lampe oder einen Motor betreiben.

4.1 Das Daniell-Element

Genau das gelang dem englischen Chemiker John Frederic Daniell 1836. Er trennte die beiden Teilreaktionen räumlich in zwei **Halbzellen** (Abbildung 164):

- Ein Zinkblech taucht in eine Zinksulfatlösung. Hier läuft die Oxidation ab: $\mathrm{Zn} \rightarrow \mathrm{Zn^{2+}} + 2\mathrm{e^-}$.
- Ein Kupferblech taucht in eine Kupfer(II)-sulfat-Lösung. Hier läuft die Reduktion ab: $\mathrm{Cu^{2+}} + 2\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Cu}$.
- Ein Draht (äußerer Leiter) verbindet die beiden Metalle. Durch ihn fließen die Elektronen vom Zink zum Kupfer.
- Eine **Salzbrücke** verbindet die beiden Lösungen. Sie ist ein mit Elektrolyt (zum Beispiel Kaliumnitratlösung in Agar-Gel) gefülltes Rohr oder ein getränkter Papierstreifen. Statt einer Salzbrücke kann auch ein **Diaphragma** die Lösungen trennen, eine poröse Wand aus Ton oder Keramik. Beide lassen Ionen durch, verhindern aber, dass sich die Lösungen schnell vermischen.

Die so aufgebaute Anordnung heißt **galvanische Zelle** (nach Luigi Galvani) oder galvanisches Element; die Kombination aus Zink- und Kupferhalbzelle ist das **Daniell-Element**. Ein Spannungsmessgerät zwischen den Metallen zeigt etwa 1,1 V.

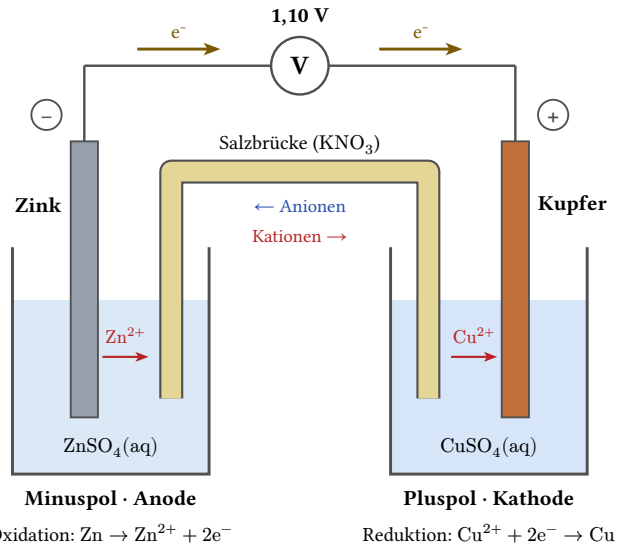


Abbildung 164: Daniell-Element. Elektronen fließen im Draht vom Zink zum Kupfer, Ionen wandern durch die Salzbrücke: Anionen zur Anode, Kationen zur Kathode.

Warum braucht man die Salzbrücke? Ohne sie entstünde in der Zinkhalbzelle sofort ein Überschuss an positiver Ladung (neue $\mathrm{Zn^{2+}}$-Ionen), in der Kupferhalbzelle ein Überschuss an negativer Ladung (übrige $\mathrm{SO_4^{2-}}$-Ionen, deren $\mathrm{Cu^{2+}}$-Partner abgeschieden wurden). Diese Ladungen würden den Elektronenfluss sofort stoppen. Durch die Salzbrücke wandern Nitrat-Ionen in die Zinkhalbzelle und Kalium-Ionen in die Kupferhalbzelle und gleichen die Ladungen aus. Der Stromkreis ist also geschlossen: Im Draht leiten Elektronen, in den Lösungen und in der Salzbrücke leiten Ionen.

4.2 Anode und Kathode, Minuspol und Pluspol

Die Elektroden einer Zelle heißen nicht nach ihrer Ladung, sondern nach der Reaktion, die an ihnen abläuft.

Definition

- Die **Anode** ist die Elektrode, an der die **Oxidation** abläuft. Die **Kathode** ist die Elektrode, an der die **Reduktion** abläuft. Die Reaktionen an den Elektroden heißen **Elektrodenreaktionen**.
- In einer galvanischen Zelle ist die Anode der **Minuspol**: Dort werden Elektronen frei, die in den Draht „drücken“. Die Kathode ist der **Pluspol**.
- Die Spannung zwischen den Polen einer galvanischen Zelle, gemessen ohne nennenswerten Stromfluss, heißt **Zellspannung** ΔE.

Merkhilfe: **A**node und **O**xidation beginnen mit Vokalen, **K**athode und **R**eduktion mit Konsonanten. Kationen wandern zur Kathode, Anionen zur Anode. Bei der Elektrolyse (Kapitel 7) bleibt die Zuordnung Anode = Oxidation, aber die Pole sind dort vertauscht. Wer sich die Pole statt der Reaktionen merkt, kommt deshalb durcheinander.

Für den Aufbau einer Zelle gibt es eine Kurzschreibweise, das **Zelldiagramm**. Die Anode steht links, ein senkrechter Strich bedeutet eine Phasengrenze, ein Doppelstrich die Salzbrücke:

$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{Zn^{2+}(aq)} \parallel \mathrm{Cu^{2+}(aq)} \mid \mathrm{Cu}$$

Typischer Fehler

Falsch: Die Kathode ist immer der Minuspol, weil dort Kationen hinwandern.

Richtig: Die Kathode ist immer der Ort der Reduktion. In der galvanischen Zelle ist sie der Pluspol, bei der Elektrolyse der Minuspol. Kationen wandern in beiden Fällen zur Kathode.

In der galvanischen Zelle zieht nicht eine negative Kathode die Kationen an. Sie wandern dorthin, weil an der Kathode Kationen verbraucht werden und an der Anode neue entstehen; so bleibt jede Lösung elektrisch neutral.

4.3 Woher kommt die Spannung? Die elektrochemische Doppelschicht

Taucht ein Zinkblech in Zinksulfatlösung, ohne dass ein Draht angeschlossen ist, passiert scheinbar nichts. Auf der Teilchenebene aber treten einige Zinkatome als Ionen in die Lösung über und lassen ihre Elektronen im Metall zurück:

$$\mathrm{Zn(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Zn^{2+}(aq)} + 2\mathrm{e^-(im\ Metall)}$$

Je mehr Zink-Ionen in Lösung gehen, desto stärker lädt sich das Blech negativ auf und desto stärker zieht es die positiven Ionen zurück. Bald stellt sich ein **dynamisches Gleichgewicht** ein: Pro Zeiteinheit gehen genauso viele Zink-Ionen in Lösung, wie sich wieder abscheiden. Die überschüssigen Elektronen im Metall und die Zink-Ionen, die sich davor in der Lösung anordnen, bilden eine **elektrochemische Doppelschicht** (Abbildung 165), ähnlich den beiden Platten eines Kondensators.

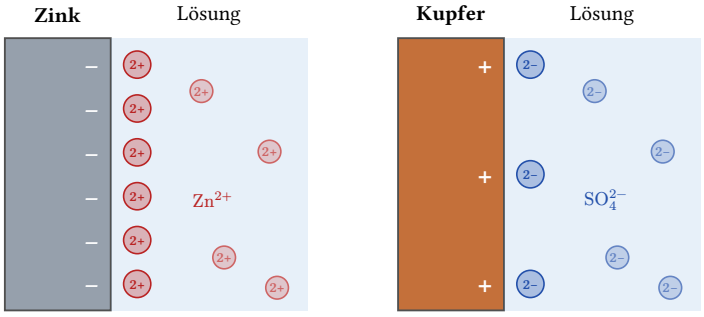


Abbildung 165: Elektrochemische Doppelschicht (stark vereinfacht). Das unedle Zink gibt viele Ionen ab und lädt sich stark negativ auf; beim edleren Kupfer überwiegt das Abscheiden von Ionen, die Elektrode ist im Vergleich positiv.

Wo das Gleichgewicht liegt, hängt vom Metall ab. Zink gibt leicht Elektronen ab: Das Gleichgewicht liegt vergleichsweise weit rechts, viele Elektronen bleiben im Metall zurück. Beim edlen Kupfer liegt das Gleichgewicht $\mathrm{Cu} \rightleftharpoons \mathrm{Cu^{2+}} + 2\mathrm{e^-}$ weit links; Kupfer-Ionen aus der Lösung lagern sich eher an und entziehen dem Metall Elektronen. Das Zinkblech hat deshalb gegenüber seiner Lösung einen größeren Elektronenüberschuss als das Kupferblech. Diese elektrische Potenzialdifferenz zwischen Metall und Lösung heißt **Elektrodenpotenzial** E der Halbzelle.

Verbindet man beide Bleche mit einem Draht, fließen Elektronen vom Ort mit dem größeren Elektronenüberschuss (Zink) zum Ort mit dem kleineren (Kupfer). Damit sind beide Gleichgewichte gestört, und nach dem Prinzip von Le Chatelier (CL2) reagieren sie darauf:

- An der Zinkelektrode werden Elektronen abgezogen. Das Gleichgewicht $\mathrm{Zn} \rightleftharpoons \mathrm{Zn^{2+}} + 2\mathrm{e^-}$ verschiebt sich nach rechts; es geht weiter Zink in Lösung (Oxidation, Anode).
- An der Kupferelektrode kommen Elektronen an. Das Gleichgewicht $\mathrm{Cu} \rightleftharpoons \mathrm{Cu^{2+}} + 2\mathrm{e^-}$ verschiebt sich nach links; es scheidet sich Kupfer ab (Reduktion, Kathode).

Merksatz

Die Zellspannung einer galvanischen Zelle entsteht, weil sich an den beiden Elektroden verschiedene Redoxgleichgewichte mit verschieden großen Elektronenüberschüssen einstellen. Die Zellspannung ist die Differenz der beiden Elektrodenpotenziale:

$$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$$

Fließt Strom, werden beide Gleichgewichte ständig gestört; die Zelle liefert so lange Strom, bis die Reaktion ihr Gleichgewicht erreicht hat. Dann ist $\Delta E = 0$, die Batterie ist „leer“.

Das Modell der Doppelschicht hat Grenzen. Das Potenzial einer einzelnen Halbzelle kann man nicht messen, denn jedes Messgerät braucht einen zweiten Anschluss, der selbst wieder eine Halbzelle mit eigenem Potenzial bildet. Ob ein Kupferblech gegenüber seiner Lösung „wirklich“ positiv ist oder nur weniger negativ als Zink, lässt sich nicht sagen; messbar ist nur die Differenz. Deshalb braucht man eine Bezugshalbzelle (Kapitel 5). Auch die Bilder in Abbildung 165 sind stark überzeichnet: Es gehen nur winzige Stoffmengen in Lösung, viel zu wenig, um sie zu wiegen.

4.4 Zellspannungen messen

Versuch: Zellspannungen galvanischer Zellen ermitteln

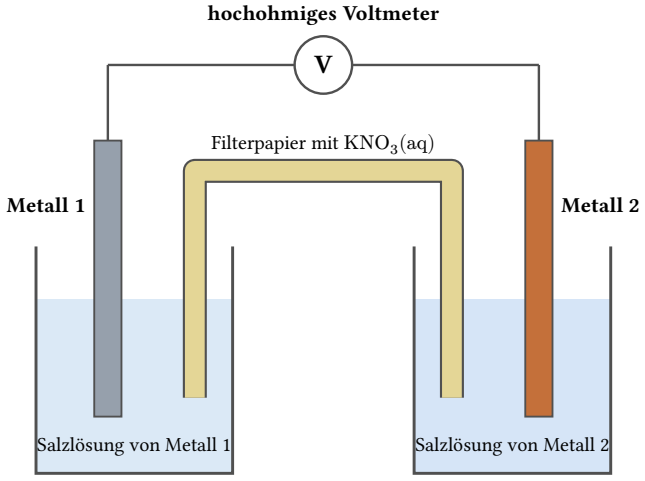


Abbildung 166: Messung der Zellspannung zweier Metallhalbzellen.

Durchführung: Halbzellen aus Zink, Eisen, Kupfer und Silber in den Lösungen ihrer Salze ($c = 1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, bei Silber $0{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und nachträglich umgerechnet, 25 °C) werden paarweise über einen mit Kaliumnitratlösung getränkten Filterpapierstreifen verbunden. Mit einem hochohmigen Spannungsmessgerät wird die Spannung gemessen, wobei der Pluspol notiert wird. Die Metalle werden vorher blank geschmirgelt.

Beobachtung: siehe Tabelle 37. Bei jedem Paar ist das edlere Metall der Pluspol.

Deutung: Je weiter zwei Metalle in der Redoxreihe auseinanderstehen, desto größer ist die Zellspannung. Die Spannungen addieren sich: $U(\text{Zn/Cu}) \approx U(\text{Zn/Fe}) + U(\text{Fe/Cu})$. Das zeigt, dass jede Halbzelle einen festen Beitrag liefert, ihr Elektrodenpotenzial.

Sicherheit: Schutzbrille; Silbernitrat ätzend und umweltgefährlich, Kupfersulfat und Zinksulfat gesundheitsschädlich und umweltgefährlich (GHS05, GHS07, GHS09).

Zelle (Anode | Kathode)	Pluspol	gemessen in V	aus Tabelle 38 in V
Zn | Fe	Fe	0,31	0,31
Fe | Cu	Cu	0,77	0,79
Zn | Cu	Cu	1,08	1,10
Cu | Ag	Ag	0,45	0,46
Zn | Ag	Ag	1,53	1,56

Tabelle 37: Gemessene Zellspannungen (Beispielmesswerte) und die Werte, die sich aus den Standardpotenzialen in Kapitel 5 ergeben.

Gemessen wird **stromlos**, also mit einem Messgerät, dessen Innenwiderstand sehr groß ist. Fließt ein nennenswerter Strom, sinkt die Spannung, weil die Zelle selbst einen Innenwiderstand hat und weil sich an den Elektroden die Konzentrationen verschieben. Dass die Messwerte etwas unter den berechneten liegen, hat mehrere Gründe: Oxidschichten auf den Metallen, Konzentrationen und Temperatur, die nicht genau den Standardbedingungen entsprechen, und kleine Spannungen an der Grenze zwischen Salzbrücke und Lösung.

4.5 Energie aus der galvanischen Zelle

Eine galvanische Zelle verwandelt chemische Energie direkt in elektrische Energie. Die größte elektrische Arbeit, die eine Zelle bei konstantem Druck und konstanter Temperatur leisten kann, ist die freie Reaktionsenthalpie (CL1). Werden bei einem Formelumsatz z Mol Elektronen mit der Ladung $z \cdot F$ durch die Spannung ΔE geschoben, gilt

$$\Delta_\mathrm{r} G = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

mit der Faraday-Konstante $F = 96\,485\ \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}$ (Ladung von einem Mol Elektronen, Kapitel 7). Für das Daniell-Element ist $\Delta_\mathrm{r} G = -2 \cdot 96\,485\ \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}} \cdot 1{,}10\ \mathrm{V} = -212\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$. Ein positives ΔE bedeutet ein negatives $\Delta_\mathrm{r} G$: Die Reaktion läuft freiwillig ab. Diese Gleichung steht nicht in der Formelsammlung, verbindet aber die Elektrochemie mit der Energetik: Die Zellspannung ist ein Maß für den „Antrieb“ einer Redoxreaktion.

