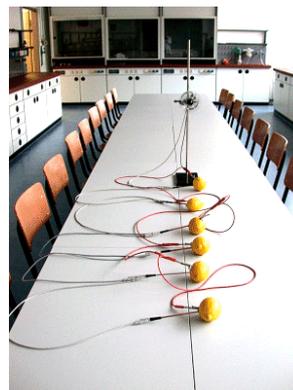
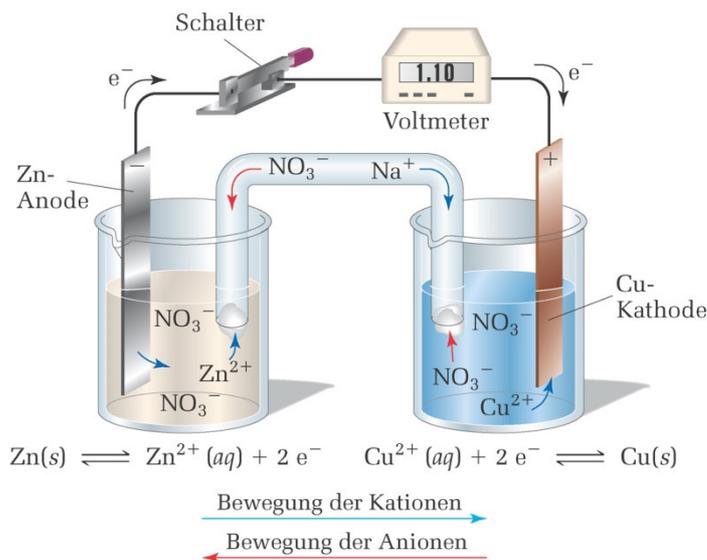


Redox-Reaktionen

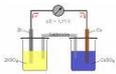
Das Lernziel dieser Unterrichtseinheit beinhaltet folgende Punkte:

Was ist eine Redoxreaktion, Oxidationszahl, Korrosion von Metallen, wie funktioniert eine Batterie, Brennstoffzellen und vieles mehr ...



Many thanks for the download. More documents and much more on www.rainer.ch

kind regards, Dr. R. Steiger

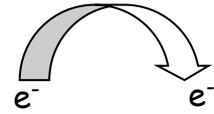


8.1 Redox-Reaktionen

8.1.1 Definitionen

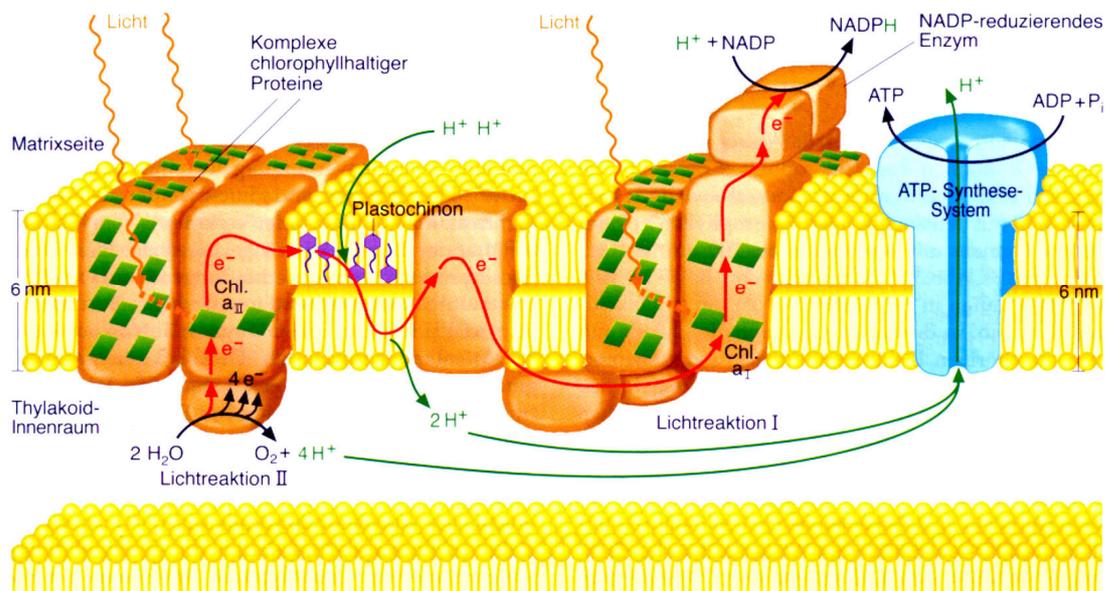


Redoxreaktionen sind Elektronenübertragungsreaktionen.
Säure-Base-Reaktionen sind Protonenübertragungsreaktionen.



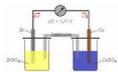
Es handelt sich hier also um eine ganz neue Reaktionsklasse mit eigenen Gesetzmässigkeiten aber auch vielen Parallelen zu Säure-Base-Reaktionen.

Typische Redox-Reaktionen



Die Fotosynthese, also die Reaktion von Kohlenstoffdioxid und Wasser zu Glucose und Sauerstoff nach $6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g})$ lässt sich bekanntlich in Primärvorgänge (Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie) und Sekundärvorgänge (Synthese von Glucose aus CO_2 und H_2O) unterteilen. Die Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie (ATP) in der Membran der Chloroplasten beginnt mit der Reaktion von Wasser zu Sauerstoff und 4 Protonen. Die freiwerdenden Elektronen werden von der einen Seite der Membran zur anderen über eine recht komplizierte Kette von Proteinen weitergereicht. Es handelt sich dabei also um eine Elektronenübertragungsreaktion.

Zur Klärung von Gesetzmässigkeiten bei Elektronenübertragungsreaktionen ist dieses System viel zu komplex. Ausserdem lassen sich nur schlecht Experimente gestalten. Daher ist es sinnvoll einen Schritt zurückzugehen und 2 Reaktionen mit Magnesiummetall zu besprechen.



Reaktion einer Salzsäurelösung mit Magnesium

Beobachtung:

Elektronenübertragungsreaktion

Reaktion von Sauerstoff mit Magnesium
(Verbrennung).

Beobachtung:

Elektronenübertragungsreaktion



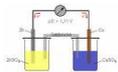
Redoxreaktionen sind Elektronenübertragungsreaktionen.

Oxidation	Elektronenabgabe	Gibt ein Teilchen Elektronen ab, spricht man davon, dass es oxidiert wird.
Reduktion	Elektronenaufnahme	Nimmt ein Teilchen Elektronen auf, so wird es reduziert.
Oxidationsmittel	Elektronenakzeptoren	Stoffe, die andere Stoffe oxidieren, bezeichnet man als Oxidationsmittel. Da sie von den anderen Stoffen zwangsläufig Elektronen aufnehmen, werden sie selbst reduziert.
Reduktionsmittel	Elektronendonatoren	Stoffe, die andere Stoffe reduzieren, bezeichnet man als Reduktionsmittel. Da sie zwangsläufig an die anderen Stoffe Elektronen abgeben, werden sie selbst oxidiert.

Aufstellung von Reaktionsgleichungen für Redoxreaktionen am Beispiel der Reaktion von Aluminium mit Brom zu Aluminiumbromid

- Welches Teilchen ist das Reduktionsmittel, welches das Oxidationsmittel?
- Aufstellung der Teilreaktionen zur Verdeutlichung der Elektronenübertragung
- Aufstellung der Reaktionsgleichung
- Wie viele Elektronen werden gesamthaft übertragen? (Für die Reaktionsgleichung kalkuliert.)

*Beispiele
Aufgaben*



8.1.2 Oxidationszahl

Handelt es sich bei der Elektrolyse von Wasser um eine Redoxreaktion?

Zur vereinfachten Zuordnung von Reaktionen zu den Redoxreaktionen und zur Berechnung der Faktoren wurde der Begriff der Oxidationszahl eingeführt.

Regeln für die Erstellung von Oxidationszahlen

Unter Beachtung der Bindungspolarität (Elektronegativität) kann man jedem Atom in einem Molekül eine formale Ladung zuweisen. Diese **Oxidationszahl** macht die Elektronenverteilung im Molekül übersichtlich. Die Oxidationszahl entspricht der Ionenladung in ionischen Verbindungen.

Regeln zur Zuordnung von Oxidationszahlen

1. Atome in Elementarsubstanzen haben die Oxidationszahl Null.
2. Einatomige Metallionen haben positive Oxidationszahlen.
3. Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions in einer aus Ionen aufgebauten Substanz ist gleich seiner elektrischen Ladung.
4. Die Summe der Oxidationszahlen in einer Verbindung ist Null.
5. Die Oxidationszahl des Fluor ist -I.
6. Die Oxidationszahl des Wasserstoffs ist fast immer +I.
7. Die Oxidationszahl des Sauerstoffs ist fast immer -II.

Beispiele:

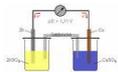
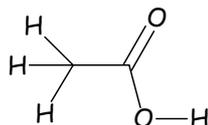
H ₂ O	H: +I	O: -II	
H ₂ O ₂	H: +I	O: -I	
NH ₃	N: -III	H: +I	
HNO ₃	H: +I	N: +V	O: -II
PbO	Pb: +II	O: -II	
PbO ₂	Pb: +IV	O: -II	
Pb ₂ O ₃	Pb: +III	O: -II	

Oxidationszahlen sind

- hypothetische Ladungen von Atomen in Verbindungen
- hypothetische Ladungen von Atomen in Komplexionen
- reelle Ladungen bei einkernigen Ionen



Ändert sich die Oxidationszahl im Laufe der Reaktion, so handelt es sich um eine Redoxreaktion.

**Bestimmung der Oxidationszahlen***Beispiele
Aufgaben*

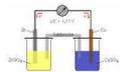
Mit Hilfe der Oxidationszahlen lässt sich leicht beurteilen, welches Teilchen an einer Redoxreaktion teilnimmt und ob es oxidiert wird oder reduziert.

Erhöht sich bei einer Reaktion die Oxidationszahl eines Teilchens, so handelt es sich um eine **O**xidation, wird sie erniedrigt, handelt es sich um eine Reduktion.

Beispiel: Eingangs erwähnte Verbrennung von Mg mit Sauerstoff.

Welches Teilchen wird oxidiert? Welches wird reduziert? Wie viele Elektronen werden übertragen?

Repetition: Oxidiere einen primären, sekundären und tertiären Alkohol



8.1.3 Redox-Gleichgewichte

8.1.3.1 Redoxreihe



Reaktion von Kupfer mit Ag^+ -Ionen

Reaktion von Silber mit Cu^{2+} -Ionen

Beobachtung
Reaktion

Beobachtung
Reaktion

Auch Redox-Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Das Kupfer gibt offensichtlich leichter die Elektronen an Silberionen ab als Silber an Kupferionen. Diese Beobachtung ist in der Tabelle der Standard-Elektrodenpotentiale oder auch Redoxreihe genannt, systematisiert. Die Einordnung eines Stoffes in die Tabelle gibt die Tendenz an, mit der Elektronen abgegeben oder aufgenommen werden.

Die Systematik und der Umgang mit den Standard-Elektrodenpotentialen ist dem der Säure-Base-Tabelle sehr ähnlich, nur dass es sich hier um Elektronenübertragungen handelt und dass sich ein paar Vokabeln ändern.

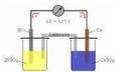
Standard-Elektrodenpotentiale

Ionenkonzentrationen : 1 mol/l in Wasser, 25 °C

		Volt
Li	Li^+	-3,05
K	K^+	-2,93
Ca	Ca^{2+}	-2,87
Na	Na^+	-2,71
Mg	Mg^{2+}	-2,37
Al	Al^{3+}	-1,66
$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	$2 \text{H}_2\text{O}$	(pH=14) -0,83
Zn	Zn^{2+}	-0,76
Cr	Cr^{3+}	-0,74
$2 \text{Ag} + \text{S}^{2-}$	Ag_2S	-0,71
S^{2-}	S	-0,51
Fe	Fe^{2+}	-0,44
$\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{H}_3\text{O}^+$	(pH=7) -0,42
$\text{Pb} + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{PbSO}_4 + \text{H}_3\text{O}^+$	-0,36
Ni	Ni^{2+}	-0,25
Sn	Sn^{2+}	-0,14
Pb	Pb^{2+}	-0,13
$\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{H}_3\text{O}^+$	(pH=0) $\pm 0,00$
Sn^{2+}	Sn^{4+}	0,15
Cu	Cu^{2+}	0,35
4OH^-	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	(pH=14) 0,40
2I^-	I_2	0,54
Fe^{2+}	Fe^{3+}	0,75
Ag	Ag^+	0,80
$\text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	0,81
4OH^-	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	(pH=7) 0,83
Hg	Hg^{2+}	0,85
2Br^-	Br_2	1,07
Pt	Pt^{2+}	1,20
$6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	(pH=0) 1,24
$2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+$	1,35
2Cl^-	Cl_2	1,36
Au	Au^{3+}	1,42
$\text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+$	(pH=0) 1,51
$\text{PbSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3 \text{H}_3\text{O}^+$	1,68
2F^-	F_2	2,87

Säure-Base-Tabelle

	HClO_4	ClO_4^-	
	HI	I^-	
	HCl	Cl^-	
	H_2SO_4	HSO_4^-	
-1,74	H_3O^+	H_2O	15,74
-1,32	HNO_3	NO_3^-	15,32
1,92	HSO_4^-	SO_4^{2-}	12,08
2,13	H_3PO_4	H_2PO_4^-	11,87
2,22	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	11,78
3,14	HF	F^-	10,86
3,35	HNO_2	NO_2^-	10,65
3,75	HCOOH	HCOO^-	10,25
4,75	CH_3COOH	CH_3COO^-	9,25
4,85	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	9,15
6,52	$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2$	HCO_3^-	7,48
6,92	H_2S	HS^-	7,08
7,00	HSO_3^-	SO_3^{2-}	7,00
7,20	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	6,80
9,25	NH_4^+	NH_3	4,75
9,40	HCN	CN^-	4,60
10,40	HCO_3^-	CO_3^{2-}	3,60
12,36	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	1,64
13,00	HS^-	S^{2-}	1,00
15,74	H_2O	OH^-	-1,74
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	
	NH_3	NH_2^-	
	OH^-	O^{2-}	
	H_2	H^-	



Redox-Reaktionen	Säure-Base-Reaktionen
Starke Reduktionsmittel stehen oben links, starke Oxidationsmittel unten rechts.	Starke Säuren stehen oben links, starke Basen unten rechts.
Starke Reduktionsmittel haben eine grosse Tendenz Elektronen abzugeben. Starke Oxidationsmittel haben eine grosse Tendenz Elektronen aufzunehmen.	Starke Säuren haben eine grosse Tendenz Protonen abzugeben. Starke Basen haben eine grosse Tendenz Protonen aufzunehmen.
Es reagiert immer das stärkere Reduktionsmittel mit dem stärkeren Oxidationsmittel. Die Bergabreaktion ist dann möglichst steil.	Es reagiert immer die stärkere Säure mit der stärkeren Base. Die Bergabreaktion ist dann möglichst steil.
Das Gleichgewicht liegt bei Redox-Reaktionen immer auf der Seite der schwächeren Reduktionsmittel bzw. Oxidationsmittel.	Das Gleichgewicht liegt bei Säure-Base-Reaktionen immer auf der Seite der schwächeren Säure bzw. Base.
Bei Bergaufreaktionen liegt das GG links, bei Bergabreaktionen rechts.	Bei Bergaufreaktionen liegt das GG links, bei Bergabreaktionen rechts.

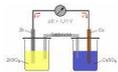
Klären Sie mit Hilfe der Bergauf- und Bergabreaktionstechnik die Befunde des Eingangsexperiments der Reaktion von Silber mit Kupfer(II)ionen und von Kupfer mit Silberionen. Benutzen Sie die Redox-tabelle.

*Beispiele
Aufgaben*

Beurteilen Sie ob sich ein Eisenschlüssel in einer Kupfer(II)salzlösung mit metallischem Kupfer überzieht.

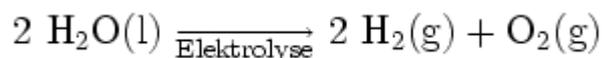


Die einzelnen Komponenten der eingangs erwähnten Photosynthesemaschinerie liessen sich auf analoge Weise in die Redox-tabelle integrieren. Dies würde zeigen, von welchem Protein zu welchem Protein die Elektronen freiwillig fliessen, und wo man die Reaktion erzwingen müsste. Die erzwungene Reaktion ist ja bei der Photosynthese der übliche Fall, da Lichtenergie eine Grundvoraussetzung für die Primärreaktion ist.



Aufgabenblatt Elektrolyse von Wasser

Die Elektrolyse von Wasser besteht aus zwei Teilreaktionen, die an den beiden Elektroden (Kathoden- und Anodenräumen) ablaufen. Das Gesamt-Reaktionsschema dieser Redoxreaktion lautet:

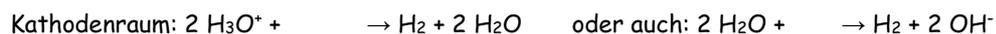


Wasser wird durch elektrischen Strom in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten.

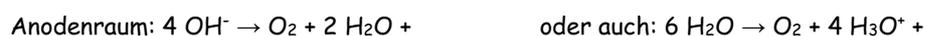
Die Elektroden tauchen in Wasser ein, welches durch die Zugabe von etwas Schwefelsäure besser leitend gemacht wird.

Ergänze die folgenden Lücken.

geladene Oxonium-Ionen () wandern im elektrischen Feld zu der geladenen Elektrode (Kathode), wo sie jeweils ein Elektron . Dabei entstehen Wasserstoff-Atome, die sich mit einem weiteren, durch entstandenen H-Atom zu einem Wasserstoffmolekül vereinigen. Übrig bleiben Wassermoleküle.

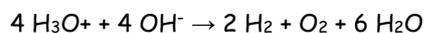


Der abgeschiedene, gasförmige Wasserstoff steigt an der Kathode auf, wobei der Kathodenraum wird. Die negativ geladenen Hydroxid-Anionen wandern zur Anode, wobei sich Hydroxidionen mit Protonen zu Wasser neutralisieren oder sich an der Anode unter Elektronenabgabe zu Sauerstoff umwandeln.

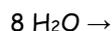


Auch hier steigt der abgeschiedene Sauerstoff als Gas an der Anode auf, gleichzeitig wird der Anodenraum . Die entstandenen Protonen wandern in Richtung - analog zu den Vorgängen im Kathodenraum.