Fachbegriffe

Halbzelle: Elektrode mit dem Elektrolyten, in den sie taucht; enthält beide Formen eines Redoxpaares.
galvanische Zelle, Daniell-Element: zwei leitend verbundene Halbzellen, die freiwillig Strom liefern; Daniell: $\mathrm{Zn} \mid \mathrm{Zn^{2+}} \parallel \mathrm{Cu^{2+}} \mid \mathrm{Cu}$.
Salzbrücke, Diaphragma: Ionenleitende Verbindung der Halbzellen, die den Ladungsausgleich ermöglicht und das Vermischen bremst.
Anode, Kathode: Elektrode, an der oxidiert bzw. reduziert wird; in der galvanischen Zelle Minus- bzw. Pluspol.
Elektrodenreaktion: Teilreaktion (Oxidation oder Reduktion) an einer Elektrode.
Zellspannung: stromlos gemessene Spannung zwischen den Elektroden, $\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$.
elektrochemische Doppelschicht: Ladungstrennung an der Grenze Metall/Lösung im Redoxgleichgewicht; Ursache des Elektrodenpotenzials.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Galvanische Zelle** ↗

5 Standardpotenziale und Spannungsreihe

BP 3.4.7 (9), 3.4.7 (10) Abi 2027

Mit den Messungen aus Kapitel 4 kann man für jedes Paar von Metallen eine Zellspannung angeben. Bei 40 Redoxpaaren gäbe es aber 780 mögliche Paare. Viel praktischer wäre es, jedem Redoxpaar **eine** Zahl zuzuordnen, aus der man jede Zellspannung durch Subtraktion erhält, so wie man Höhen über dem Meeresspiegel angibt statt Höhenunterschiede zwischen allen Bergen. Dazu braucht man einen Nullpunkt.

5.1 Die Standard-Wasserstoff-Halbzelle

Als Bezugshalbzelle hat man international die **Standard-Wasserstoff-Halbzelle** (Standard-Wasserstoffelektrode) gewählt. Sie besteht aus

- einem Platinblech, das mit fein verteiltem Platin überzogen ist (**platiniertes Platin**, dunkelgrau, mit sehr großer Oberfläche),
- einer sauren Lösung mit $c(\mathrm{H_3O^+}) = 1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ (genauer: Aktivität 1), etwa Salzsäure,
- Wasserstoffgas, das bei einem Druck von $p = 101{,}3\ \mathrm{kPa}$ das Platin umspült,
- bei einer Temperatur von 25 °C (298,15 K).

Das Platin hat zwei Aufgaben. Es nimmt an seiner Oberfläche Wasserstoffmoleküle auf (Adsorption) und spaltet sie in Atome; so katalysiert es die Einstellung des Gleichgewichts

$$\mathrm{H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2e^-}.$$

Und es leitet die Elektronen zum Draht, ohne selbst zu reagieren, weil es sehr edel ist. Das Redoxpaar dieser Halbzelle ist also nicht Platin, sondern $\mathrm{H_3O^+/H_2}$. Ihr Potenzial wird per Definition auf null gesetzt: $E^\circ(\mathrm{H_3O^+/H_2}) = 0{,}00\ \mathrm{V}$.

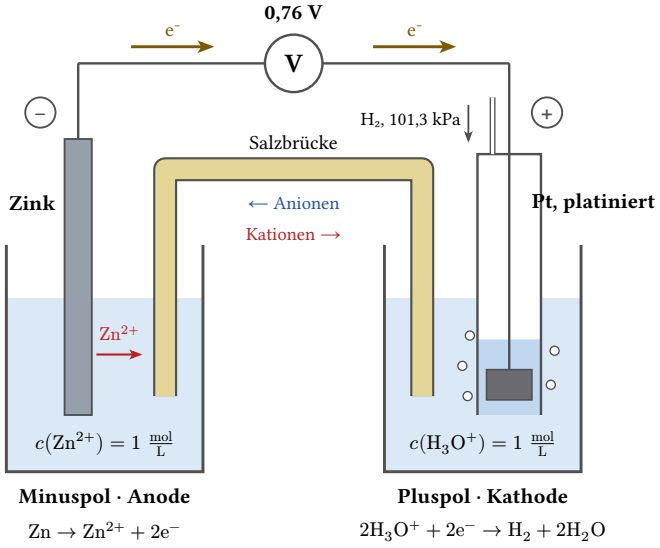


Abbildung 167: Messung des Standardpotenzials von Zink gegen die Standard-Wasserstoff-Halbzelle (rechts). Zink ist der Minuspol, also ist $E^\circ(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -0{,}76\ \mathrm{V}$.

Definition

Das **Standardpotenzial** E° eines Redoxpaares ist die Zellspannung einer galvanischen Zelle aus der Standard-Wasserstoff-Halbzelle und der Halbzelle dieses Redoxpaares unter Standardbedingungen (alle gelösten Teilchen $c = 1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$, Gase $p = 101{,}3\ \mathrm{kPa}$, $T = 298{,}15\ \mathrm{K}$). Das Vorzeichen ist negativ, wenn die untersuchte Halbzelle der Minuspol ist (sie gibt leichter Elektronen ab als Wasserstoff), und positiv, wenn sie der Pluspol ist.

Gegen die Wasserstoffhalbzelle gemessen ist Zink der Minuspol mit 0,76 V (Abbildung 167), also $E^\circ(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -0{,}76\ \mathrm{V}$. Kupfer ist der Pluspol mit 0,34 V, also $E^\circ(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) = +0{,}34\ \mathrm{V}$. Im Labor ist die Wasserstoffhalbzelle umständlich (Wasserstoffflasche, empfindliches Platin). Man misst deshalb meist gegen handlichere Bezugselektroden, etwa die Silber/Silberchlorid-Elektrode ($E^\circ = +0{,}22\ \mathrm{V}$; in gesättigter Kaliumchloridlösung, wie in käuflichen Bezugselektroden, $+0{,}20\ \mathrm{V}$), und rechnet um.

5.2 Die Tabelle der Standardpotenziale

Ordnet man alle Redoxpaare nach ihren Standardpotenzialen, erhält man die **elektrochemische Spannungsreihe** (Tabelle 38). Sie enthält nicht nur Metalle, sondern alle Arten von Redoxpaaren: Nichtmetalle, Ionen verschiedener Oxidationsstufen und Paare, an denen Oxonium- oder Hydroxid-Ionen beteiligt sind.

reduzierte Form	$\rightleftharpoons$	oxidierte Form $+ze^-$	$E°$ in V
Li	$\rightleftharpoons$	$Li^+ + e^-$	−3,04
K	$\rightleftharpoons$	$K^+ + e^-$	−2,93
Ca	$\rightleftharpoons$	$Ca^{2+} + 2e^-$	−2,87
Na	$\rightleftharpoons$	$Na^+ + e^-$	−2,71
Mg	$\rightleftharpoons$	$Mg^{2+} + 2e^-$	−2,37
Al	$\rightleftharpoons$	$Al^{3+} + 3e^-$	−1,66
Mn	$\rightleftharpoons$	$Mn^{2+} + 2e^-$	−1,19
$H_2 + 2OH^-$	$\rightleftharpoons$	$2H_2O + 2e^-$	−0,83
Zn	$\rightleftharpoons$	$Zn^{2+} + 2e^-$	−0,76
Cr	$\rightleftharpoons$	$Cr^{3+} + 3e^-$	−0,74
S^{2-}	$\rightleftharpoons$	$S + 2e^-$	−0,48
Fe	$\rightleftharpoons$	$Fe^{2+} + 2e^-$	−0,45
Cd	$\rightleftharpoons$	$Cd^{2+} + 2e^-$	−0,40
$Pb + SO_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$PbSO_4 + 2e^-$	−0,36
Ni	$\rightleftharpoons$	$Ni^{2+} + 2e^-$	−0,26
Sn	$\rightleftharpoons$	$Sn^{2+} + 2e^-$	−0,14
Pb	$\rightleftharpoons$	$Pb^{2+} + 2e^-$	−0,13
Fe	$\rightleftharpoons$	$Fe^{3+} + 3e^-$	−0,04
$H_2 + 2H_2O$	$\rightleftharpoons$	$2H_3O^+ + 2e^-$	0,00
$2S_2O_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$S_4O_6^{2-} + 2e^-$	+0,08
Sn^{2+}	$\rightleftharpoons$	$Sn^{4+} + 2e^-$	+0,15
Cu^+	$\rightleftharpoons$	$Cu^{2+} + e^-$	+0,15
Cu	$\rightleftharpoons$	$Cu^{2+} + 2e^-$	+0,34
$4OH^-$	$\rightleftharpoons$	$O_2 + 2H_2O + 4e^-$	+0,40
Cu	$\rightleftharpoons$	$Cu^+ + e^-$	+0,52
$2I^-$	$\rightleftharpoons$	$I_2 + 2e^-$	+0,54
Fe^{2+}	$\rightleftharpoons$	$Fe^{3+} + e^-$	+0,77
Ag	$\rightleftharpoons$	$Ag^+ + e^-$	+0,80
Hg	$\rightleftharpoons$	$Hg^{2+} + 2e^-$	+0,85
$NO + 6H_2O$	$\rightleftharpoons$	$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^-$	+0,96
$2Br^-$	$\rightleftharpoons$	$Br_2 + 2e^-$	+1,07
Pt	$\rightleftharpoons$	$Pt^{2+} + 2e^-$	+1,18
$Mn^{2+} + 6H_2O$	$\rightleftharpoons$	$MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e^-$	+1,22
$6H_2O$	$\rightleftharpoons$	$O_2 + 4H_3O^+ + 4e^-$	+1,23
$2Cr^{3+} + 21H_2O$	$\rightleftharpoons$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^-$	+1,23
$2Cl^-$	$\rightleftharpoons$	$Cl_2 + 2e^-$	+1,36
Au	$\rightleftharpoons$	$Au^{3+} + 3e^-$	+1,50
$Mn^{2+} + 12H_2O$	$\rightleftharpoons$	$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^-$	+1,51
$PbSO_4 + 6H_2O$	$\rightleftharpoons$	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e^-$	+1,69
$4H_2O$	$\rightleftharpoons$	$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$	+1,78
$2F^-$	$\rightleftharpoons$	$F_2 + 2e^-$	+2,87

Tabelle 38: Standardpotenziale bei 298,15 K, 101,3 kPa und $c = 1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, nach steigendem $E°$ geordnet. Werte nach CRC Handbook of Chemistry and Physics (Vanýsek, „Electrochemical Series“), gerundet auf 0,01 V; die Werte der kürzeren Tabelle im Anhang der IQB-Formelsammlung (2024) stimmen damit überein. Die Werte für $H_2 + 2OH^-$ und für $4OH^-$ gelten bei pH 14. Die Tabelle enthält einige Paare mehr als die Formelsammlung (z. B. K, Ca, Cd, Hg, Blei(II)-sulfat, Permanganat, Dichromat, Thiosulfat).

Die Tabelle hat dieselbe Form wie die Tabelle der Formelsammlung: links die reduzierte Form, rechts die oxidierte Form mit den Elektronen, unten die größten Potenziale. Oben links stehen die stärksten Reduktionsmittel (Lithium, Kalium, Natrium: sehr unedle Metalle), unten rechts die stärksten Oxidationsmittel (Fluor, Wasserstoffperoxid, Permanganat in saurer Lösung). Abbildung 168 zeigt eine Auswahl als Skala.

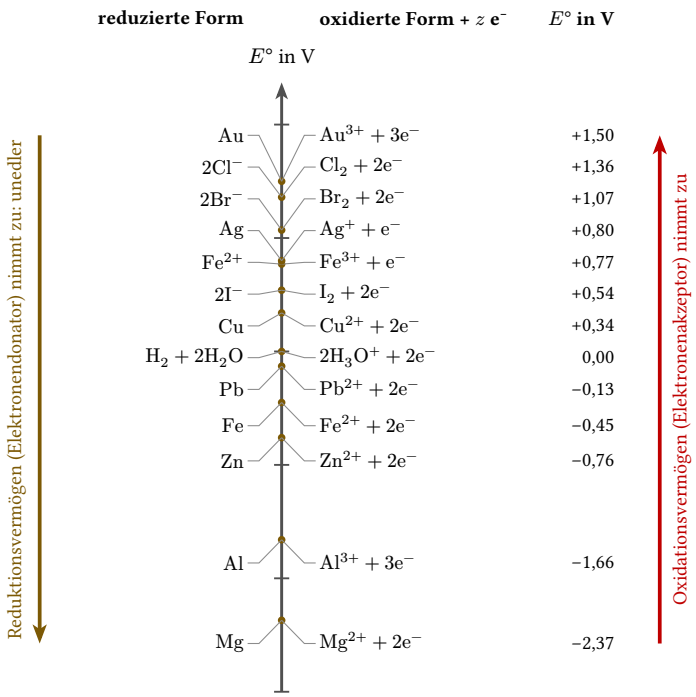


Abbildung 168: Ausschnitt aus der Spannungsreihe. Die Punkte auf der Achse liegen bei den Standardpotenzialen; die Beschriftungen sind, wo es eng wird, auseinandergerückt.

5.3 Zellspannungen berechnen

Weil alle Standardpotenziale auf denselben Nullpunkt bezogen sind, erhält man die Zellspannung einer beliebigen Zelle unter Standardbedingungen als Differenz:

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Kathode}) - E^\circ(\text{Anode})$$

Die Kathode ist die Halbzelle mit dem größeren Potenzial (Pluspol), die Anode die mit dem kleineren (Minuspol). So ist die Zellspannung einer freiwillig arbeitenden galvanischen Zelle immer positiv.

Beispiel 7

Zellspannungen aus Standardpotenzialen.

- Zink-Silber-Zelle: Silber hat das größere Potenzial, ist also Kathode. $\Delta E^\circ = E^\circ(\mathrm{Ag^+/Ag}) - E^\circ(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = 0{,}80\ \mathrm{V} - (-0{,}76\ \mathrm{V}) = 1{,}56\ \mathrm{V}$. Zellreaktion: $\mathrm{Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\ Ag}$. Achtung: Die Silber-Teilgleichung wird verdoppelt, das Potenzial aber nicht. Das Potenzial ist eine Eigenschaft des Redoxpaares und hängt nicht davon ab, wie oft die Gleichung abläuft.
- Magnesium-Kupfer-Zelle: $\Delta E^\circ = 0{,}34\ \mathrm{V} - (-2{,}37\ \mathrm{V}) = 2{,}71\ \mathrm{V}$.
- Eisen(III)/Eisen(II) gegen Iod/Iodid (beide Halbzellen mit Platinelektrode): $\Delta E^\circ = 0{,}77\ \mathrm{V} - 0{,}54\ \mathrm{V} = 0{,}23\ \mathrm{V}$. An der Kathode werden $\mathrm{Fe^{3+}}$ reduziert, an der Anode $\mathrm{I^-}$ oxidiert.