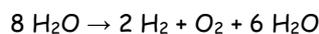
Die Gesamtreaktionsgleichung der Elektrolyse von Wasser lautet:



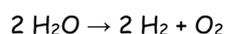
Die auf der linken Seite stehenden Hydronium- (neuer: „Oxonium-Ionen“) und Hydroxid-Ionen entstammen der Autoprotolyse des Wassers:

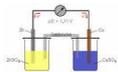


Man kann die Elektrolysegleichung daher auch folgendermassen schreiben:



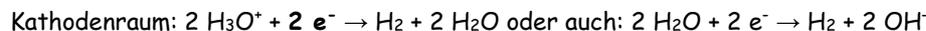
bzw. nach Kürzen des Wassers:



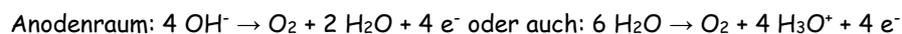


Lösung der Lücken

Positiv geladene Oxonium-Ionen (H_3O^+) wandern im elektrischen Feld zu der **negativ** geladenen Elektrode (Kathode), wo sie jeweils ein Elektron **aufnehmen**. Dabei entstehen Wasserstoff-Atome, die sich mit einem weiteren, durch Reduktion entstandenen H-Atom zu einem Wasserstoffmolekül vereinigen. Übrig bleiben Wassermoleküle.

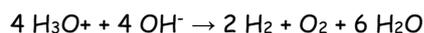


Der abgeschiedene, gasförmige Wasserstoff steigt an der Kathode auf, wobei der Kathodenraum **basischer** wird. Die negativ geladenen Hydroxid-Anionen wandern zur positiven Anode wobei sich negative Hydroxidionen mit Protonen zu Wasser neutralisieren oder sich an der Anode unter Elektronenabgabe zu Sauerstoff umwandeln.

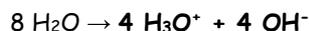


Auch hier steigt der abgeschiedene Sauerstoff als Gas an der Anode auf, gleichzeitig wird der Anodenraum **saurer**. Die entstandenen Protonen wandern in Richtung Kathode - analog zu den Vorgängen im Kathodenraum.

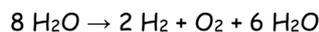
Die *Gesamtreaktionsgleichung* der Elektrolyse von Wasser lautet:



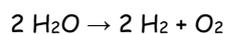
Die auf der linken Seite stehenden Hydronium- (neuer: „Oxonium-Ionen“) und Hydroxid-Ionen entstammen der Autoprotolyse des Wassers:

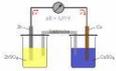


Man kann die Elektrolysegleichung daher auch folgendermassen schreiben:



bzw. nach Kürzen des Wassers:





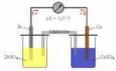
8.2 Elektrodenpotentiale, Daniell-Element

Strom aus dem ‚Nichts‘!



Zeichne das Experiment in all den wichtigsten Punkten nach.

Was passiert, weshalb und warum?



8.3 Gemessene Spannung, wie definieren?

Oftmals liest man in verschiedenen Quellen, dass das Potential auf folgende Art berechnet werden kann:

$$\text{Variante A: } U_Z = E^\circ_{\text{Zelle}} = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{ox.}}$$

im Vergleich zu

$$\text{Variante B: } U_Z = E^\circ_{\text{Zelle}} = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$$

Wobei ja an der Kathode eine Reduktion und an der Anode eine Oxidation stattfindet. Was stimmt nun? Gibt es jetzt ein -, oder + Zeichen bei der Berechnung des Potentials? Es stimmen beide Aussagen!

Der Haken bei der Berechnung liegt in den Definitionen:

Betrachteten wir Reaktionen an der Kathode resp. Anode so lassen sich die beteiligten Prozesse relativ einfach aufschreiben und der Reaktion auch ein Potential zuweisen. Dazu wieder das Daniell-Element:

Die E° -Werte in der Tabelle beziehen sich immer auf eine **Reduktion**, genauer müsste man schreiben:

Variante A:

Variante B:

Aus email mit Herrn oder Frau Beck, www.biokurs.de

Steiger:

... nur glaube ich, dass beim Voltmeter das positive Zeichen stehen sollte ... also +0,76 Volt anstelle -0,76 Volt ...

Beck:

... Bei der Zn-Standardhalbzelle meine ich allerdings, dass ich richtig liege.

$E^\circ_{\text{Zelle}} = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{ox}}$ d.h. $E^\circ_{\text{Zelle}} = 0 + (-0,76) = -0,76$. Steht ja auch in jeder Tabelle ...

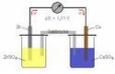
Steiger:

... tja, glaube meine variante (+0,76, experiment laeuft ja freiwillig) sollte richtiger sein. wenn das experiment durchgefuehrt wird, so zeigt das voltmeter +0,76 an. aus $E^\circ_{\text{Zelle}} = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{ox}} = 0,76$ folgt, dass $E^\circ_{\text{ox}} = 0,76$. In den Tabellen sind aber die E°_{red} aufgelistet... also $E^\circ_{\text{red}}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76$

Beck:

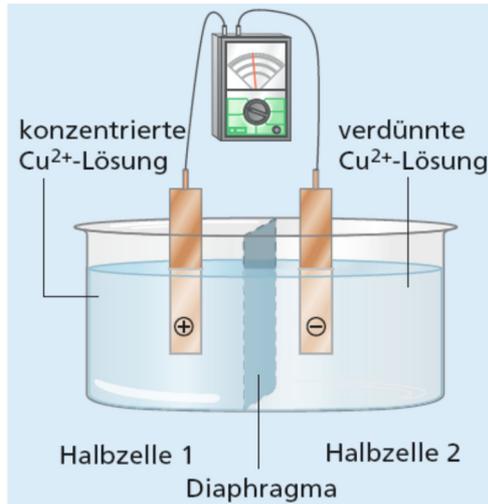
... wenn Sie Recht haben haben Sie Recht. Ich habe trotz besseres Wissen Unsinn geschrieben, da $E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{ox}}$ d.h. $E^\circ_{\text{Zelle}} = 0 + (-0,76) = -0,76$. Klar sind die Reduktionspotentiale aufgefuehrt und Zn wird oxidiert. bevor ich die Antwort geschrieben habe hatte ich unsere Kollegen gefragt: deren Antwort war falsch, ich hatte Fachbücher studiert und im Internet recherchiert: Ergebnis der eine + der andere -0,76. Und natürlich war mir klar, das Experiment zeigtts ... Problem ist nur, was stelle ich im Bild dar? Ich glaube ich schiebe Voltmeter hin und schreibe hin gemessene Spannung und weise auf die Stolperstelle hin.





8.3.1 Spannung zwischen zwei gleichen Lösungen unterschiedlicher Konzentration.

Konzentrationsketten



Kontaktiert man zwei gleiche Metallelektroden, die jeweils in unterschiedliche Konzentrationen ihres leicht löslichen Salzes tauchen, dann erhält man eine Konzentrationszelle bzw. **Konzentrationskette**. Auch hier kann mit einem Voltmeter eine Zellspannung gemessen werden. Das hängt damit zusammen, dass sich die beiden Elektrodenpotenziale aufgrund der unterschiedlichen Cu^{2+} -Ionenkonzentrationen in den jeweiligen Halbzellen unterscheiden.

Was muss passieren, dass beide Halbzellen die gleiche Kupferkonzentration aufweisen?

Über das Diaphragma erfolgt kein Austausch von Cu^{2+} -Ionen, sodass die beiden Halbzellen räumlich voneinander getrennt bleiben und die folgenden elektrochemischen Reaktionen separat ablaufen.

Kathode:

Anode:

Gesamt:

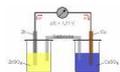
Die Zellspannung ergibt sich aus der Differenz der Elektrodenpotenziale der Kathode und der Anode. Da die Standardpotenziale in beiden Fällen $E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})$ sind, wird die Zellspannung allein durch die Konzentration der beiden Cu^{2+} -Salzlösungen in den beiden Halbzellen bestimmt.

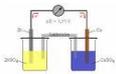
$U_z =$

$U_z =$

Die Gesamtelektrodenreaktion läuft so lange freiwillig und in die angegebene Richtung ab, bis die Konzentrationen an Cu^{2+} -Ionen in den beiden Halbzellen gleich gross sind. Dann sind die Elektrodenpotenziale in den beiden elektrochemischen Halbzellen ebenfalls gleich gross und die resultierende Zellspannung ist Null.

Konzentrationsketten sind galvanische Zellen, die aus gleichartigen Elektroden bestehen. Die Zellspannung ergibt sich ausschliesslich aus der unterschiedlichen Ionenkonzentration der Elektrolyten.