5.4 Redoxreaktionen vorhersagen

Mit den Standardpotenzialen lässt sich auch ohne Zelle vorhersagen, ob eine Redoxreaktion freiwillig abläuft. Ein Oxidationsmittel nimmt Elektronen von einem Reduktionsmittel auf, wenn sein Redoxpaar das größere Potenzial hat. Dann ist $\Delta E^\circ > 0$ und $\Delta_\mathrm{r} G^\circ < 0$.

Merksatz

Vorhersage mit der Spannungsreihe: Die oxidierte Form eines Redoxpaares reagiert freiwillig mit der reduzierten Form jedes Redoxpaares, das ein **kleineres** Standardpotenzial hat. In der Tabelle (kleine Potenziale oben) reagiert also ein Teilchen rechts unten mit einem Teilchen links oben („Diagonalregel“). Es gilt

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Akzeptor-Paar}) - E^\circ(\text{Donator-Paar}) > 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Reaktion läuft freiwillig ab.}$$

Beispiel 8

Laufen diese Reaktionen ab?

- **Kupfer in Salzsäure:** Donator Cu ($E° = +0{,}34$ V), Akzeptor H_3O^+ (0,00 V). $\Delta E° = 0{,}00\ \text{V} - 0{,}34\ \text{V} < 0$: keine Reaktion. Kupfer löst sich nicht in Salzsäure.
- **Kupfer in Salpetersäure:** Akzeptor NO_3^- in saurer Lösung (+0,96 V). $\Delta E° = 0{,}96\ \text{V} - 0{,}34\ \text{V} = 0{,}62\ \text{V} > 0$: Kupfer löst sich unter Bildung von Stickstoffmonooxid, das an der Luft zu braunem NO_2 weiterreagiert. Deshalb heißt Salpetersäure „Scheidewasser“: Sie löst Silber und Kupfer, aber nicht Gold (+1,50 V).
- **Ätzen von Leiterplatten:** Eisen(III)-chlorid-Lösung löst das Kupfer der Leiterbahnen, die nicht durch Lack geschützt sind: $2Fe^{3+} + Cu \rightarrow 2Fe^{2+} + Cu^{2+}$, $\Delta E° = 0{,}77\ \text{V} - 0{,}34\ \text{V} = 0{,}43\ \text{V}$.
- **Chlor und Bromid:** $\Delta E° = 1{,}36\ \text{V} - 1{,}07\ \text{V} = 0{,}29\ \text{V} > 0$: Chlor oxidiert Bromid (Kapitel 2). Brom und Chlorid: $1{,}07\ \text{V} - 1{,}36\ \text{V} < 0$, keine Reaktion.

Die Vorhersage hat zwei Grenzen, die man kennen muss.

a) **Standardbedingungen:** Die Werte gelten nur für $c = 1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, 101,3 kPa und 25 °C. Ändern sich die Konzentrationen, ändern sich die Potenziale (Kapitel 6). Bei Differenzen von wenigen Zehntel Volt kann sich die Richtung umkehren.

b) **Kinetik:** Die Spannungsreihe sagt, ob eine Reaktion ablaufen **kann**, nicht wie schnell. Aluminium ($E° = -1{,}66$ V) müsste mit Wasser heftig reagieren, ist aber durch eine dichte Oxidschicht geschützt (**Passivierung**). Wasserstoff und Sauerstoff reagieren bei Raumtemperatur ohne Katalysator nicht, obwohl $\Delta E° = 1{,}23$ V ist. Und bei der Abscheidung von Gasen an Elektroden braucht man oft deutlich mehr Spannung als berechnet (Überspannung, Kapitel 7).

Typischer Fehler

Falsch: $\Delta E° = E°(Ag^+/Ag) \cdot 2 - E°(Zn^{2+}/Zn) = 1{,}60\ \text{V} + 0{,}76\ \text{V} = 2{,}36\ \text{V}$, weil in der Gleichung zwei Silber-Ionen stehen.

Richtig: Potenziale werden nie mit stöchiometrischen Faktoren multipliziert: $\Delta E° = 0{,}80\ \text{V} - (-0{,}76\ \text{V}) = 1{,}56\ \text{V}$.

Ein Potenzial ist wie eine Höhe: Zwei Personen, die vom selben Gipfel springen, fallen nicht doppelt so tief. Was sich verdoppelt, ist die umgesetzte Ladung und damit $\Delta_r G = -zF\Delta E$.

Fachbegriffe

Standard-Wasserstoff-Halbzelle: Bezugshalbzelle aus platiniertem Platin, Wasserstoff bei 101,3 kPa und $c(H_3O^+) = 1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$; per Definition $E° = 0$.

Standardpotenzial $E°$: Zellspannung einer Halbzelle gegen die Standard-Wasserstoff-Halbzelle unter Standardbedingungen, mit Vorzeichen.

elektrochemische Spannungsreihe: Anordnung der Redoxpaare nach ihren Standardpotenzialen.

Passivierung: Schutz eines unedlen Metalls durch eine dichte, festhaftende Oxidschicht.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Galvanische Zelle** ↗

6 Konzentrationsabhängigkeit: die Nernst-Gleichung

BP 3.4.7 (11), 3.4.7 (8) Abi 2027

Eine Taschenlampe wird beim Gebrauch langsam dunkler, lange bevor die Batterie völlig erschöpft ist. Die Spannung einer galvanischen Zelle ist also nicht fest, sondern sinkt, während die Reaktion abläuft. Der Grund: Die Konzentrationen der Ionen in den Halbzellen ändern sich, und mit ihnen die Lage der Gleichgewichte an den Elektroden.

6.1 Ein Versuch mit Kupferhalbzellen

Man verbindet eine Kupferhalbzelle mit $c(\mathrm{Cu^{2+}}) = 1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ mit Kupferhalbzellen, deren Lösung immer stärker verdünnt ist. Obwohl beide Elektroden aus demselben Metall bestehen, misst man eine Spannung. Die verdünnte Halbzelle ist jedes Mal der Minuspol.

$c(\mathrm{Cu^{2+}})$ der verdünnten Halbzelle in $\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
gemessene Spannung in V	0,028	0,057	0,086	0,114

Tabelle 39: Spannung zwischen einer Kupferhalbzelle mit $c(\mathrm{Cu^{2+}}) = 1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ und verdünnten Kupferhalbzellen bei 25 °C (Beispielmesswerte).

Bei jeder Verdünnung um den Faktor 10 steigt die Spannung um etwa 0,029 V. Die Spannung hängt also linear vom **Logarithmus** der Konzentration ab. Qualitativ erklärt das wieder das Prinzip von Le Chatelier: Ist die Konzentration der Kupfer-Ionen kleiner, verschiebt sich das Gleichgewicht $\mathrm{Cu} \rightleftharpoons \mathrm{Cu^{2+}} + 2\mathrm{e^-}$ nach rechts. Es gehen mehr Ionen in Lösung, im Metall bleiben mehr Elektronen zurück, das Elektrodenpotenzial wird negativer. Die verdünnte Halbzelle wird zum Minuspol.

6.2 Die Nernst-Gleichung

Walther Nernst leitete 1889 die Gleichung her, die diesen Zusammenhang quantitativ beschreibt. Für ein Redoxpaar $\mathrm{Red} \rightleftharpoons \mathrm{Ox} + z\mathrm{e^-}$ gilt bei 298,15 K:

Merksatz

Nernst-Gleichung

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059\ \mathrm{V}}{z} \cdot \lg \frac{\{c(\mathrm{Ox})\}}{\{c(\mathrm{Red})\}}$$

E: Potenzial des Redoxpaares; E°: Standardpotenzial; z: Zahl der übertragenen Elektronen; $\{c(\mathrm{Ox})\}$, $\{c(\mathrm{Red})\}$: Zahlenwerte der Konzentrationen in $\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$. Für Feststoffe (Metalle) und für Wasser setzt man 1 ein, für Gase den Druck in Vielfachen von 101,3 kPa.

So steht die Gleichung in der Formelsammlung. Wenn mehrere Teilchen an der Reaktion beteiligt sind, etwa Oxonium-Ionen, kommen deren Konzentrationen mit ihren stöchiometrischen Faktoren als Hochzahlen hinzu: Im Zähler steht das Produkt für alle Teilchen auf der Seite der oxidierten Form, im Nenner das für die Seite der reduzierten Form. Für ein Metall wie Kupfer vereinfacht sich die Gleichung zu

$$E(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) = 0{,}34\ \mathrm{V} + \frac{0{,}059\ \mathrm{V}}{2} \cdot \lg\{c(\mathrm{Cu^{2+}})\}.$$

Woher kommen die 0,059 V? Die freie Reaktionsenthalpie hängt von den Konzentrationen ab (CL2 und CL1): $\Delta_\mathrm{r}G = \Delta_\mathrm{r}G^\circ + RT\ln(Q)$, wobei Q der Reaktionsquotient ist, der genauso gebildet wird wie der Ausdruck im Massenwirkungsgesetz, aber mit den gerade vorliegenden Konzentrationen. Setzt man $\Delta_\mathrm{r}G = -zF\Delta E$ und $\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -zF\Delta E^\circ$ ein und teilt durch $-zF$, folgt

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF}\ln(Q).$$

Betrachtet man eine Halbzelle gegen die Standard-Wasserstoff-Halbzelle, bleibt im Reaktionsquotienten nur der Quotient aus oxidierter und reduzierter Form übrig, und es ergibt sich $E = E^\circ + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{\{c(\mathrm{Ox})\}}{\{c(\mathrm{Red})\}}\right)$. Mit $R = 8{,}314\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}$, $T = 298{,}15\ \mathrm{K}$, $F = 96\,485\ \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}$ und $\ln(x) = \ln(10) \cdot \lg(x)$ wird der Vorfaktor

$$\frac{RT\ln(10)}{F} = \frac{8{,}314\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\ K}} \cdot 298{,}15\ \mathrm{K} \cdot 2{,}303}{96\,485\ \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}} = 0{,}0592\ \mathrm{V}\ .$$

Bei anderen Temperaturen ändert sich der Vorfaktor; bei 37 °C (Körpertemperatur) sind es 0,0615 V.

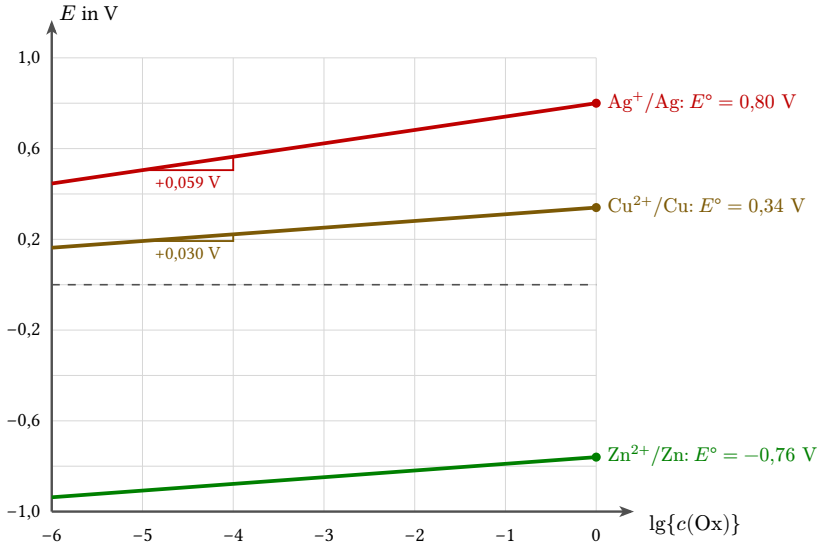


Abbildung 169: Elektrodenpotenzial von drei Metallhalbzellen in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration (berechnet mit der Nernst-Gleichung). Bei $z = 1$ steigt E um 0,059 V je Zehnerpotenz, bei $z = 2$ um 0,030 V.

Beispiel 9

Silber in verdünnter Lösung. Wie groß ist das Potenzial einer Silberelektrode in Silbernitratlösung mit $c(\mathrm{Ag^+}) = 0{,}010\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$?

$$E = 0{,}80\ \mathrm{V} + \frac{0{,}059\ \mathrm{V}}{1} \cdot \lg(0{,}010) = 0{,}80\ \mathrm{V} + 0{,}059\ \mathrm{V} \cdot (-2) = 0{,}68\ \mathrm{V}$$

Beispiel 10

Daniell-Element bei anderen Konzentrationen. $c(\mathrm{Zn^{2+}}) = 0{,}10\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$, $c(\mathrm{Cu^{2+}}) = 0{,}0010\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$.

$$E(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -0{,}76\ \mathrm{V} + \frac{0{,}059\ \mathrm{V}}{2} \cdot \lg(0{,}10) = -0{,}76\ \mathrm{V} - 0{,}0295\ \mathrm{V} = -0{,}790\ \mathrm{V}$$

$$E(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) = 0{,}34\ \mathrm{V} + \frac{0{,}059\ \mathrm{V}}{2} \cdot \lg(0{,}0010) = 0{,}34\ \mathrm{V} - 0{,}0885\ \mathrm{V} = 0{,}252\ \mathrm{V}$$

$$\Delta E = E(\mathrm{Kathode}) - E(\mathrm{Anode}) = 0{,}252\ \mathrm{V} - (-0{,}790\ \mathrm{V}) = 1{,}04\ \mathrm{V}$$

Die Spannung ist kleiner als unter Standardbedingungen. Beim Entladen einer Zelle steigt $c(\mathrm{Zn^{2+}})$ und sinkt $c(\mathrm{Cu^{2+}})$; die Spannung nimmt also während des Betriebs ab.

6.3 Konzentrationszellen

Ein überraschender Fall ist die **Konzentrationszelle**: zwei Halbzellen aus demselben Redoxpaar, die sich nur in der Konzentration unterscheiden. Ihre Spannung kommt allein vom Konzentrationsunterschied. Die Halbzelle mit der **kleineren** Konzentration hat das kleinere Potenzial und ist die Anode.

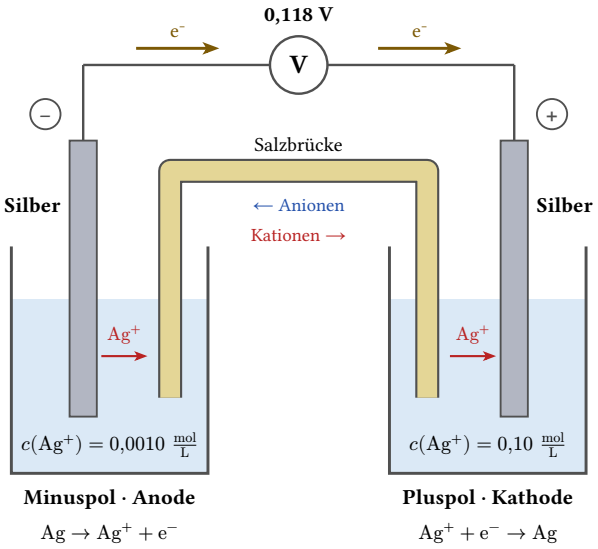


Abbildung 170: Silber-Konzentrationszelle. In der verdünnten Halbzelle geht Silber in Lösung, in der konzentrierten scheidet es sich ab, bis beide Konzentrationen gleich sind.

Beispiel 11

Spannung der Silber-Konzentrationszelle (Abbildung 170). Da $E°$ auf beiden Seiten gleich ist, fällt es bei der Differenz heraus:

$$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) = 0{,}059\ \text{V} \cdot \lg(0{,}10) - 0{,}059\ \text{V} \cdot \lg(0{,}0010)$$

$$= 0{,}059\ \text{V} \cdot \lg\left(\frac{0{,}10}{0{,}0010}\right) = 0{,}059\ \text{V} \cdot 2 = 0{,}118\ \text{V}$$

Allgemein gilt für eine Konzentrationszelle $\Delta E = \frac{0{,}059\ \text{V}}{z} \cdot \lg \frac{\{c_{\text{groß}}\}}{\{c_{\text{klein}}\}}$.

Die Konzentrationszelle zeigt besonders deutlich, dass eine galvanische Zelle auf ein Gleichgewicht zuläuft: Die verdünnte Lösung wird konzentrierter, die konzentrierte verdünnter, bis beide gleich sind und die Spannung null ist. Die Triebkraft ist hier nicht eine chemische Umwandlung, sondern allein der Konzentrationsausgleich, also eine Zunahme der Entropie. Konzentrationszellen spielen in der Natur eine große Rolle: Die Spannung an Nervenzellmembranen entsteht durch verschiedene Kalium- und Natriumkonzentrationen innen und außen. Und bei der Korrosion entstehen Konzentrationszellen, wenn Wasser an verschiedenen Stellen verschieden viel Sauerstoff enthält (Kapitel 8).

6.4 Potenziale, die vom pH-Wert abhängen

Bei vielen Redoxpaaren sind Oxonium- oder Hydroxid-Ionen beteiligt. Dann hängt das Potenzial vom pH-Wert ab. Für die Wasserstoffhalbzelle $H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2e^-$ bei $p(H_2) = 101{,}3$ kPa gilt

$$E = 0\ \text{V} + \frac{0{,}059\ \text{V}}{2} \cdot \lg\{c(H_3O^+)\}^2 = 0{,}059\ \text{V} \cdot \lg\{c(H_3O^+)\} = -0{,}059\ \text{V} \cdot \text{pH}\ .$$

In neutralem Wasser (pH 7) ist das Potenzial der Wasserstoffelektrode also $-0{,}41$ V. Ebenso hängt das Potenzial der Sauerstoffelektrode vom pH-Wert ab: $E(O_2/H_2O) = 1{,}23\ \text{V} - 0{,}059\ \text{V} \cdot \text{pH}$, bei pH 7 also $+0{,}82$ V. Daraus folgt:

- Metalle mit $E° < -0{,}41$ V können in neutralem Wasser Wasserstoff entwickeln, etwa Natrium, Magnesium und, thermodynamisch gesehen, auch Zink und Eisen (praktisch sehr langsam).
- Auf der Abhängigkeit vom pH-Wert beruht die **potentiometrische pH-Messung** (CL3): Ein pH-Meter misst die Spannung einer Elektrode, deren Potenzial linear vom pH-Wert abhängt, gegen eine Bezugselektrode. Heute nimmt man statt der Wasserstoffelektrode eine Glaselektrode, aber das Prinzip der 0,059 V je pH-Stufe bleibt.

Beispiel 12

Permanganat bei verschiedenen pH-Werten. Für $\mathrm{Mn^{2+} + 12H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^-}$ ($E° = 1{,}51\ \mathrm{V}$) gilt, wenn $c(\mathrm{MnO_4^-}) = c(\mathrm{Mn^{2+}})$ ist:

$$E = 1{,}51\ \mathrm{V} + \frac{0{,}059\ \mathrm{V}}{5} \cdot \lg\{c(\mathrm{H_3O^+})\}^8 = 1{,}51\ \mathrm{V} - \frac{8 \cdot 0{,}059\ \mathrm{V}}{5} \cdot \mathrm{pH} = 1{,}51\ \mathrm{V} - 0{,}094\ \mathrm{V} \cdot \mathrm{pH}$$

Bei pH 0 ist $E = 1{,}51\ \mathrm{V}$, bei pH 3 nur noch $1{,}23\ \mathrm{V}$ und bei pH 7 $0{,}85\ \mathrm{V}$. Bei pH 0 übertrifft das Potenzial das des Paares $\mathrm{Cl_2/Cl^-}$ (1,36 V): Permanganat oxidiert dann Chlorid-Ionen. Deshalb säuert man bei der Manganometrie mit Schwefelsäure an und nicht mit Salzsäure.

Typischer Fehler

Falsch: Eine Zelle aus zwei gleichen Metallen kann keine Spannung liefern.

Richtig: Unterscheiden sich die Konzentrationen der Ionen, sind auch die Potenziale verschieden: $\Delta E = \frac{0{,}059\ \mathrm{V}}{z} \cdot \lg \frac{\{c_{\text{groß}}\}}{\{c_{\text{klein}}\}}$.

Ein zweiter häufiger Fehler: den Faktor $\frac{1}{z}$ vergessen oder $c(\mathrm{Red})$ und $c(\mathrm{Ox})$ vertauschen. Kontrolle: Mehr oxidierte Form muss das Potenzial **erhöhen**.

Fachbegriffe

Nernst-Gleichung: $E = E° + \frac{0{,}059\ \mathrm{V}}{z} \cdot \lg\left(\frac{\{c(\mathrm{Ox})\}}{\{c(\mathrm{Red})\}}\right)$ bei 298,15 K; beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotenzials.

Konzentrationszelle: galvanische Zelle aus zwei Halbzellen desselben Redoxpaares mit verschiedenen Konzentrationen; die verdünntere Halbzelle ist die Anode.

Reaktionsquotient: Ausdruck wie im Massenwirkungsgesetz, aber mit den momentanen Konzentrationen; im Gleichgewicht gleich K.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Galvanische Zelle** ↗

7 Elektrolyse

BP 3.4.7 (5), 3.4.7 (7), 3.4.7 (13) Abi 2027

Aluminium kommt in der Natur nur als Oxid vor, gebunden in Bauxit. Kein chemisches Reduktionsmittel, das man billig in großen Mengen hat, kann Aluminium-Ionen reduzieren; Kohlenstoff, mit dem man Eisen aus seinen Erzen gewinnt, ist dafür zu schwach. Erst seit Ende des 19. Jahrhunderts gibt es Aluminium in großen Mengen, als Strom aus Wasserkraftwerken billig wurde: Man zwingt die Elektronen mit einer Spannungsquelle auf die Aluminium-Ionen.

7.1 Die Elektrolysezelle

In einer galvanischen Zelle läuft eine Redoxreaktion freiwillig ab und liefert elektrische Energie. Bei einer **Elektrolyse** ist es umgekehrt: Eine äußere Gleichspannungsquelle erzwingt eine Redoxreaktion, die von selbst nicht abläuft. Die Anordnung heißt **Elektrolysezelle**. Sie besteht aus einem Gefäß mit einem Elektrolyten (Salzlösung, Säure, Lauge oder Salzschmelze) und zwei Elektroden, die mit den Polen der Spannungsquelle verbunden sind (Abbildung 171).

- Die Elektrode am **Minuspol** wird von der Spannungsquelle mit Elektronen versorgt. Kationen nehmen dort Elektronen auf und werden reduziert: Diese Elektrode ist die **Kathode**.
- Die Elektrode am **Pluspol** wird von der Spannungsquelle Elektronen entzogen. Anionen (oder Wassermoleküle) geben dort Elektronen ab und werden oxidiert: Diese Elektrode ist die **Anode**.

Versuch: Elektrolyse einer Zinkiodidlösung

Durchführung: In ein U-Rohr oder ein Becherglas mit Zinkiodidlösung tauchen zwei Graphitelektroden. Man legt etwa 4 V Gleichspannung an und elektrolysiert einige Minuten. Danach trennt man die Spannungsquelle ab und schließt stattdessen ein Spannungsmessgerät an.

Beobachtung: An der Kathode (Minuspol) bildet sich ein grauer, metallisch glänzender Belag. An der Anode (Pluspol) färbt sich die Lösung gelbbraun; die Färbung sinkt in Schlieren nach unten. Nach dem Abtrennen der Quelle zeigt das Messgerät etwa 1,2 V, wobei die Zinkelektrode der Minuspol ist.

Deutung: An der Kathode werden Zink-Ionen zu Zink reduziert, an der Anode Iodid-Ionen zu Iod oxidiert (braun als I_3^-). Zink und Iod bilden zusammen eine galvanische Zelle, deren Spannung der Elektrolyse entgegengerichtet ist. Die Elektrolyse ist also die Umkehrung einer freiwilligen Reaktion; das ist das Prinzip jedes Akkumulators.

Sicherheit: Schutzbrille. Zinkiodid ist gesundheitsschädlich und umweltgefährlich, Iod gesundheitsschädlich (GHS07, GHS09); Lösung in den Schwermetallabfall.

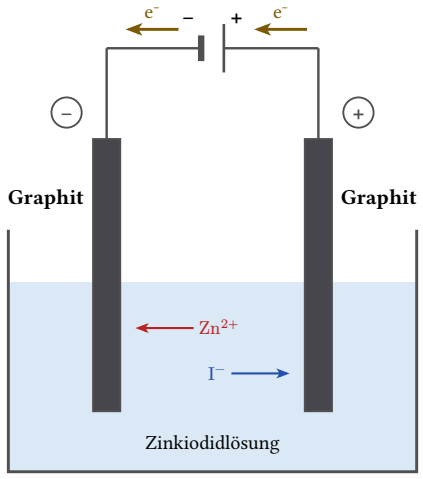


Abbildung 171: Elektrolysezelle. Die Spannungsquelle „pumpt“ Elektronen von der Anode zur Kathode; Kationen wandern zur Kathode, Anionen zur Anode.

7.2 Galvanische Zelle und Elektrolysezelle im Vergleich

	galvanische Zelle	Elektrolysezelle
Energieumwandlung	chemische in elektrische Energie	elektrische in chemische Energie
Redoxreaktion	läuft freiwillig ab, $\Delta_r G < 0$	wird erzwungen, $\Delta_r G > 0$
Anode (Oxidation)	Minuspol	Pluspol
Kathode (Reduktion)	Pluspol	Minuspol
Elektronen im Draht	von der Anode durch den Verbraucher zur Kathode	von der Anode durch die Quelle zur Kathode
Ionen im Elektrolyten	Kationen zur Kathode, Anionen zur Anode	Kationen zur Kathode, Anionen zur Anode
Spannung	Zellspannung $\Delta E = E(\mathrm{K}) - E(\mathrm{A}) > 0$	mindestens die Zersetzungsspannung U_Z
Beispiele	Batterie, entladender Akku, Brennstoffzelle	Laden eines Akkus, Aluminiumgewinnung, Verkupfern

Tabelle 40: Galvanische Zelle und Elektrolysezelle: Gemeinsam ist die Zuordnung Anode = Oxidation, Kathode = Reduktion.

7.3 Die Zersetzungsspannung

Wie groß muss die Spannung mindestens sein, damit eine Elektrolyse dauerhaft abläuft? Man erhöht die Spannung an einer Elektrolysezelle schrittweise und misst jeweils die Stromstärke (Abbildung 172). Bei kleinen Spannungen fließt nur ein winziger Strom, der **Reststrom**. Ab einer bestimmten Spannung steigt die Stromstärke steil und etwa linear an, und an den Elektroden entstehen sichtbar Produkte. Verlängert man den geraden Teil der Kurve bis zur Spannungsachse, erhält man die **Zersetzungsspannung** U_Z.

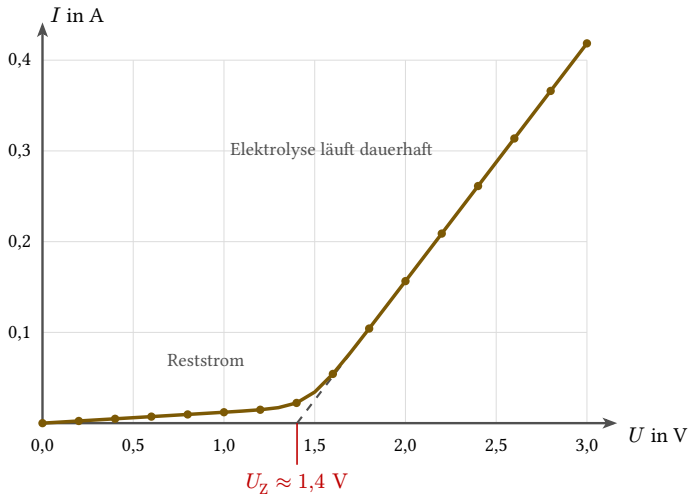


Abbildung 172: Strom-Spannungs-Kurve einer Elektrolyse von Zinkiodidlösung an Graphitelektroden (Modellrechnung mit typischen Werten). Die Verlängerung des steilen Teils schneidet die Spannungsachse bei der Zersetzungsspannung.

Warum fließt unterhalb von U_Z fast kein Strom? Sobald sich an den Elektroden die ersten Spuren von Zink und Iod bilden, entsteht eine galvanische Zelle (Zink | Iod), deren Spannung der äußeren Spannung entgegengerichtet ist. Man nennt sie **Polarisationsspannung**. Solange die äußere Spannung kleiner ist als diese Gegenspannung, kommt die Elektrolyse sofort wieder zum Stillstand. Erst wenn die äußere Spannung die Gegenspannung übertrifft, läuft die Elektrolyse dauerhaft. Theoretisch ist die Zersetzungsspannung deshalb gleich der Zellspannung der galvanischen Zelle, die aus den Produkten entsteht:

$$U_{Z,\mathrm{theor}} = E(\mathrm{Anode}) - E(\mathrm{Kathode})$$

Für die Zinkiodidlösung unter Standardbedingungen: $U_{Z,\mathrm{theor}} = E^\circ(\mathrm{I_2/I^-}) - E^\circ(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = 0{,}54\ \mathrm{V} - (-0{,}76\ \mathrm{V}) = 1{,}30\ \mathrm{V}$. Gemessen wird etwas mehr, gut 1,4 V. Bei vielen anderen Elektrolysen ist der Unterschied viel größer, oft fast ein Volt. Die Ursache ist die Überspannung.