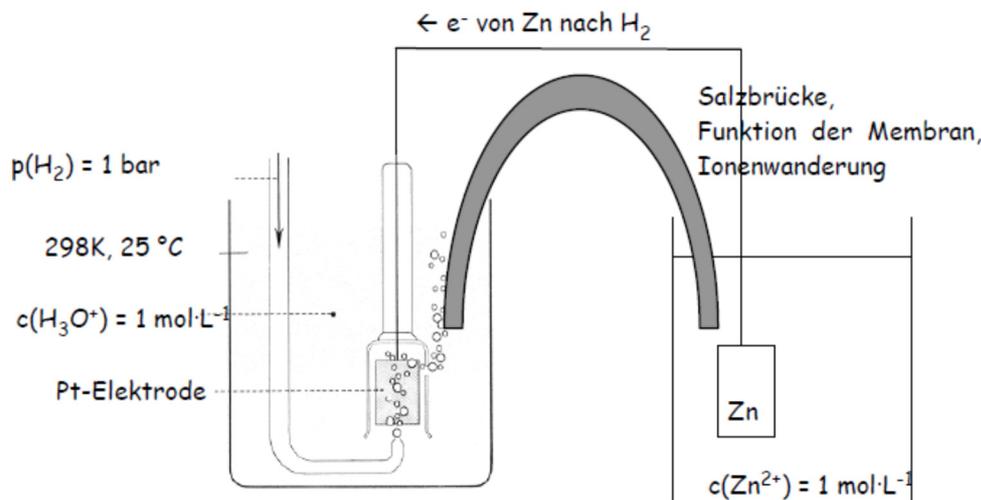
8.4 Die Nernstsche Gleichung

Standardwasserstoffhalbzelle

Die Standardwasserstoffhalbzelle stellt die Basis der Redoxreihe dar. Der H₂-Halbzelle wurde per Definition das Potenzial "Null" zugeordnet. Zur Wasserstoffhalbzelle wurde z.B. eine Zn-Halbzelle (Zn-Metall eintauchend in Zn²⁺-Lösung der Konzentration 1 mol · L⁻¹ bei 25°C) kombiniert. Die Messung des Potentials ergibt E° = - 0.76 Volt.

Oxidation

Reduktion



Viele Reaktionen laufen nicht unter Standardbedingungen ab. Oft liegen die Konzentrationen nicht bei 1 mol · L⁻¹ oder die Temperatur liegt nicht bei 298 K. Belasst man der Einfachheit halber die Temp. bei 298 K so ergibt sich für den Konzentrationseinfluss folgende Nernst'sche Gleichung für eine Halbzelle:

M/Mⁿ⁺ = Redoxpaar

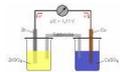
n = Anzahl der übertragenen Elektronen

c(Ox) = Konzentration der oxidierten Form

c(Red) = Konzentration der reduzierten Form

a und b = Faktoren aus der Reaktionsgleichung

Die Konzentrationen reiner fester, flüssiger oder gasförmiger Stoffe wird als 1 mol·L⁻¹ festgesetzt.



8.4.1 Anwendungen der nernstschen Gleichung

Mit dieser Gleichung ist es nun möglich, Potentiale von Zellen zu berechnen, die nicht 1-molare Lösungen enthalten. Als Beispiel sollen Silberhalbzellen mit unterschiedlicher Silberionen-Konzentration dienen:



Die reduzierte Form ist elementares Silber:

Bei der Reaktion wird ein Elektron übertragen:

Die Nernstsche Gleichung lautet für dieses Redox-Gleichgewicht:

Zelle 1

$$[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$E_1 =$$

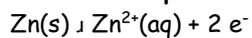
Zelle 2

$$[\text{Ag}^+] = 0,01 \text{ mol/l}$$

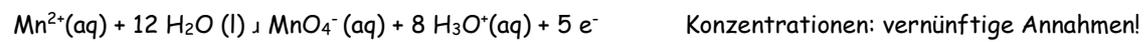
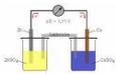
$$E_2 =$$

Werden diese beiden Zellen miteinander verbunden, misst man zwischen den Elektroden eine Spannung von:

Weitere Beispiele

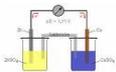


$$c(\text{Zn}) = 1 \text{ mol/l}; \quad c(\text{Zn}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/l};$$



Gesamtbeispiel

Welche Spannung errechnet sich für das Daniell Element wenn bei 298 K die Konzentration der Zinksulfatlosung = $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und die der Kupfersulfatlosung = $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist?



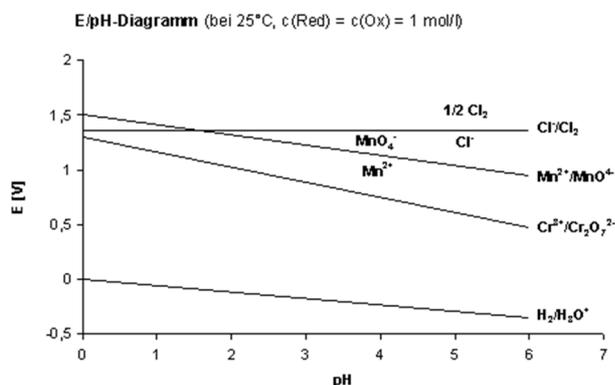
8.4.2 pH-Abhängigkeit von Redox-Potentialen¹

Das Potential der Standardwasserstoff-Elektrode ist abhängig vom pH-Wert. Dies wird aus der Reaktionsgleichung und der daraus formulierten Nernstschen Gleichung deutlich:

Das Standardpotential E° beträgt hierfür 0 V (bei einem pH-Wert von 0). Für die oxidierte Form wird die Protonen-Konzentration, für die reduzierte Form die H_2 -Konzentration eingesetzt. Bei einem Formelumsatz werden zwei Elektronen übertragen: $z = 2$.

Die Konzentration von Wasser ist um mindestens das 100fache grösser als die Protonen-Konzentration (bei pH 1: $[H_3O^+] = 0,1 \text{ mol/l}$, $[H_2O] = 56 \text{ mol/l}$) und ändert sich daher bei der Reaktion praktisch nicht. Sie kann vernachlässigt werden. $[H_2]$ ist bei Standarddruck (1,013 bar) gleich 1. Die Nernstsche Gleichung vereinfacht sich so zu:

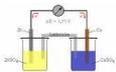
Auch alle anderen Redox-Reaktionen, bei denen neben Elektronen auch Protonen ausgetauscht werden, sind pH-abhängig. Der pH-Wert beeinflusst somit die Potentiale dieser Redox-Prozesse. Umgekehrt ist es möglich, durch entsprechende elektrochemische Zellen pH-Werte zu messen.



Redoxpaare, deren Redoxpotential vom pH-Wert abhängt².

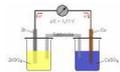
¹ www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/redox/phabh.html

² <http://www.old.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/rxpotential/rxpotential.htm>



Aufgabe:

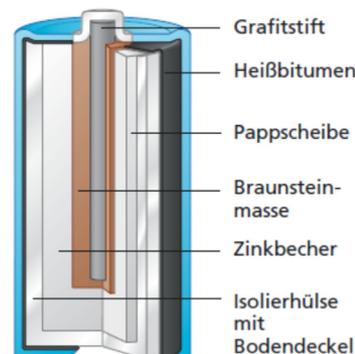
Kann man mit einer Lösung, die Permanganat- und Mangan(II)-ionen jeweils der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ enthält, bei $\text{pH} = 3$ Chlorid-Ionen ($c = 1 \text{ mol/l}$) zu Chlormolekülen oxidieren?



8.5 Typische Batterien

³LECLANCHÉ-Element

Eine handelsübliche Monozelle bzw. Zink-Kohle-Batterie ist nach dem Prinzip des **LECLANCHÉ-Elements** aufgebaut. Die negative Anode wird durch einen äusseren Zinkbecher gebildet. Die Katode besteht aus einem Graphitstab, der von Braunstein (MnO_2) umgeben ist. MnO_2 bindet den im ersten Schritt entstandenen Wasserstoff und trägt durch diese Redoxreaktion zur Erhöhung der Zellspannung bei. Als Elektrolyt dient mit Stärke angedickte Ammoniumchloridlösung. Deshalb bezeichnet man das **LECHLANCHÉ-Element** auch als Trockenbatterie. Diese Primärzellen liefern eine Spannung von 1,5 V.

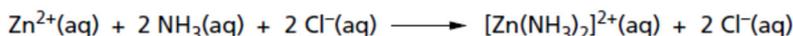
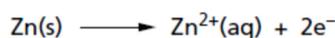


Beteiligte Reaktionen:

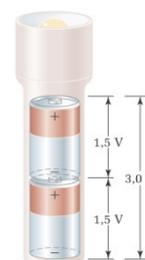
Katode (Grafitstift):



Anode (Zinkmantel):



Gesamtzellreaktion:

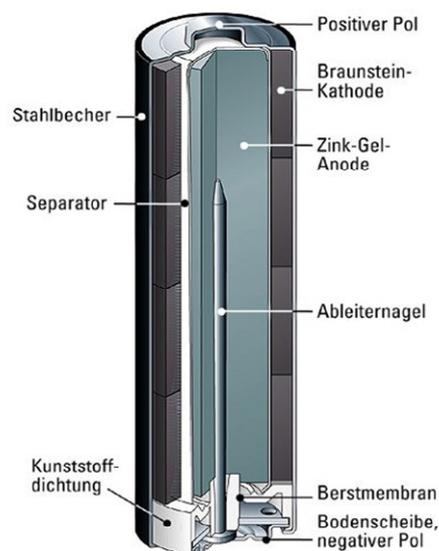


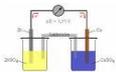
Bei der **Alkali-Mangan-Batterie** wird eine Paste aus Zinkpulver eingesetzt, was die Oberfläche gegenüber dem Zinkbecher des Leclanché Elements deutlich erhöht. Als Oxidationsmittel wird wieder ein Braunstein (MnO_2) /Graphit-Gemisch verwendet. Elektrolyt ist KOH, vermischt mit dem Reduktions- und Oxidationsmittel. Durch die Verwendung von KOH anstatt Säure (daher der Ausdruck *Alkaline* für alkalisch), wird die Wasserstoffbildung (s.o.) vermieden. Durch einen Stahlmantel wird diese Batterie auslaufsicher verschlossen. Die Spannung beträgt 1.5 V.

Anode

Kathode

Gesamt

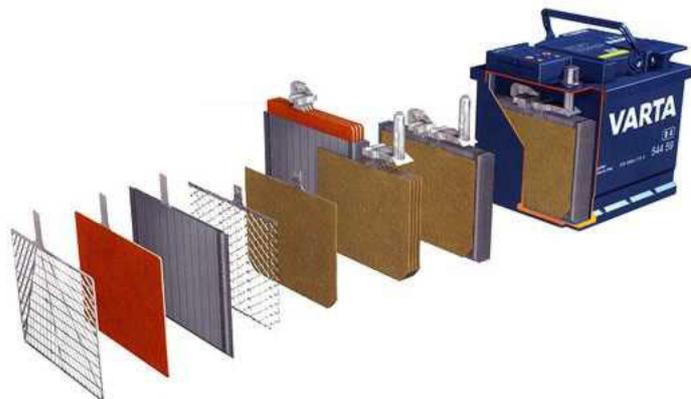




Blei-Akkumulator

Der Bleiakкумуляtor hat enorme wirtschaftliche Bedeutung als Auto-Startbatterie. Mit ihm lässt sich elektrische Energie in Form von chemischer Energie speichern. Die chemischen Reaktionen sind reversibel (umkehrbar). In der Schweiz fahren zur Zeit ('98) ca. 5 Mio. Einheiten, alle mit einer Starterbatterie.

Aufbau einer Varta Blue dynamic-Batterie



Entladevorgang

In 12 Volt Bleiakкумуляtoren sind sechs Plattenblöcke bestehend aus einer negativen Platte (Pb) und einer positiven Platte (PbO₂) hintereinander geschaltet. Zwischen den Platten befinden sich säurefeste Separatoren. Die Plattenblöcke sind in 32%ige Schwefelsäure getaucht.

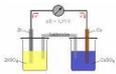
Formuliere mit Hilfe der Tabelle der Standardelektrodenpotentiale die Teilreaktionen an der Anode (Oxidation) und an der Kathode. Suche die dazu passend erscheinenden Reaktionen aus der Tabelle heraus.

Anode

Kathode

Gesamtreaktion der Entladung

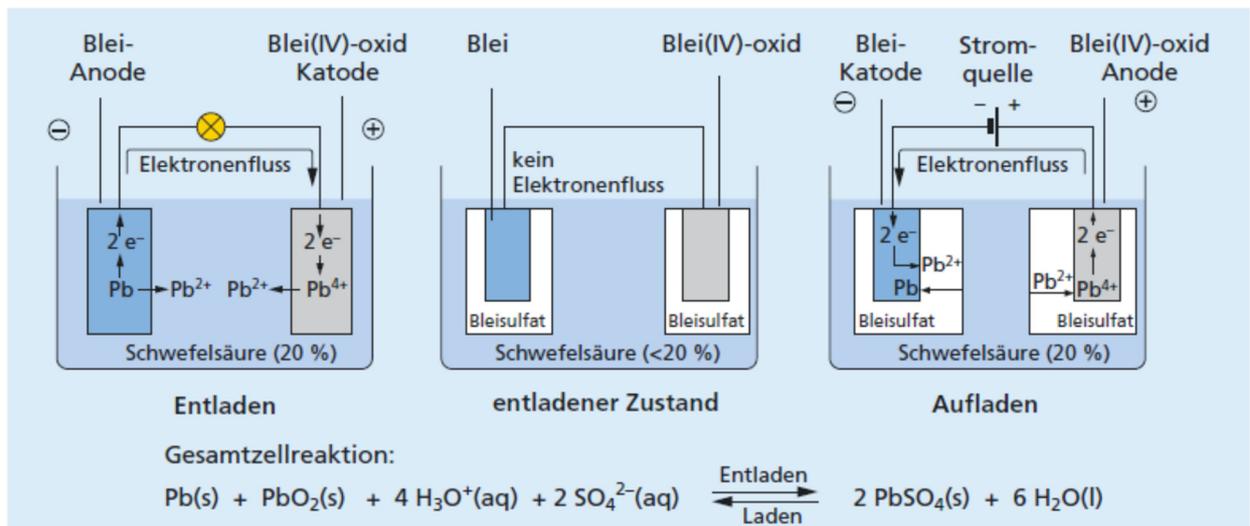
Stoffliche Unterschiede zwischen geladenem und entladem Bleiakкумуляtor

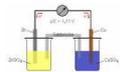
**Ladevorgang**

Anode

Kathode

Ist ein Bleiakкумуляtor vollständig aufgeladen, so bildet sich **Knallgas**, da Wasser elektrolysiert wird. Der Akku beginnt zu gasen.

Gesamtreaktion des Bleiakкумуляtors:**Übersicht⁴:**⁴ DUDEN, Seite 162



8.6 Brennstoffzellen

Heute wird in grossem Umfang elektrische Energie aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe erzeugt. Der Wirkungsgrad beträgt etwa 30%. Die elektrische Energie wird wiederum eingesetzt für das Laden von Akkumulatoren, auch mit einem gewissen geringen Wirkungsgrad.

Die direkte Umsetzung von chemischer Energie in elektrische Energie ist in den Brennstoffzellen verwirklicht worden. Bei der Knallgaszelle werden Wasserstoff und Sauerstoff in getrennten Räumen an Katalysatoren umgesetzt. Als Elektrolyt dient KOH. Die Spannung beträgt 1.23 V.

Anode

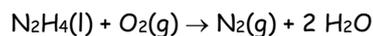
Kathode

Gesamtreaktion

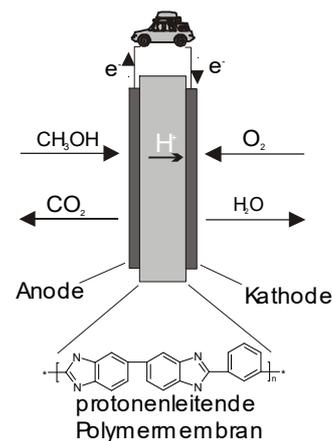
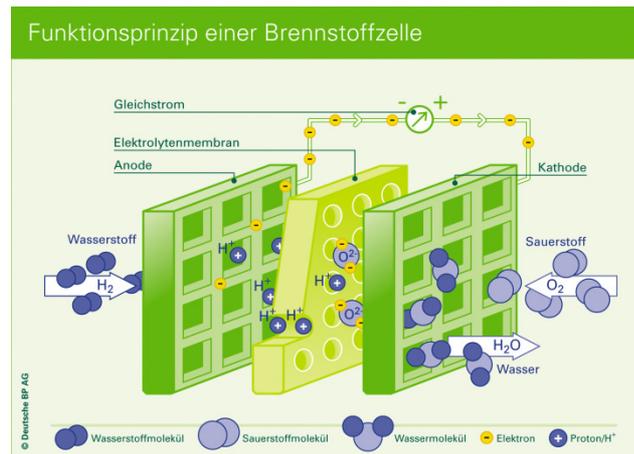
Exkurs:

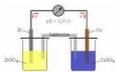
Die Entwicklung der Brennstoffelemente ist allerdings trotz des starken Interesses an diesen Arbeiten noch immer nicht zu technischer Verwendbarkeit gediehen. Die Schwierigkeiten bei der elektrochemischen Oxidation von C, CO, CH₄ (Methan), CH₃OH (Methanol) oder ähnlich leicht verfügbaren Brennstoffen (also nicht H₂) liegen in den hohen erforderlichen Aktivierungsenergien begründet. Arbeitet man deshalb bei hohen Temperaturen, so treten erhebliche Korrosionsprobleme durch die notwendigen Salzschnmelzen auf (wasserfreier Elektrolyt). Bei Daimler-Crysler läuft eine A-Klasse die mit Methanol angetrieben wird: Nekar3 (New Electric Car). Methanol kann in grossen Quantitäten aus Biomasse hergestellt werden. Entweder ein Reformier an Bord erhitzt das flüssige Methanol und versetzt es mit Wasser, wobei Wasserstoff nach $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{CO}_2$ entsteht, oder man setzt eine Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ein. Das Prinzip ist das gleiche. Anode und Kathode bestehen aus porösen Graphitplatten. Dazwischen befindet sich eine Polymerfolie, die nur Protonen leiten kann. Auf der Polymerfolie befindet sich eine dünne Katalysatorschicht, die den Wasserstoff in Protonen und Elektronen trennt. Die Elektronen nehmen den Weg über den Draht, erreichen den Sauerstoff und reagieren mit ihm zu O²⁻. Zwei durch die Folie tretende Protonen reagieren mit dem O²⁻ zu H₂O.

Brennstoffzellen auf Basis von Hydrazin (N₂H₄(l)) sind bereits entwickelt worden. Da sich nach



nur Stickstoff und Sauerstoff bilden, ist diese Art des Antriebs sehr umweltfreundlich, ist aber wegen des hohen Preises (150 mal teurer als Benzin) bisher nur in der Raumfahrt eingesetzt worden.