7.4 Die Überspannung

Elektrolysiert man verdünnte Schwefelsäure an blanken Platinelektroden, entstehen an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff (Aufbau in Abbildung 173 weiter unten). Berechnet ist die Zersetzungsspannung $1{,}23\ \mathrm{V} - 0\ \mathrm{V} = 1{,}23\ \mathrm{V}$, gemessen werden etwa 1,7 bis 2 V. An platiniertem Platin ist es deutlich weniger, an Graphit oder Blei deutlich mehr. Die zusätzlich nötige Spannung heißt **Überspannung** η.

Definition

Die **Überspannung** η ist die Spannung, die an einer Elektrode zusätzlich zum Gleichgewichtspotenzial nötig ist, damit eine Elektrodenreaktion mit merklicher Geschwindigkeit abläuft. An der Anode ist $\eta(\mathrm{A}) > 0$ (das Potenzial muss höher liegen), an der Kathode ist $\eta(\mathrm{K}) < 0$ (das Potenzial muss tiefer liegen). Die tatsächliche Zersetzungsspannung ist

$$U_\mathrm{Z} = E(\mathrm{A}) + \eta(\mathrm{A}) - (E(\mathrm{K}) + \eta(\mathrm{K})).$$

Die Überspannung ist ein **kinetisches** Phänomen, kein thermodynamisches. Am Beispiel der Wasserstoffbildung sieht man, warum. Die Reaktion $2\mathrm{H_3O^+} + 2\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{H_2} + 2\mathrm{H_2O}$ läuft in Teilschritten ab: Ein Oxonium-Ion gibt ein Proton an die Elektrode ab und nimmt ein Elektron auf, es entsteht ein an der Oberfläche gebundenes Wasserstoffatom; zwei solche Atome müssen sich zu einem Molekül verbinden; viele Moleküle müssen eine Gasblase bilden, die sich ablöst. Jeder dieser Schritte hat eine Aktivierungsenergie. Die Überspannung ist sozusagen die „elektrische Aktivierungsenergie“, die man zusätzlich aufbringen muss. Platin bindet Wasserstoffatome genau richtig stark und katalysiert so die Reaktion; platiniertes Platin hat zudem eine riesige Oberfläche. Daher ist dort die Überspannung fast null.

Merksatz

Die Überspannung hängt ab vom

- **Elektrodenmaterial** (klein an Platin, groß an Blei, Zink, Quecksilber),
- **Zustand der Oberfläche** (klein an rauen, platinierten Oberflächen, groß an glatten),
- **abgeschiedenen Stoff** (groß bei Gasen, besonders Sauerstoff und Wasserstoff, klein bei Metallen),
- **Stromdichte** (Stromstärke je Elektrodenfläche: je größer, desto größer die Überspannung) und von der **Temperatur** (je höher, desto kleiner).

Elektrode	$\mathrm{H_2}$ ($\lvert\eta(\mathrm{K})\rvert$ in V)	$\mathrm{O_2}$ ($\eta(\mathrm{A})$ in V)	$\mathrm{Cl_2}$ ($\eta(\mathrm{A})$ in V)
Platin, platiniert	≈ 0,0	≈ 0,4	< 0,1
Platin, blank	≈ 0,1	≈ 0,7	≈ 0,1
Eisen	0,4 bis 0,8	–	–
Kupfer	≈ 0,5	–	–
Graphit	≈ 0,6	≈ 1,0	≈ 0,2
Zink	0,7 bis 1,0	–	–
Blei	0,9 bis 1,1	–	–
Quecksilber	1,0 bis 1,2	–	–

Tabelle 41: Überspannungen: Richtwerte bei Raumtemperatur, gerundet, aus verschiedenen Lehrbuchtabellen. Die kleineren Werte gelten für kleine Stromdichten (um 1 mA je $\mathrm{cm^2}$), die größeren für technische Stromdichten (um 100 mA je $\mathrm{cm^2}$). Je nach Stromdichte, Oberfläche und Temperatur weichen die Werte stark ab; im Abitur stehen die nötigen Werte im Material. Die Abscheidung von Metallen wie Zink oder Kupfer hat nur kleine Überspannungen (unter 0,1 V).

7.5 Was wird abgeschieden?

In wässrigen Lösungen konkurrieren an jeder Elektrode mehrere Teilchen um die Elektronen: An der Kathode zum Beispiel Metall-Ionen und Oxonium-Ionen bzw. Wassermoleküle, an der Anode Anionen und Wassermoleküle. Entscheidend ist das **Abscheidungspotenzial**, das Gleichgewichtspotenzial (nach Nernst) zusammen mit der Überspannung.

Merksatz

- An der **Kathode** wird zuerst das Teilchen reduziert, dessen Abscheidungspotenzial $E + \eta(\mathrm{K})$ am **größten** ist (das stärkste Oxidationsmittel unter Berücksichtigung der Überspannung).
- An der **Anode** wird zuerst das Teilchen oxidiert, dessen Abscheidungspotenzial $E + \eta(\mathrm{A})$ am **kleinsten** ist (das stärkste Reduktionsmittel unter Berücksichtigung der Überspannung).

Beispiel 13

Elektrolyse einer Kochsalzlösung ($c(\mathrm{NaCl}) = 5\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$, etwa neutral, Graphitanode, Eisenkathode).

Anode: Konkurrenten sind Chlorid-Ionen und Wasser.

$$E(\mathrm{Cl_2/Cl^-}) = 1{,}36\ \mathrm{V} + \frac{0{,}059\ \mathrm{V}}{2} \cdot \lg\left(\frac{1}{5^2}\right) = 1{,}36\ \mathrm{V} - 0{,}04\ \mathrm{V} = 1{,}32\ \mathrm{V}\ , \quad \text{mit } \eta(\mathrm{A}) \approx 0{,}2\ \mathrm{V} : 1{,}52\ \mathrm{V}$$

$$E(\mathrm{O_2/H_2O}) = 1{,}23\ \mathrm{V} - 0{,}059\ \mathrm{V} \cdot 7 = 0{,}82\ \mathrm{V}\ , \quad \text{mit } \eta(\mathrm{A}) \approx 1{,}0\ \mathrm{V} : 1{,}82\ \mathrm{V}$$

Ohne Überspannung müsste sich Sauerstoff bilden. Wegen der hohen Überspannung des Sauerstoffs entsteht aber Chlor.

Kathode: Konkurrenten sind Natrium-Ionen ($E° = -2{,}71\ \mathrm{V}$) und Wasser. Für Wasserstoff aus neutralem Wasser gilt $E = -0{,}41\ \mathrm{V}$, mit $\eta(\mathrm{K}) \approx -0{,}6\ \mathrm{V}$ an Eisen etwa $-1{,}0\ \mathrm{V}$. Das ist immer noch weit größer als $-2{,}71\ \mathrm{V}$: An der Kathode entsteht Wasserstoff, in der Lösung bleiben Natrium- und Hydroxid-Ionen zurück.

$$\text{Gesamt:}\quad 2\mathrm{Na^+} + 2\mathrm{Cl^-} + 2\mathrm{H_2O} \rightarrow 2\mathrm{Na^+} + 2\mathrm{OH^-} + \mathrm{H_2} + \mathrm{Cl_2}$$

Das ist die **Chlor-Alkali-Elektrolyse**, mit der weltweit Chlor, Natronlauge und Wasserstoff hergestellt werden. Heute arbeitet man mit dem Membranverfahren: Eine Membran lässt nur Natrium-Ionen in den Kathodenraum, damit Chlor und Natronlauge nicht miteinander reagieren.

Die Überspannung ist nicht nur lästig, sie ist technisch oft unverzichtbar:

- **Zinkgewinnung:** Zink wird aus schwefelsaurer Zinksulfatlösung elektrolytisch abgeschieden. Ohne Überspannung entstünde an der Kathode nur Wasserstoff, denn $E°(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -0{,}76\ \mathrm{V}$ liegt weit unter dem Potenzial der Oxonium-Ionen. An Zink hat Wasserstoff aber eine Überspannung von etwa einem Volt, und so scheidet sich Zink ab.
- **Bleiakkumulator:** Beim Laden wird an der negativen Elektrode Blei abgeschieden statt Wasserstoff, wiederum wegen der hohen Überspannung des Wasserstoffs an Blei (Kapitel 9).
- **Wasserelektrolyse:** Hier ist die Überspannung ein Verlust. Elektrolyseure für „grünen“ Wasserstoff brauchen Katalysatoren auf den Elektroden (Platin, Iridiumoxid, Nickel), damit die Überspannungen klein bleiben.

Beispiel 14

Zersetzungsspannung von Wasser an blankem Platin (Schwefelsäure, $c(\mathrm{H_3O^+}) = 1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$). Mit den Werten aus Tabelle 41:

$$U_\mathrm{Z} = E(\mathrm{A}) + \eta(\mathrm{A}) - (E(\mathrm{K}) + \eta(\mathrm{K})) = 1{,}23\ \mathrm{V} + 0{,}7\ \mathrm{V} - (0\ \mathrm{V} + (-0{,}1\ \mathrm{V})) = 2{,}0\ \mathrm{V}$$

An platiniertem Platin wären es nur $1{,}23\ \mathrm{V} + 0{,}4\ \mathrm{V} - 0\ \mathrm{V} \approx 1{,}6\ \mathrm{V}$.

7.6 Die Faraday-Gesetze

Michael Faraday untersuchte in den 1830er-Jahren, wie viel Stoff bei einer Elektrolyse entsteht. Er fand zwei Gesetze, die heute in einer Gleichung zusammengefasst werden.

Merksatz

Faraday-Gesetz: Die Stoffmenge n eines an einer Elektrode umgesetzten Stoffes ist proportional zur Ladung $Q = I \cdot t$ und umgekehrt proportional zur Zahl z der Elektronen je Teilchen:

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

Die **Faraday-Konstante** $F = 96\,485\ \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}$ ist die Ladung von einem Mol Elektronen: $F = N_\mathrm{A} \cdot e = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}} \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C}$.

Versuch: Wasserzersetzung im Hofmann-Apparat

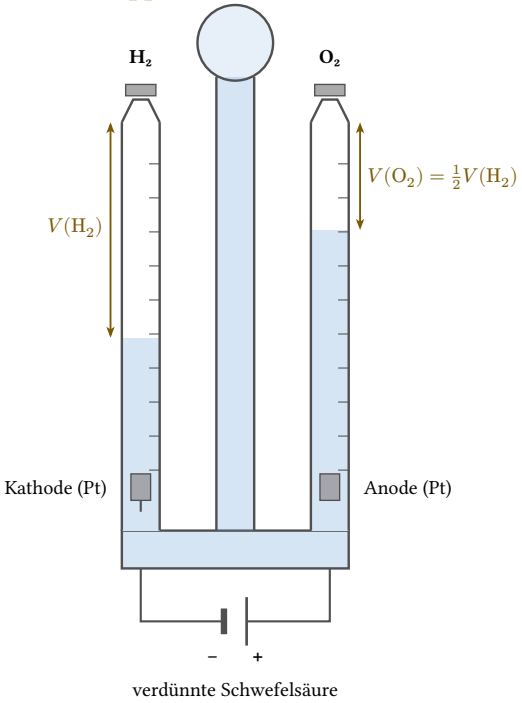


Abbildung 173: Hofmann-Apparat: Wasserstoff und Sauerstoff werden getrennt aufgefangen; Volumenverhältnis 2 : 1.

Durchführung: Der Hofmann-Apparat wird mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Bei konstanter Stromstärke $I = 0{,}50\ \text{A}$ wird 10,0 min elektrolysiert. Die Gasvolumina werden abgelesen (25 °C, 101,3 kPa).

Beobachtung: Am Minuspol entstehen 38 mL Gas, am Pluspol 19 mL. Verdoppelt man die Zeit oder die Stromstärke, verdoppeln sich beide Volumina. Die Knallgasprobe bzw. die Glimmspanprobe zeigen Wasserstoff bzw. Sauerstoff.

Deutung: Die Stoffmenge der Produkte ist proportional zur geflossenen Ladung $Q = I \cdot t$. Für dieselbe Ladung entsteht halb so viel Sauerstoff wie Wasserstoff, weil für ein Sauerstoffmolekül vier Elektronen nötig sind, für ein Wasserstoffmolekül nur zwei.

Sicherheit: Schutzbrille; Schwefelsäure verdünnt reizend (GHS07); Wasserstoff und Sauerstoff nicht gemeinsam auffangen (Knallgas), offene Flammen fernhalten.

Faradays **erstes Gesetz** ist die Proportionalität $n \sim Q$; das **zweite Gesetz** sagt, dass dieselbe Ladung von verschiedenen Stoffen Stoffmengen im Verhältnis $\frac{1}{z}$ abscheidet: Mit 96 485 C erhält man 1 mol Silber ($z = 1$), 0,5 mol Kupfer ($z = 2$) oder $\frac{1}{3}$ mol Aluminium ($z = 3$). Damals war das ein starkes Indiz dafür, dass elektrische Ladung in kleinsten Portionen vorkommt, Jahrzehnte bevor das Elektron entdeckt wurde.

Beispiel 15

Volumina im Hofmann-Apparat. $I = 0{,}50\ \text{A}$, $t = 600\ \text{s}$, $Q = 300\ \text{C}$, molares Volumen $V_\text{m} = 24{,}5\ \frac{\text{L}}{\text{mol}}$ (25 °C, 101,3 kPa).

$$n(\text{H}_2) = \frac{300\ \text{C}}{2 \cdot 96\,485\ \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 1{,}55 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\,, \quad V(\text{H}_2) = n \cdot V_\text{m} = 38{,}1\ \text{mL}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{300\ \text{C}}{4 \cdot 96\,485\ \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 7{,}77 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}\,, \quad V(\text{O}_2) = 19{,}0\ \text{mL}$$

Beispiel 16

Verkupfern. Ein Werkstück wird 30 min bei $I = 0{,}50\ \text{A}$ als Kathode in Kupfersulfatlösung verkupfert ($M(\text{Cu}) = 63{,}5\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$).

$$n(\text{Cu}) = \frac{0{,}50\ \text{A} \cdot 1800\ \text{s}}{2 \cdot 96\,485\ \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 4{,}66 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\,, \quad m(\text{Cu}) = n \cdot M = 0{,}296\ \text{g}$$

Beispiel 17

Energiebedarf für Aluminium. Bei der Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid (in geschmolzenem Kryolith, etwa 960 °C) liegt an jeder Zelle eine Spannung von etwa 4,2 V. Wie viel elektrische Energie braucht man mindestens für 1,00 kg Aluminium ($M = 27{,}0\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$)?

$$n(\text{Al}) = \frac{1000\ \text{g}}{27{,}0\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 37{,}0\ \text{mol}\ , \quad Q = n \cdot z \cdot F = 37{,}0\ \text{mol} \cdot 3 \cdot 96\,485\ \frac{\text{C}}{\text{mol}} = 1{,}07 \cdot 10^7\ \text{C}$$

$$W = U \cdot Q = 4{,}2\ \text{V} \cdot 1{,}07 \cdot 10^7\ \text{C} = 4{,}5 \cdot 10^7\ \text{J} = 12{,}5\ \text{kWh}$$

In der Praxis sind es 13 bis 15 kWh, weil nicht die ganze Ladung Aluminium abscheidet. Recycling von Aluminium braucht dagegen nur etwa 5 % dieser Energie, denn das Metall muss nur umgeschmolzen werden.