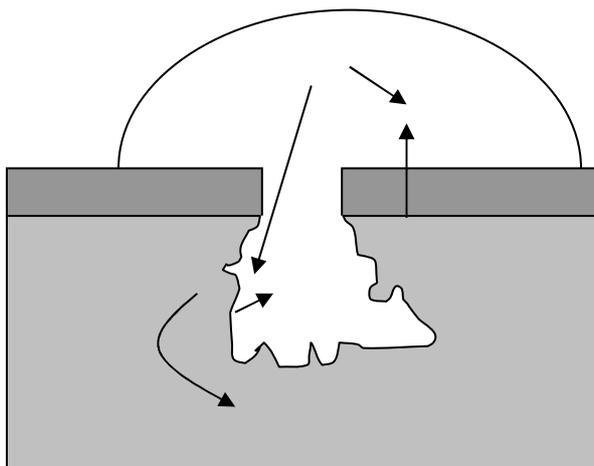


8.7 Lokalelemente

Berührt man mit der Zunge gleichzeitig ein Stück Blei und ein Stück Silber, die miteinander in Kontakt stehen, bemerkt man einen unangenehmen, scharfen Geschmack. Trennt man die Metalle, so bleibt der Geschmack aus.

Definition

Beispiele für Lokalelemente

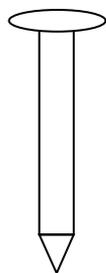


Solche Lokalelemente sind äusserst unerwünscht, da die Korrosion an ganz bestimmten Stellen sehr schnell abläuft, man spricht auch von Lochfrasskorrosion.

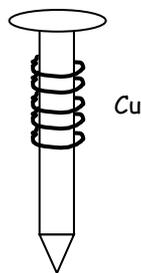
Korrosion von Eisennägeln

Agar-Platte mit Kochsalzlösung und 2 Indikatoren: rot = Elektronenfluss und Produktion von H_2 , blau = austretende Fe^{2+} -Ionen

Fe

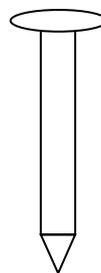


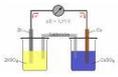
Fe



Cu

Fe/Zn



**Weitere Lokalelemente:**

Korrosion von Eisen im Kontakt mit Wasser

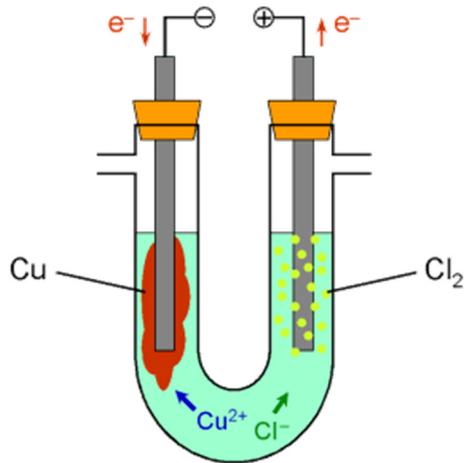
Kathodischer Schutz von Eisen durch den Kontakt mit Zink.



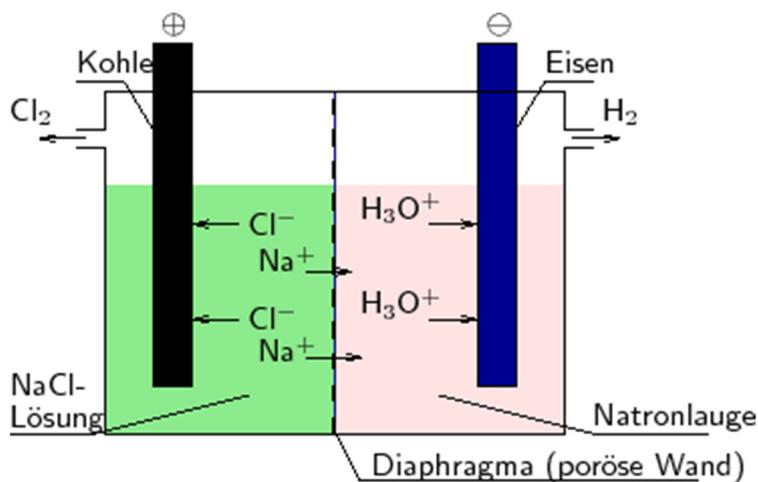
Ergänzung Elektrolyse (aus DUDEN)

Bei den freiwillig ablaufenden galvanischen Prozessen wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Es ist jedoch auch möglich, die Redoxreaktion umzukehren, d. h. durch Anlegen einer äusseren Gleichspannung eine chemische Reaktion zu erzwingen. Diese zweite Variante elektrochemischer Reaktionen heisst Elektrolyse und wird zur Synthese von Stoffen wie Chlor oder Aluminium genutzt, die durch chemische Redoxprozesse nicht oder nur schwer hergestellt werden können.

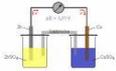
Beispiele: Elektrolyse einer CuCl_2 -Lösung



Elektrolyse einer Kochsalz-Lösung

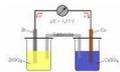


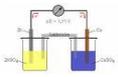
Faraday-Gesetz (ohne Herleitung)



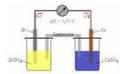
Aufgaben:

- 1) Wieviel Kupfer scheidet sich ab, wenn ein Strom von 0.75 A 10 Minuten lang durch eine wässrige Kupfersulfat-Lösung geleitet wird.
- 2) Bei der Elektrolyse einer Zinkbromidlösung wurden in 20 Minuten 360 mg Zink abgeschieden. Wie groß war die Stromstärke?
- 3) Aus einer Kupfersulfatlösung sollen 800 mg Kupfer bei $I = 180 \text{ mA}$ an der Katode abgeschieden werden. Berechnen Sie die Zeitdauer der Elektrolyse und bestimmen Sie das Volumen an Sauerstoff, das unter Normbedingungen gleichzeitig entsteht.





Bis hierhin gedruckt.



Exkurs: Physiologische Bedeutung von Potentialen⁵

Neben Redox-Potentialen spielen in den Zellen auch Diffusionspotentiale eine wichtige Rolle. Befinden sich auf den zwei Seiten einer semipermeablen Membran Salzlösungen unterschiedlicher Konzentration, baut sich ein osmotischer Druck auf. Ist die Membran nur für die Kationen, nicht aber für die Anionen durchlässig, diffundieren einige Kationen von der Lösung hoher Konzentration in die niedriger Konzentration. Es kommt zu einer Ladungstrennung und dadurch zur Ausbildung eines Potentials. Die Zellmembran enthält spezielle Kanäle (Transportproteine) für die unterschiedlichen Ionenarten. Während Natrium- und Chlorid-Kanäle meist geschlossen sind, sind die Kalium-Kanäle in der Regel geöffnet. Die K⁺-Konzentration ist in der Zelle erheblich grösser als im Extrazellularraum. Es kann sich somit ein K⁺-Diffusionspotential ausbilden.

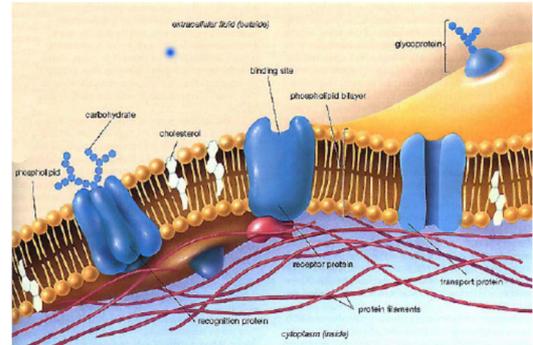
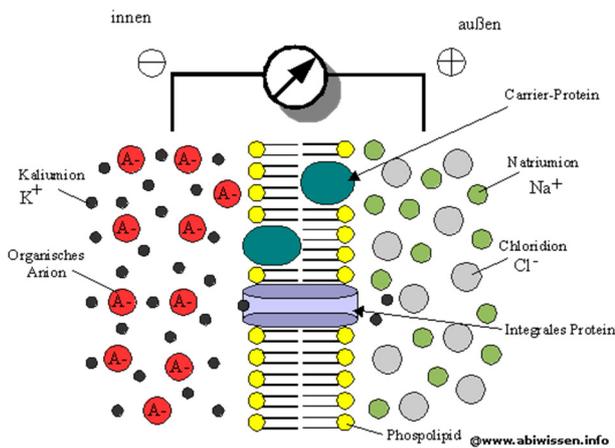


Abb.3: Schematische Darstellung der Plasmamembran (Flüssig-Mosaik-Modell)^[24]

Auch die Diffusionspotentiale können mittels der Nernstschen Gleichung berechnet werden, in der Gleichung steht dann der Quotient aus den Ionenkonzentrationen ausserhalb ([K⁺]_a) und innerhalb ([K⁺]_i) der Zelle. Das Standardpotential (E°) entfällt hier, da es sich hier nicht um eine Redox-Reaktion handelt.



$$\Delta E = -0,06 \text{ V} \cdot \log \frac{[K^+]_{\text{innen}}}{[K^+]_{\text{ausser}}}$$

Die Kalium-Konzentration beträgt in der Zelle etwa 120mmol/l, ausserhalb ca. 4mmol/l. Das Kalium-Diffusionspotential beträgt damit etwa 90mV. In der Praxis werden etwas kleinere Potentiale gemessen (70-80mV), da noch andere Ionen am Zellpotential beteiligt sind. Bei Nerven- und Muskelzellen sind Membranpotential-Änderungen verantwortlich für die Erregung dieser Zellen.

Interpretiere folgendes Experiment!

Ein Glasgefäss mit einer elektrisch leitenden Salzlösung wird durch eine nicht-leitende Wand in zwei Hälften geteilt. In der Wand befindet sich aber ein kleines Loch. Wenn man nun eine Spannung anlegt und den durch das Wasser fliessenden Strom misst, so zeigt das angeschlossene Amperemeter einen Ausschlag. Es fliesst Strom durch das Wasser.

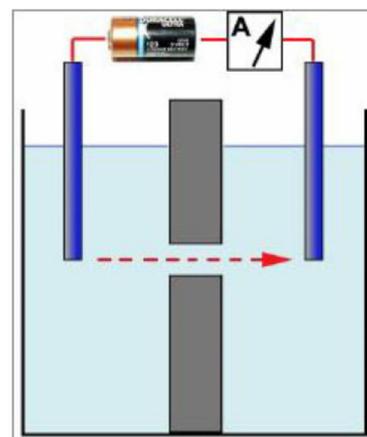


Abb.17: Bei dieser Versuchsanordnung fließt ein Strom durch die Wand^[16]

⁵ <http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/redox/physiologie.html>

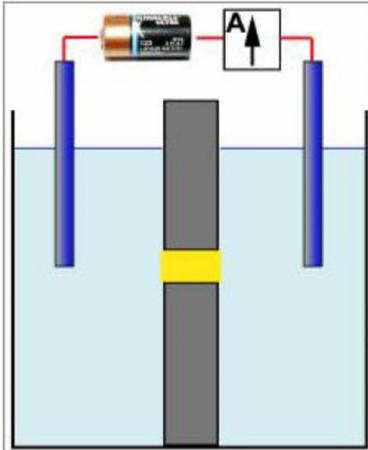
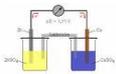


Abb.18: Das Loch in der Wand wird durch eine künstliche Lipid-Doppelschicht verschlossen^[16]

Der Versuch wird nun etwas abgewandelt. Und zwar streicht man mit einem Fettpinsel über das Loch in der Trennwand. Man bringt eine künstliche Lipidschicht auf, die das Loch sozusagen verschliesst. Es fließt kein Strom mehr, wenn man eine Spannung anlegt. Die Lipidschicht verhält sich wie ein elektrischer Isolator, sie kann keinen Strom leiten. Eine Lipidschicht ist impermeabel für Ionen.

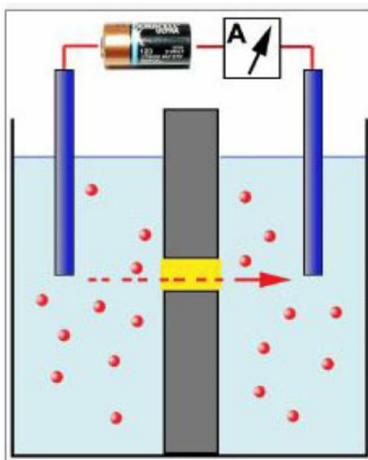


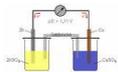
Abb.19: Durch die Gramicidin-A-Moleküle wird die Lipid-Doppelschicht wieder leitfähig^[16]

Der Versuch wird nun ein weiteres Mal modifiziert. Mit einer Pipette wird in beide Gefäßhälften etwas von dem Stoff Gramicidin-A gegeben. Gramicidin-A ist ein Protein, welches aus bestimmten Bakterien gewonnen werden kann. Es sitzt in der Membran dieser Bakterien.

Kurze Zeit nach dem Hinzufügen des Gramicidins steigt die Stromstärke wieder an. Die künstliche Membran wird leitend.

Setzt man links und rechts sehr wenige Gramicidin-A-Moleküle zu, so ist die Leitfähigkeit allerdings ziemlich sprunghaft. Mal kann man einige Milliampere messen, dann wieder nicht. Kurze Zeit später misst man wieder einen Strom, dann wieder keinen.

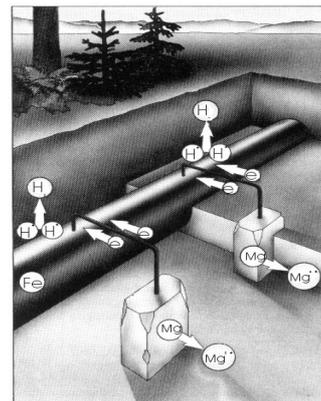
Was ist der Grund für die ‚ziemlich sprunghafte Leitfähigkeit‘?

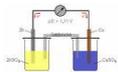


Korrosionsschutz

Unterirdisch verlegte Pipelines aus Eisen oder Stahl schützt man vor Korrosion indem man sie leitend mit einem unedleren Metall (hier Magnesium) verbindet. Der Boden selbst stellt den Elektrolyten dar. Das unedlere Metall wird zuerst oxidiert, es dient als Opferanode. Das Anodenmaterial muss von Zeit zu Zeit ausgetauscht werden.

Das Feuerverzinken in der Automobilindustrie (450 °C) dient dem gleichen Zweck. Zum einen dient das Zink als Opferanode, zum anderen bildet Zink eine relativ undurchlässige Oxidschicht, ähnlich wie Chromoxid beim Stahl oder Aluminiumoxid.





Redox-Reaktionen: Zusammenfassung

Bei Redox-Reaktionen werden zwischen den Reaktionspartnern Elektronen ausgetauscht. Das Reduktionsmittel gibt Elektronen ab, das Oxidationsmittel nimmt sie auf. Bei Redox-Reaktionen ändern sich die Oxidationszahlen mindestens eines Atoms des Reduktions- und eines Atoms des Oxidationsmittels.

Redox-Prozesse sind reversibel. Sie können zwischen Festkörpern, in Schmelzen, in der Gasphase oder in Lösungen ablaufen.

Taucht ein Metall in eine Salzlösung dieses Metalles, erhält man eine Halbzelle. An der Oberfläche des Metalls laufen Redox-Prozesse ab. Zwischen zwei durch eine Salzbrücke verbundenen Halbzellen kann eine Spannung gemessen werden. Wird die Spannung zwischen einer Halbzelle und der **Standardwasserstoff-Elektrode** gemessen, erhält man das **Standardpotential** der Zelle. Werden die Redox-Systeme nach steigendem Standardpotential geordnet, ergibt sich die **Spannungsreihe**. Metalle mit negativen Potentialen bezeichnet man als unedel, solche mit positivem Potential als edel. Unedle Metalle reagieren mit verdünnten Säuren unter Bildung von Wasserstoff.

Die Halbzellen-Potentiale sind Konzentrationsabhängig. Die Standardpotentiale (E°) werden mit einmolaren Lösungen gemessen. Potentiale bei anderen Konzentrationen können mit Hilfe der Nernstschen Gleichung berechnet werden.

$$E = E^\circ + \frac{0,06 \text{ V}}{z} \cdot \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Zusammenfassung Batterien:

Batterie nicht gleich Akku

Batterien sind Primärzellen → nicht wieder aufladbar

Akkus sind Sekundärzellen → wieder aufladbar

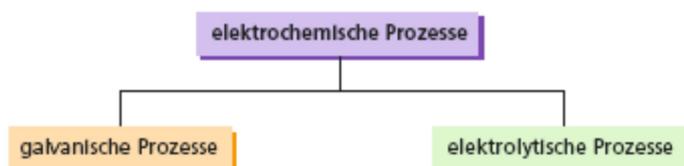
Kennzeichen einer Batterie:

- Chemische Energie → chem. Reaktion Elektrische Energie
- Zwei Elektroden: Pluspol/sauerstoffreiche Verbindungen (+)
Minuspol/Metall (-)
Meist werden die Batterien nach der Zusammensetzung der Elektroden bezeichnet!
- Elektrolyt
- Trennschicht
- Redoxreaktion

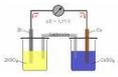
Umkehrbarkeit elektrochemischer Reaktionen

Bei den freiwillig ablaufenden galvanischen Prozessen wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Es ist jedoch auch möglich, die Redoxreaktion umzukehren, d. h. durch Anlegen einer äußeren Gleichspannung eine chemische Reaktion zu erzwingen.

Diese zweite Variante elektrochemischer Reaktionen heißt Elektrolyse.

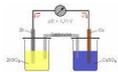


Fertig!!!!!!



Übungsaufgaben unter ...

<http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/redox/zusammenfassung.html>



In dem abgebildeten Experiment befinden sich Eisennägel in einer Kochsalzlösung, der als Indikator Kaliumhexacyanoferrat(III) zugesetzt wurde. Durch Luftsauerstoff wird Eisen zu Fe^{2+} -Ionen oxidiert. Die Eisenionen bilden mit dem Hexacyanoferrat einen tiefblauen Komplex. Am mittleren Nagel tritt nach 15-30 Minuten eine Blaufärbung ein. Der linke Nagel steht in Kontakt mit einem Kupferblech, also einem edleren Element. Es liegt ein Lokalelement vor, das die Oxidation des Eisens erheblich beschleunigt. Die Blaufärbung beginnt bereits nach wenigen Minuten. Der rechte Nagel ist mit dem unedleren Zink verbunden. Bei diesem Lokalelement wird das Zink oxidiert, Eisen ist vor Korrosion geschützt. Das Zink wirkt als "Opferanode", eine Blaufärbung bleibt aus. Opferanoden werden beispielsweise bei Rohrleitungen, Brücken und Tanks als Korrosionsschutz eingesetzt.