Der Anteil der Ladung, der tatsächlich das gewünschte Produkt liefert, heißt **Stromausbeute**. Sie ist kleiner als 100 %, wenn an der Elektrode Nebenreaktionen ablaufen, etwa Wasserstoffbildung bei der Zinkgewinnung.

Typischer Fehler

Falsch: $n = I \cdot t \cdot \frac{F}{z}$ oder „t in Minuten einsetzen“.
Richtig: $n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$ mit I in A, t in s, F in $\frac{\text{C}}{\text{mol}}$; dann ist n in mol, weil $1\ \text{A} \cdot \text{s} = 1\ \text{C}$.

Eine Einheitenkontrolle deckt beide Fehler sofort auf.

Fachbegriffe

Elektrolyse, Elektrolysezelle: durch eine äußere Spannungsquelle erzwungene Redoxreaktion; Anode am Pluspol, Kathode am Minuspol.
Zersetzungsspannung U_Z: kleinste Spannung, bei der eine Elektrolyse dauerhaft abläuft; $U_Z = E(\text{A}) + \eta(\text{A}) - (E(\text{K}) + \eta(\text{K}))$.
Polarisationsspannung: Gegenspannung der galvanischen Zelle, die sich aus den Elektrolyseprodukten bildet.
Überspannung η: zusätzlich nötige Spannung an einer Elektrode wegen kinetischer Hemmung; besonders groß bei Gasen.
Faraday-Gesetz: $n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$; Faraday-Konstante $F = 96\,485\ \frac{\text{C}}{\text{mol}}$.
Stromausbeute: Anteil der Ladung, der das gewünschte Produkt liefert.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Elektrolyse-Labor** ↗

8 Korrosion und Korrosionsschutz

BP 3.4.7 (12) Abi 2027

Rost frisst Autos, Brücken, Schiffe, Rohrleitungen und Bewehrungsstahl in Beton. Eine viel zitierte Studie der amerikanischen Korrosionsgesellschaft NACE schätzte die weltweiten Kosten der Korrosion für 2013 auf etwa 2,5 Billionen US-Dollar, rund 3,4 % der gesamten Wirtschaftsleistung der Welt. Ein guter Teil davon ließe sich mit bekannten Schutzmaßnahmen vermeiden, wenn man versteht, was beim Rosten geschieht.

8.1 Korrosion ist eine elektrochemische Reaktion

Definition

Korrosion ist die Reaktion eines Werkstoffs mit seiner Umgebung, die zu einer messbaren Veränderung und oft zu einer Beeinträchtigung seiner Funktion führt. Bei Metallen ist sie meist eine **elektrochemische Korrosion**: Das Metall wird an anodischen Stellen oxidiert, an kathodischen Stellen wird ein Oxidationsmittel aus der Umgebung reduziert; Elektronen fließen durch das Metall, Ionen durch einen Wasserfilm.

Eine korrodierende Metalloberfläche ist also eine kurzgeschlossene galvanische Zelle: Anode und Kathode liegen auf derselben Oberfläche, der „Draht“ ist das Metall selbst, der Elektrolyt ein Wasserfilm, oft nur wenige Mikrometer dick. Ohne Wasser rostet Eisen deshalb praktisch nicht; in trockener Wüstenluft halten sich Eisenteile jahrhundertelang. Welches Oxidationsmittel die Elektronen aufnimmt, unterscheidet zwei Arten.

8.2 Säurekorrosion

In saurer Umgebung (pH kleiner als etwa 4) nehmen Oxonium-Ionen die Elektronen auf; es entsteht Wasserstoff. Man spricht von **Säurekorrosion** oder Wasserstoffkorrosion:

$$\begin{aligned}\text{Anode:}\quad & \mathrm{Fe} \rightarrow \mathrm{Fe^{2+}} + 2\mathrm{e^-}\\ \text{Kathode:}\quad & 2\mathrm{H_3O^+} + 2\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{H_2} + 2\mathrm{H_2O}\\ \text{gesamt:}\quad & \mathrm{Fe} + 2\mathrm{H_3O^+} \rightarrow \mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{H_2} + 2\mathrm{H_2O}\end{aligned}$$

Säurekorrosion tritt in sauren Industrieabwässern, bei saurem Regen oder in Böden mit Huminsäuren auf. Kohlenstoffdioxid im Wasser (Kohlensäure) reicht für merkliche Säurekorrosion schon aus, etwa in Warmwasserleitungen.

8.3 Sauerstoffkorrosion: das Rosten des Eisens

In neutralem oder schwach alkalischem Wasser ist die Konzentration der Oxonium-Ionen zu klein. Dafür ist fast immer gelöster Sauerstoff da, ein starkes Oxidationsmittel. Das ist die **Sauerstoffkorrosion**:

$$\begin{aligned}\text{Anode:}\quad & \mathrm{Fe} \rightarrow \mathrm{Fe^{2+}} + 2\mathrm{e^-} \quad |\cdot 2\\ \text{Kathode:}\quad & \mathrm{O_2} + 2\mathrm{H_2O} + 4\mathrm{e^-} \rightarrow 4\mathrm{OH^-}\\ \text{gesamt:}\quad & 2\ \mathrm{Fe} + \mathrm{O_2} + 2\mathrm{H_2O} \rightarrow 2\mathrm{Fe^{2+}} + 4\mathrm{OH^-}\end{aligned}$$

Die Eisen(II)-Ionen und die Hydroxid-Ionen diffundieren aufeinander zu und bilden grünlich-weißes Eisen(II)-hydroxid, das von weiterem Sauerstoff zu braunem Eisen(III)-oxidhydroxid oxidiert wird:

$$\mathrm{Fe^{2+}} + 2\mathrm{OH^-} \rightarrow \mathrm{Fe(OH)_2} \qquad 4\mathrm{Fe(OH)_2} + \mathrm{O_2} \rightarrow 4\ \mathrm{FeO(OH)} + 2\mathrm{H_2O}$$

Rost ist ein Gemisch aus Eisenoxidhydroxiden und wasserhaltigem Eisen(III)-oxid, vereinfacht $\mathrm{FeO(OH)}$ oder $\mathrm{Fe_2O_3} \cdot x\mathrm{H_2O}$. Anders als die dichte Oxidschicht auf Aluminium ist Rost porös und blättert ab. Er schützt das Eisen darunter nicht, im Gegenteil: Unter Rost hält sich Feuchtigkeit, und die Korrosion geht immer weiter, bis das Eisen durch ist.

Versuch: Tropfenversuch nach Evans

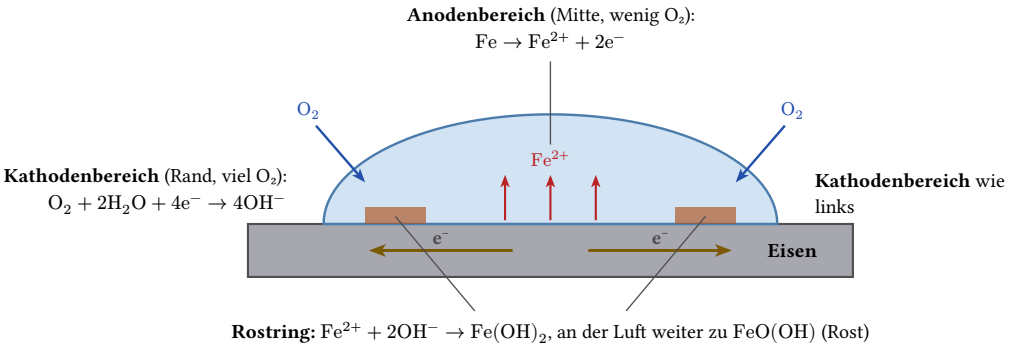


Abbildung 174: Tropfenversuch nach Evans: Sauerstoffkorrosion unter einem Salzwassertropfen.

Durchführung: Auf ein blank geschmirgeltes, entfettetes Eisenblech gibt man einen großen Tropfen Kochsalzlösung ($w = 3\%$), die mit etwas Kaliumhexacyanidoferrat(III)-Lösung und Phenolphthalein versetzt ist (Ferroxyl-Indikator). Man beobachtet einige Minuten bis eine Stunde.

Beobachtung: In der Mitte des Tropfens färbt sich die Lösung blau, am Rand rosa. Nach längerer Zeit bildet sich dazwischen ein brauner Ring.

Deutung: Blau zeigt Eisen(II)-Ionen an (Berliner Blau), rosa zeigt Hydroxid-Ionen an. In der Mitte, wo wenig Sauerstoff hinkommt, wird Eisen oxidiert (anodischer Bereich). Am Rand, wo Sauerstoff aus der Luft leicht eindiffundiert, wird Sauerstoff reduziert (kathodischer Bereich). Wo die Ionen aufeinandertreffen, entsteht Rost.

Sicherheit: Schutzbrille; Phenolphthaleinlösung ist entzündbar (Ethanol) und steht im Verdacht, Krebs zu erzeugen (GHS02, GHS08); Kaliumhexacyanidoferrat(III) nicht mit Säure erhitzen.

Der Tropfenversuch zeigt, dass die Korrosion dort angreift, wo **wenig** Sauerstoff ist, und nicht dort, wo viel ist. Das ist eine Konzentrationszelle (Kapitel 6): Nach der Nernst-Gleichung ist das Potenzial der Sauerstoffelektrode umso höher, je größer die Sauerstoffkonzentration ist. Bereiche mit viel Sauerstoff werden deshalb zur Kathode, Bereiche mit wenig Sauerstoff zur Anode. Man spricht von einem **Belüftungselement**. Es erklärt, warum Eisen in Spalten, unter Schmutz, unter Dichtungen oder unter einer beschädigten Lackschicht besonders stark rostet: Dort kommt kaum Sauerstoff hin, die Korrosion frisst sich in die Tiefe, während die gut belüftete Umgebung als Kathode arbeitet.

Salz beschleunigt die Korrosion stark. Es macht den Wasserfilm leitfähig, und Chlorid-Ionen zerstören schützende Oxidschichten. Deshalb rosten Autos im Winter (Streusalz) und Schiffe im Meer besonders schnell.

8.4 Kontaktkorrosion und Lokalelemente

Berühren sich zwei verschiedene Metalle und sind sie von einem Elektrolyten benetzt, entsteht eine kurzgeschlossene galvanische Zelle, ein **Lokalelement**. Das unedlere Metall wird zur Anode und korrodiert verstärkt, das edlere wird zur Kathode, an der Sauerstoff oder Oxonium-Ionen reduziert werden (Abbildung 175). Diese **Kontaktkorrosion** ist gefürchtet: Eine Stahlschraube in einem Kupferblech rostet schnell weg, eine Aluminiumniete in einem Stahlblech ebenso. Lokalelemente entstehen auch im Inneren eines Metalls, wenn Fremdmetalle oder verschiedene Phasen nebeneinanderliegen. Deshalb löst sich Rohzink mit Verunreinigungen aus Kupfer in Säure viel schneller als reines Zink: An den Kupferstellen entsteht Wasserstoff leichter (kleinere Überspannung), und das Zink gibt die Elektronen dorthin ab.

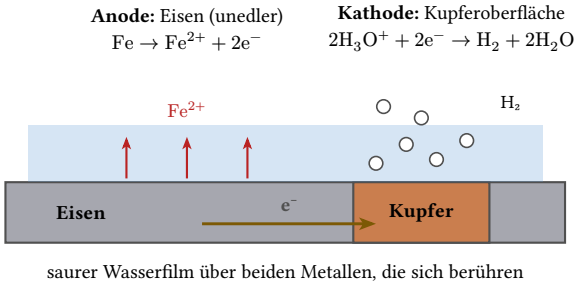


Abbildung 175: Lokalelement aus Eisen und Kupfer in einem sauren Wasserfilm. Eisen ist die Anode und löst sich auf; an der Kupferoberfläche entsteht Wasserstoff.

8.5 Korrosionsschutz

Man kann den Korrosionsvorgang an jeder Stelle unterbrechen: das Metall vom Elektrolyten trennen, die Anodenreaktion verhindern oder dem Metall von außen Elektronen liefern.

Passiver Schutz durch Überzüge. Lacke, Kunststoffbeschichtungen, Emaille (Badewannen) oder Öle trennen das Metall von Wasser und Sauerstoff. Sie schützen nur, solange sie unverletzt sind. Metallische Überzüge wirken unterschiedlich, je nachdem, ob das Überzugsmetall edler oder unedler ist als Eisen:

- **Verzinken** (Feuerverzinken von Leitplanken, Masten, Karosserieblechen): Zink ist unedler als Eisen. Wird die Zinkschicht verletzt, bildet sich ein Lokalelement, in dem Zink die Anode ist und sich auflöst, während das Eisen als Kathode geschützt bleibt. Zink bildet zudem an der Luft eine schützende Schicht aus Zinkoxid und Zinkcarbonat.
- **Verzinnen** (Weißblech für Konservendosen) oder **Verchromen**: Zinn ist edler als Eisen. Solange die Schicht dicht ist, schützt sie gut. Bei einem Kratzer wird aber das Eisen zur Anode des Lokalelements und rostet schneller als ohne Überzug.

Passivierung. Manche unedle Metalle bilden von selbst eine dichte, festhaftende Oxidschicht: Aluminium (Al_2O_3), Chrom, Titan. Beim Eloxieren wird die Oxidschicht von Aluminium durch anodische Oxidation künstlich verstärkt. Edelstahl enthält mindestens etwa 10,5 % Chrom, das an der Oberfläche eine nur wenige Nanometer dicke, aber dichte Chromoxidschicht bildet, die sich nach einer Verletzung von selbst erneuert.

Kathodischer Schutz. Man liefert dem zu schützenden Eisen von außen so viele Elektronen, dass es nicht oxidiert wird; es wird insgesamt zur Kathode.

- Mit einer **Opferanode**: Ein Block aus einem unedleren Metall (Magnesium, Zink oder Aluminium) wird leitend mit dem Stahl verbunden. Die Opferanode löst sich mit der Zeit auf und muss ersetzt werden (Abbildung 176). So werden Schiffsrümpfe, Warmwasserspeicher (Magnesiumstab), Rohrleitungen und Tanks im Erdreich geschützt.
- Mit **Fremdstrom**: Eine Gleichspannungsquelle wird mit dem Minuspol an den Stahl und mit dem Pluspol an eine Hilfsanode aus einem beständigen Material (Graphit, platiniertes Titan) angeschlossen. Das ist eine Elektrolyse, bei der der Stahl die Kathode ist. Pipelines, Brückenpfeiler und Spundwände in Häfen werden so geschützt.

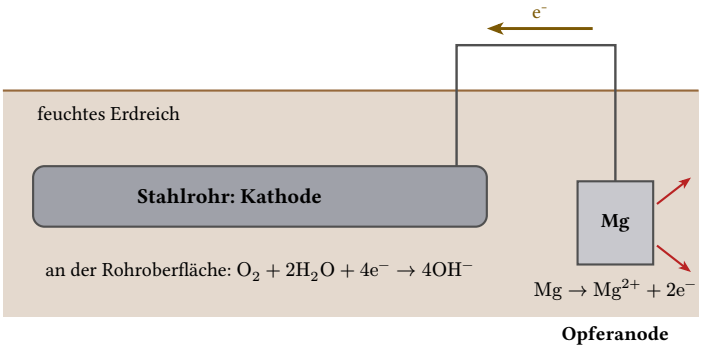


Abbildung 176: Kathodischer Korrosionsschutz eines Stahlrohres im Erdreich durch eine Opferanode aus Magnesium. Das Magnesium liefert die Elektronen, das Rohr wird zur Kathode.

Weitere Maßnahmen. Werkstoffwahl (Edelstahl, Kunststoff), konstruktive Maßnahmen (Wasser ablaufen lassen, Spalten vermeiden, verschiedene Metalle durch isolierende Zwischenlagen trennen) und Korrosionsinhibitoren, Stoffe, die dem Wasser in kleinen Mengen zugesetzt werden und die Elektrodenreaktionen hemmen (etwa in Kühlwasserkreisläufen).

Typischer Fehler

Falsch: Rost entsteht dort, wo am meisten Sauerstoff ist, weil Sauerstoff das Eisen oxidiert.

Richtig: Das Eisen wird dort oxidiert (Anode), wo **wenig** Sauerstoff ist. Wo viel Sauerstoff ist, wird Sauerstoff reduziert (Kathode). Der Rost bildet sich, wo die Eisen(II)- und Hydroxid-Ionen zusammentreffen.

Deshalb rostet Eisen unter einem Wassertropfen in der Mitte und unter einer Lackblase am Grund der Blase.

Fachbegriffe

Korrosion: Reaktion eines Werkstoffs mit seiner Umgebung, die ihn messbar verändert; bei Metallen meist elektrochemisch.
Säurekorrosion: Korrosion, bei der Oxonium-Ionen zu Wasserstoff reduziert werden (saure Umgebung).
Sauerstoffkorrosion: Korrosion, bei der gelöster Sauerstoff zu Hydroxid-Ionen reduziert wird (neutrale Umgebung); Rostbildung.
Belüftungselement: Konzentrationszelle durch verschiedene Sauerstoffkonzentrationen; sauerstoffarme Bereiche werden zur Anode.
Lokalelement, Kontaktkorrosion: kurzgeschlossene galvanische Zelle aus zwei sich berührenden Metallen; das unedlere korrodiert.
Opferanode: unedleres Metall, das leitend mit dem Werkstück verbunden ist und sich statt seiner auflöst (kathodischer Schutz).
Passivierung: Schutz durch eine dichte Oxidschicht (Aluminium, Chrom, Edelstahl).

Üben: **noctua** ↗

9 Batterien und Akkumulatoren

BP 3.4.7 (14) Abi 2027

Batterien stecken in Fernbedienungen, Uhren und Rauchmeldern, Akkus in Smartphones, Laptops, E-Bikes, Elektroautos und in großen Speichern, die Solarstrom für die Nacht aufbewahren. Alle sind galvanische Zellen. Sie unterscheiden sich darin, welche Redoxpaare sie nutzen, wie viel Energie sie je Kilogramm speichern und ob man sie wieder aufladen kann.

9.1 Grundbegriffe

Definition

- Eine **Batterie** im engeren Sinn (**Primärzelle**) ist eine galvanische Zelle, die nach dem Entladen verbraucht ist. Umgangssprachlich heißt jede Zusammenschaltung von Zellen Batterie.
- Ein **Akkumulator** (**Sekundärzelle**) ist eine galvanische Zelle, deren Zellreaktion sich durch Elektrolyse umkehren lässt: Beim **Entladen** arbeitet er als galvanische Zelle, beim **Laden** als Elektrolysezelle.
- Kenngrößen: **Nennspannung** U (V); **Kapazität**, die entnehmbare Ladung Q (meist in Ah oder mAh; $1\ \text{Ah} = 3600\ \text{C}$); gespeicherte **Energie** $W = U \cdot Q$ (Wh); **spezifische Energie** (Wh je kg) und **Energiedichte** (Wh je L); Zahl der möglichen Lade-Entlade-Zyklen; Selbstentladung.

Beim Akku ist besondere Sorgfalt bei Anode und Kathode nötig. Die negative Elektrode ist beim Entladen die Anode (Oxidation), beim Laden aber die Kathode (Reduktion). Deshalb spricht man bei Akkus besser von **negativer** und **positiver Elektrode**.

9.2 Die Alkali-Mangan-Zelle

Die verbreitetste Batterie (AA, AAA) ist die **Alkali-Mangan-Zelle**. Sie enthält Zinkpulver als negative Elektrode, Braunstein MnO_2 mit Graphit als positive Elektrode und Kalilauge als Elektrolyt, eingedickt zu einem Gel. Vereinfacht laufen beim Entladen ab:

$$\text{negative Elektrode (Anode):} \quad \text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$$

$$\text{positive Elektrode (Kathode):} \quad 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\ \text{MnO(OH)} + 2\text{OH}^-$$

Die Nennspannung beträgt 1,5 V. Mangan wird von +IV auf +III reduziert, Zink von 0 auf +II oxidiert. Die Zellreaktion ist praktisch nicht umkehrbar: Beim Versuch, eine solche Zelle zu laden, bilden sich Gase, die Zelle kann auslaufen oder platzen.

9.3 Der Bleiakkumulator

Der älteste wiederaufladbare Akku (Gaston Planté, 1859) ist bis heute die Starterbatterie fast jedes Autos. Eine Zelle des **Bleiakkumulator**s enthält ein Gitter mit Blei als negative Elektrode, ein Gitter mit Blei(IV)-oxid PbO_2 als positive Elektrode und Schwefelsäure ($w \approx 37\%$, Dichte im geladenen Zustand etwa $1{,}28\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) als Elektrolyt.

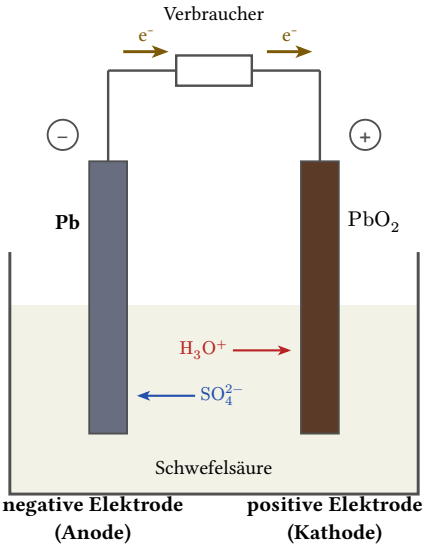


Abbildung 177: Bleiakkumulator beim Entladen. An beiden Elektroden entsteht schwerlösliches Blei(II)-sulfat; Schwefelsäure wird verbraucht. Die Ionenpfeile deuten nur an, dass Sulfat-Ionen an beiden Elektroden gebraucht werden.

Beim **Entladen** entsteht an beiden Elektroden Blei(II)-sulfat, das als feste Schicht auf den Gittern haften bleibt:

$$\begin{aligned}
\text{negative Elektrode (Anode):} &\quad \mathrm{Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-} && E^\circ = -0{,}36\ \mathrm{V} \\
\text{positive Elektrode (Kathode):} &\quad \mathrm{PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 6H_2O} && E^\circ = +1{,}69\ \mathrm{V} \\
\text{gesamt:} &\quad \mathrm{Pb + PbO_2 + 2SO_4^{2-} + 4H_3O^+ \rightarrow 2PbSO_4 + 6H_2O}
\end{aligned}$$

Das ist eine Komproportionierung: Blei mit den Oxidationszahlen 0 und +IV wird zu Blei mit +II. Die Zellspannung unter Standardbedingungen ist $\Delta E^\circ = 1{,}69\ \mathrm{V} - (-0{,}36\ \mathrm{V}) = 2{,}05\ \mathrm{V}$; eine Starterbatterie mit 12 V besteht aus sechs in Reihe geschalteten Zellen. Weil beim Entladen Schwefelsäure verbraucht wird und Wasser entsteht, sinkt die Dichte der Säure. Mit einem Säureheber kann man daran den Ladezustand ablesen.

Beim **Laden** wird die Zellreaktion durch Elektrolyse umgekehrt. Die negative Elektrode ist jetzt Kathode: An ihr wird Blei(II)-sulfat zu Blei reduziert. Eigentlich müsste sich dort Wasserstoff bilden, denn $E^\circ(\mathrm{PbSO_4/Pb}) = -0{,}36\ \mathrm{V}$ ist kleiner als das Potenzial der Oxonium-Ionen. Weil Wasserstoff an Blei aber eine sehr hohe Überspannung hat, entsteht Blei. Erst wenn fast alles Blei(II)-sulfat umgesetzt ist und man mit über etwa 2,4 V je Zelle weiterlädt, beginnt die Zersetzung des Wassers („Gasen“). Es entsteht Knallgas; Batterieräume müssen deshalb belüftet werden.

Möglichkeiten und Probleme: Bleiakkus sind billig, robust, liefern kurzzeitig sehr hohe Ströme (Anlasser) und werden in der EU nahezu vollständig recycelt. Sie sind aber schwer (nur etwa 30 bis 50 Wh je kg), und Blei ist giftig. Bei Tiefentladung oder langem Stehen wächst das Blei(II)-sulfat zu groben Kristallen, die sich beim Laden nicht mehr umsetzen (**Sulfatierung**), und die Kapazität sinkt.

9.4 Der Lithium-Ionen-Akku

Lithium ist das Metall mit dem kleinsten Standardpotenzial ($-3{,}04\ \mathrm{V}$) und zugleich das leichteste Metall. Ein Akku mit Lithium kann also hohe Spannung bei kleiner Masse liefern. Metallisches Lithium ist aber gefährlich: Es reagiert heftig mit Wasser, und beim Laden wachsen nadelförmige Lithiumkristalle (Dendriten), die einen Kurzschluss verursachen können. Der **Lithium-Ionen-Akku** umgeht das, indem er kein metallisches Lithium enthält. Lithium-Ionen werden in Wirtsgitter eingelagert (**Interkalation**) und pendeln beim Laden und Entladen zwischen zwei Elektroden hin und her (Abbildung 178):

- Die negative Elektrode besteht aus **Graphit** auf einer Kupferfolie. Im geladenen Zustand sitzen Lithiumatome zwischen den Graphitschichten ($\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6$, höchstens $\mathrm{LiC_6}$).
- Die positive Elektrode besteht aus einem **Übergangsmetalloxid** mit Schichtstruktur auf einer Aluminiumfolie, klassisch Lithiumcobaltoxid $\mathrm{LiCoO_2}$, heute oft Mischoxide aus Nickel, Mangan und Cobalt (NMC) oder Lithiumeisenphosphat $\mathrm{LiFePO_4}$ (LFP).

- Der Elektrolyt ist ein Lithiumsalz (meist $LiPF_6$) in einem organischen Lösungsmittel (Carbonate). Wasser kommt nicht infrage, weil es bei Zellspannungen über etwa 1,23 V zersetzt würde. Ein poröser Kunststoff-**Separator** trennt die Elektroden.

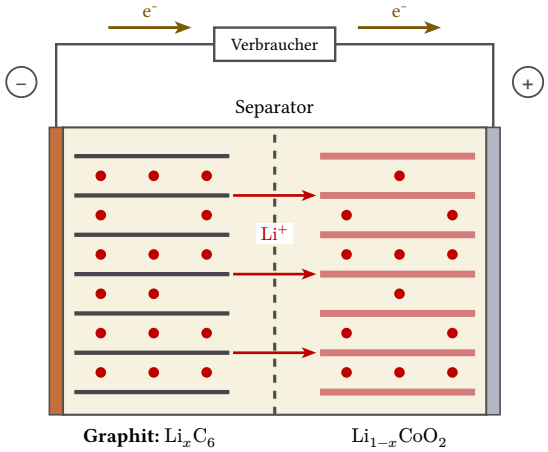


Abbildung 178: Lithium-Ionen-Akku beim Entladen (schematisch). Lithium-Ionen wandern durch den Elektrolyten aus dem Graphit in das Schichtoxid, Elektronen fließen durch den äußeren Stromkreis.

Beim Entladen laufen ab ($0 < x < 1$):

$$\text{negative Elektrode:} \quad Li_xC_6 \rightarrow C_6 + x\,Li^+ + x\,e^-$$

$$\text{positive Elektrode:} \quad Li_{1-x}CoO_2 + x\,Li^+ + x\,e^- \rightarrow LiCoO_2$$

Oxidiert und reduziert wird dabei nicht das Lithium, das immer als Li^+ vorliegt: An der positiven Elektrode wird Cobalt von +IV auf +III reduziert, an der negativen gibt das Graphitgitter die Elektronen ab, die beim Laden auf ihm gespeichert wurden. Weil die Ionen hin und her schaukeln, spricht man vom **Schaukelstuhl-Prinzip**. Die Nennspannung beträgt 3,6 bis 3,7 V (LFP: 3,2 V).

Beim ersten Laden zersetzt sich ein wenig Elektrolyt an der Graphitoberfläche und bildet eine dünne Schutzschicht (SEI, *solid electrolyte interphase*), die Lithium-Ionen durchlässt, aber weitere Zersetzung verhindert. Mit jedem Zyklus wächst sie etwas, bindet Lithium und lässt den Akku altern.

Beispiel 18

Wie viel Lithium arbeitet in einem Smartphone-Akku? Angaben: 3,85 V, 4500 mAh ($M(\mathrm{Li}) = 6{,}94\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$).

$$W = U \cdot Q = 3{,}85\ \mathrm{V} \cdot 4{,}5\ \mathrm{Ah} = 17{,}3\ \mathrm{Wh}\,, \quad Q = 4{,}5\ \mathrm{A} \cdot 3600\ \mathrm{s} = 16\,200\ \mathrm{C}$$

$$n(\mathrm{Li^+}) = n(\mathrm{e^-}) = \frac{Q}{F} = \frac{16\,200\ \mathrm{C}}{96\,485\ \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}} = 0{,}168\ \mathrm{mol}\,, \quad m(\mathrm{Li}) = 0{,}168\ \mathrm{mol} \cdot 6{,}94\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} = 1{,}17\ \mathrm{g}$$

Nur gut ein Gramm Lithium pendelt hin und her. Der Akku wiegt etwa 60 g; den Großteil machen Graphit, Metalloxid, Folien, Elektrolyt und Gehäuse aus.

9.5 Möglichkeiten und Probleme im Vergleich

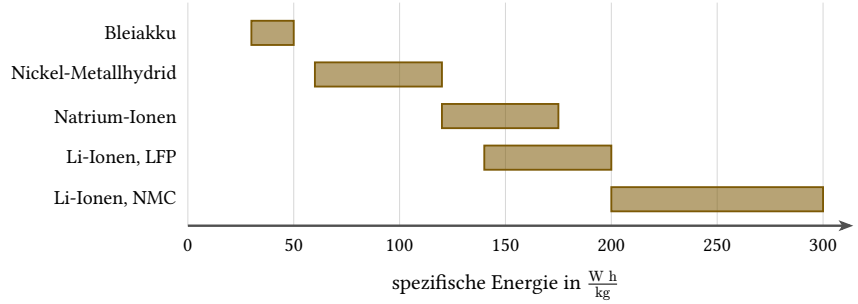


Abbildung 179: Spezifische Energie verschiedener Akkutypen auf Zellebene (Richtwerte, Stand etwa 2025, gerundet). Zum Vergleich: Benzin speichert etwa 12 000 Wh je kg chemische Energie, ein Verbrennungsmotor nutzt davon aber nur rund ein Drittel.

Lithium-Ionen-Akkus haben die höchste spezifische Energie, eine geringe Selbstentladung und kein „Gedächtnis“; deshalb haben sie die mobile Elektronik und die Elektromobilität erst möglich gemacht. Ihre Probleme:

- **Sicherheit:** Der organische Elektrolyt ist brennbar. Bei Beschädigung, Überladung oder Überhitzung kann eine Zelle „thermisch durchgehen“: Zersetzungsreaktionen setzen Wärme frei, die weitere Reaktionen beschleunigt. Ein Batteriemanagementsystem überwacht deshalb Spannung und Temperatur jeder Zelle.
- **Alterung:** Die Kapazität sinkt mit Zahl der Zyklen, mit hohen Temperaturen und mit dauerhaft vollem Ladezustand.
- **Rohstoffe:** Lithium, Cobalt, Nickel, Graphit und Kupfer müssen abgebaut werden, oft unter problematischen Bedingungen (Kapitel 10).
- **Kosten** und **Recycling:** Das Zerlegen ist aufwendig, die Rückgewinnung der Metalle bisher teuer.

Typischer Fehler

Falsch: In einem Lithium-Ionen-Akku wird Lithium oxidiert und reduziert.

Richtig: Lithium liegt in beiden Elektroden als Li^+ vor. Reduziert bzw. oxidiert werden das Übergangsmetall der positiven Elektrode (Co: +IV $\rightleftharpoons$ +III) und das Graphitgitter der negativen Elektrode.

Im Bleiakku ist es ähnlich: Die Sulfat-Ionen werden nicht verändert, sie werden nur in das Blei(II)-sulfat eingebaut.

Fachbegriffe

Batterie (Primärzelle): nicht wiederaufladbare galvanische Zelle.
Akkumulator (Sekundärzelle): wiederaufladbare galvanische Zelle; Laden ist eine Elektrolyse.
Bleiakkumulator: $Pb \mid H_2SO_4 \mid PbO_2$; beim Entladen entsteht an beiden Elektroden $PbSO_4$; etwa 2 V je Zelle.
Lithium-Ionen-Akku: Akku nach dem Schaukelstuhl-Prinzip; Lithium-Ionen werden in Graphit bzw. ein Metalloxid eingelagert.
Kapazität, spezifische Energie: entnehmbare Ladung bzw. gespeicherte Energie je Masse.
Interkalation: Einlagerung von Ionen in ein Wirtsgitter, ohne dass sich dessen Struktur grundlegend ändert.

Üben: **noctua** ↗

10 Brennstoffzellen und Nachhaltigkeit

BP 3.4.7 (15), 3.4.7 (14) Abi 2027

Batterien und Akkus enthalten ihre Reaktionspartner von Anfang an; sind sie verbraucht, ist die Zelle leer. Was wäre, wenn man die Reaktionspartner ständig von außen nachfüllen könnte, wie Benzin in einen Motor? Dann hätte man eine galvanische Zelle, die läuft, solange man sie versorgt.

10.1 Die Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle

Eine **Brennstoffzelle** ist eine galvanische Zelle, der die Reaktionspartner (ein Brennstoff und ein Oxidationsmittel) laufend zugeführt und die Produkte laufend abgeführt werden. Die häufigste Bauart für Fahrzeuge ist die **PEM-Brennstoffzelle** (Polymerelektrolytmembran, Abbildung 180). Ihr Herz ist eine dünne Kunststoffmembran, die Protonen (als hydratisierte Oxonium-Ionen) leitet, aber keine Elektronen und keine Gase durchlässt. Auf beiden Seiten liegen poröse Elektroden mit fein verteiltem Platin als Katalysator.

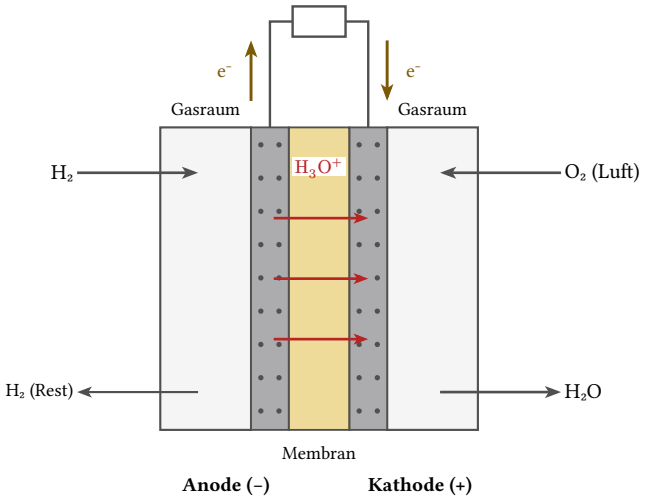


Abbildung 180: PEM-Brennstoffzelle. Wasserstoff wird an der Anode oxidiert, Sauerstoff an der Kathode reduziert; die Membran leitet die Oxonium-Ionen, der äußere Stromkreis die Elektronen.

$$\text{Anode } (-): \quad \mathrm{H_2} + 2\mathrm{H_2O} \rightarrow 2\mathrm{H_3O^+} + 2\mathrm{e^-} \quad | \cdot 2 \quad E^\circ = 0{,}00\ \mathrm{V}$$

$$\text{Kathode } (+): \quad \mathrm{O_2} + 4\mathrm{H_3O^+} + 4\mathrm{e^-} \rightarrow 6\mathrm{H_2O} \qquad E^\circ = +1{,}23\ \mathrm{V}$$

$$\text{gesamt:} \quad 2\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} \rightarrow 2\mathrm{H_2O}$$

Die Zellspannung unter Standardbedingungen beträgt $\Delta E^\circ = 1{,}23\ \mathrm{V}$. Unter Last liefert eine Zelle wegen Überspannungen (vor allem bei der Sauerstoffreduktion) und Innenwiderstand nur 0,6 bis 0,8 V; für ein Auto schaltet man einige hundert Zellen zu einem **Stapel** (Stack) in Reihe. Weitere Bauarten sind die alkalische Brennstoffzelle (Kalilauge als Elektrolyt; sie versorgte die Apollo-Raumschiffe), die Direktmethanol-Brennstoffzelle und die Festoxid-Brennstoffzelle, die bei 600 bis 1000 °C arbeitet und auch Erdgas oder Biogas umsetzen kann.

10.2 Wirkungsgrad

Wie viel der Energie des Wasserstoffs liefert eine Brennstoffzelle als elektrische Energie? Bei der Verbrennung von Wasserstoff zu flüssigem Wasser wird die Reaktionsenthalpie $\Delta_\mathrm{r}H^\circ = -285{,}8\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ frei (Brennwert, CL1). Als elektrische Arbeit nutzbar ist höchstens die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -237{,}1\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$; der Rest ($T\Delta_\mathrm{r}S$) geht als Wärme ab, weil die Entropie bei der Reaktion abnimmt. Der **theoretische Wirkungsgrad** ist

$$\eta_\mathrm{theor} = \frac{\Delta_\mathrm{r}G^\circ}{\Delta_\mathrm{r}H^\circ} = \frac{-237{,}1\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}}{-285{,}8\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}} = 0{,}83 = 83\%.$$

Aus $\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -zF\Delta E^\circ$ folgt umgekehrt die Zellspannung: $\Delta E^\circ = \frac{237\,100\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}}{2 \cdot 96\,485\ \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}} = 1{,}23\ \mathrm{V}$. Arbeitet eine Zelle bei 0,7 V, ist ihr Wirkungsgrad bezogen auf den Brennwert nur $\frac{0{,}7\ \mathrm{V} \cdot 2 \cdot F}{285{,}8\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}} \approx 47\%$. Das ist immer noch mehr als bei einem Verbrennungsmotor, dessen Wirkungsgrad durch den Carnot-Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine begrenzt ist. Brennstoffzellen wandeln chemische Energie **direkt** in elektrische um, ohne den Umweg über Wärme.

10.3 Woher kommt der Wasserstoff?

Eine Brennstoffzelle ist nur so sauber wie ihr Wasserstoff. Heute wird der meiste Wasserstoff aus Erdgas durch Dampfreformierung hergestellt ($CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ in der Summe); dabei entsteht Kohlenstoffdioxid („grauer" Wasserstoff). „Grüner" Wasserstoff entsteht durch Elektrolyse von Wasser mit Strom aus Wind und Sonne. Pro Kilogramm Wasserstoff braucht man dafür in der Praxis gut 50 kWh elektrische Energie; die Brennstoffzelle gibt davon später vielleicht 15 bis 20 kWh als Strom zurück. Von der Energie, mit der man Wasserstoff herstellt, kommt also nur etwa ein Drittel wieder als Strom heraus, bei einem Lithium-Ionen-Akku dagegen rund 90 %.

10.4 Elektrochemische Stromquellen und Nachhaltigkeit

Akkus und Brennstoffzellen sind zentrale Bausteine der Energiewende: Sie machen Fahrzeuge ohne Verbrennungsmotor möglich und speichern Strom aus Wind und Sonne, der nicht immer dann anfällt, wenn er gebraucht wird. Ob sie wirklich nachhaltig sind, hängt aber von vielen Faktoren ab. Eine Bewertung muss **ökologische**, **ökonomische** und **soziale** Gesichtspunkte einbeziehen und den ganzen Lebensweg betrachten, von der Rohstoffgewinnung über Herstellung und Nutzung bis zum Recycling.

Rohstoffe. Etwa drei Viertel des weltweit geförderten Cobalts stammen aus der Demokratischen Republik Kongo (US Geological Survey, 2024), zum Teil aus Kleinbergbau unter gefährlichen Bedingungen und mit Kinderarbeit. Lithium wird unter anderem aus Salzseen in den Anden gewonnen; in diesen trockenen Gebieten verdunstet dabei viel Wasser, was Landwirtschaft und Ökosysteme belasten kann. Graphit und die Weiterverarbeitung vieler Batterierohstoffe konzentrieren sich auf wenige Länder, was Abhängigkeiten schafft.

Aktuelle Entwicklungen, die diese Probleme verringern sollen:

- **Lithiumeisenphosphat (LFP)**: kein Cobalt und kein Nickel, sehr sicher und langlebig, aber geringere spezifische Energie; inzwischen in vielen Elektroautos und Heimspeichern.
- **Natrium-Ionen-Akkus**: Natrium statt Lithium, aus Kochsalz praktisch unbegrenzt verfügbar; Aluminium statt Kupfer als Stromableiter; seit wenigen Jahren in Serienfertigung, noch mit geringerer spezifischer Energie.
- **Feststoffakkus**: fester statt flüssiger Elektrolyt, nicht brennbar, eventuell mit metallischem Lithium; noch in Entwicklung.
- **Redox-Flow-Batterien** für stationäre Speicher: Die Redoxpaare (etwa verschiedene Oxidationsstufen des Vanadiums) sind in Lösungen gelöst, die in großen Tanks lagern und durch die Zelle gepumpt werden. Energie (Tankgröße) und Leistung (Zellfläche) lassen sich getrennt wählen.
- **Recycling:** Die EU-Batterieverordnung von 2023 schreibt vor, aus Altbatterien schrittweise mehr Lithium, Cobalt, Nickel, Kupfer und Blei zurückzugewinnen (bis Ende 2031 zum Beispiel 80 % des Lithiums und 95 % von Cobalt und Nickel) und ab den 2030er-Jahren Mindestanteile recycelter Metalle in neuen Akkus einzusetzen. Ausgediente Autoakkus mit noch 70 bis 80 % Kapazität können vorher ein „zweites Leben" als stationäre Speicher führen.
- **Brennstoffzellen** sind vor allem dort im Gespräch, wo Akkus zu schwer wären oder zu lange laden müssten: Lastwagen, Züge auf nicht elektrifizierten Strecken, Schiffe, Notstromversorgung. Für Pkw hat sich der Akku weitgehend durchgesetzt.

Diskutieren und Bewerten: So gehst du vor

Bei Aufgaben mit den Operatoren **diskutieren**, **beurteilen** und **bewerten** (siehe Operatorenliste) erwartet man:

a) die Fragestellung und die Kriterien klar benennen (zum Beispiel Energiebedarf, Rohstoffe, Sicherheit, Kosten, soziale Folgen),
b) Argumente dafür und dagegen fachlich begründen, mit chemischen Fakten (Potenziale, Energiedichten, Wirkungsgrade, Reaktionen),
c) die Argumente gewichten und gegeneinander abwägen,
d) ein begründetes Urteil formulieren: beim **Beurteilen** ein Sachurteil nach fachlichen Kriterien, beim **Bewerten** ein Werturteil, das gesellschaftliche Werte und Normen einbezieht.

Ein Urteil wie „Akkus sind besser" ohne Kriterien und ohne Gegenargumente genügt nicht.

Fachbegriffe

Brennstoffzelle: galvanische Zelle mit laufender Zufuhr von Brennstoff und Oxidationsmittel; PEM-Zelle: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, $\Delta E° = 1{,}23\ \mathrm{V}$.
theoretischer Wirkungsgrad: $\eta = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H}$, bei der Wasserstoff-Brennstoffzelle 83 %.
grüner Wasserstoff: durch Elektrolyse mit Strom aus erneuerbaren Quellen hergestellter Wasserstoff.
Redox-Flow-Batterie: Akku mit gelösten Redoxpaaren in Tanks; Energie und Leistung getrennt skalierbar.

Üben: **noctua** ↗