Falls es hilft der Versuchsaufbau lautet wie folgt:

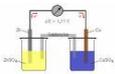
- 1.) Aus etwa 2g Agar-Agar (Gel-Bildner) und 100 ml Wasser wird unter Erhitzen eine Lösung hergestellt. Fügen Sie einen Spatel Natriumchlorid, eine Spatelspitze Kaliumhexacyanoferrat(III) und einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung hinzu.
- 2.) Die Lösung wird in eine Petrischale gegossen. Dann legt man einen Eisennagel, der in der Mitte mit Kupferdraht umwickelt ist hinein.

Hinweis: Eisen(II)-Ionen bilden mit Hexacyanoferrat(III)-Ionen eine blaue Verbindung (Berliner Blau).

Beobachten konnte ich bei der Durchführung des Versuches -als ich ihn probeweise schon mal durchgeführt habe-, dass sich um die Stelle mit dem Kupfer der Indikator pink färbt und an den blanken Eisenstellen das o.g. Berliner Blau entsteht.

Bei Zugabe überschüssiger Eisen(III)- bzw. Eisen(II)-Ionen zu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ entstehen blaue Niederschläge, die als "unlösliches Berliner Blau" bzw. "unlösliches Turnbells-Blau" unterschieden werden. Sie sind jedoch chemisch identisch.





Versuch: Korrosion eines Eisennagels durch Lokalelementbildung

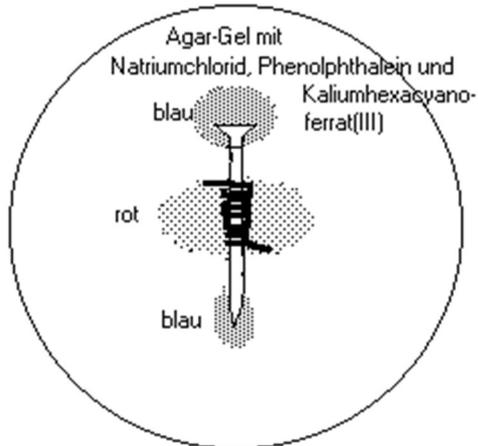
Geräte/Material: - Petrischale - Nagel blank - Nagel mit Kupferdraht umwickelt

- kl. Rggl. als Messbecher - Brenner - gr. Rggl. - Messzylinder 50 ml

Chemikalien: Gel-Fertigmischung für Eisennagel-Korrosion (die angegebenen Mengen sind als Vorrat für ca. 10 Versuche gedacht): Die folgenden Stoffe abgewogen und in einer Reibschale gut vermischen: 100 mg Phenolphthalein, 100 mg Kaliumhexacyanoferrat(III), rotes Blutlaugensalz, 20 g Natriumchlorid rein, 3 g Agar.

Durchführung:

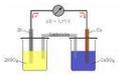
Zur Bereitung einer Gelplatte werden ca. 2,3 g (kleines Reagenzglas mit Markierungsring) der Fertigmischung mit 30 ml Wasser in einem grossen Reagenzglas kurz aufgekocht und anschliessend giesst man die noch heisse Lösung in eine Petrischale. Vor dem Erstarren des Gels muss noch ein fettfreier, in der Mitte mit blankem Kupferdraht umwickelter Nagel eingelegt werden (so präparierte Nägel auf Vorrat herstellen und in Präparatglas trocken aufbewahren).



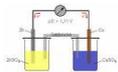
Beobachtung: Bereits wenige Minuten nach Einlegen des Nagels, besonders deutlich aber am nächsten Tag ist in der Umgebung des Kupferdrahts eine Rotfärbung durch Phenolphthalein (Nachweis alkalischer Reaktion), am Kopf und an der Spitze eine Blaufärbung durch Berlinerblau (Nachweis von Eisen(II)-ionen) sichtbar.



Ergebnis nach ca. 6 h



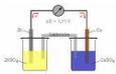
Bis hierhin wahrscheinlich in Ordnung.



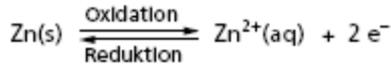
Betrachte ein Daniell-Element (100 kPa Druck und 20°C Temperatur) bestehend aus zwei Gefässen von je 100 ml Volumen, welche durch eine Salzbrücke verbunden sind. Im linken Gefäss taucht eine Kupferelektrode in eine 0.1 M Kupfersulfatlösung ein, im rechten Gefäss taucht eine Zinkelektrode in eine 0.1 M Zinksulfatlösung ein.

1) Wie gross ist die Spannung, die zwischen den Elektroden bei Null Stromfluss abfällt? (Bitte geben Sie unbedingt auch an, welche Elektrode positiver und welcher negativer ist). (10)

2) Wie gross werden die Kupfer- und Zinkionenkonzentrationen nach unendlich langer Zeit, wenn die Elektroden kurzgeschlossen werden?



Taucht man ein Zinkblech in eine verdünnte $ZnSO_4$ -Lösung, dann werden an der Metalloberfläche durch Oxidation Zn^{2+} -Ionen gebildet. Diese gehen durch die Phasengrenze in die wässrige Phase über, während die Elektronen im Metall verbleiben.



Aufgrund der elektrostatischen Anziehung zwischen Elektronen und in der Lösung hydratisierten Kationen bildet sich eine **elektrochemische Doppelschicht** aus. Die unterschiedliche Ladung führt zu einer Potentialdifferenz E , die man Elektrodenpotential nennt und von WALTHER NERNST (1864 - 1941) erstmals theoretisch berechnet wurde.



Die Teilchen \odot symbolisieren Wassermoleküle, die die Hydrathülle der Ionen bilden. \ominus sind Elektronen in der metallischen Phase. Zwischen Elektrolytlösung und metallischer Phase stellt sich ein elektrochemisches Gleichgewicht ein.

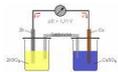
Die Potentialdifferenz an der elektrochemischen Doppelschicht entspricht dem **Elektrodenpotential** und wird quantitativ durch die **nernstsche Gleichung** beschrieben:

$$E(M/M^{z+}) = E^0(M/M^{z+}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(M^{z+})}{c(M)} \quad \text{oder allgemeiner} \quad E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$$

Wobei folgende Abkürzungen gelten:

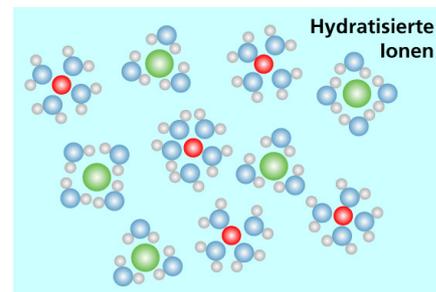
- E - Elektrodenpotential eines Metalls M in einer Metallsalzlösung
- E^0 - Standardelektrodenpotential von M/M^{z+}
- T - Temperatur, bei der das Elektrodenpotential bestimmt wird
- R - allgemeine Gaskonstante = 8.314 J / (mol K)
- F - Faraday-Konstante = 96485 A·s·mol⁻¹
- z - Anzahl der ausgetauschten Elektronen pro Formelumsatz
- $c(M^{z+})$ - Konzentration der M^{z+} -Ionen in der Lösung
- $c(M)$ - Konzentration des Metalls in der festen Phase

Beispiel:



Die Potenzialdifferenz E zwischen der festen Phase und der Salzlösung wird hauptsächlich durch die Art des Metalls und der Metall-Ionen bestimmt. Das Bestreben der Metallatome,

hängt in der Regel von folgenden Eigenschaften ab:



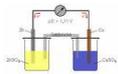
Sehr häufige Vereinfachungen:

Für reine feste Phasen (z.B. Metalle oder schwer lösliche Salze) wird von einer (normierten) Konzentration von $c(M) = 1$ ausgegangen.

Wie lautet die vereinfachte Gleichung der früher betrachteten Oxidation von Zn?

Für eine konstante Temperatur von 298.15 K sowie einer Umformung von natürlichem Logarithmus zum dekadischen Logarithmus lautet die Gleichung folgendermassen:

Um wieviel steigt also E , wenn die Zn^{2+} -Konzentration um den Faktor 10 steigt?

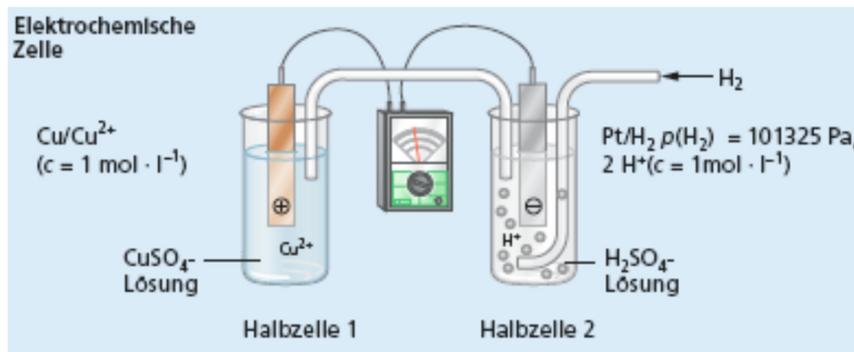


8.7.1 Elektrochemische Zellen und Zellspannung

Galvanische Zellen

Eine **elektrochemische Zelle** besteht aus der Kombination von zwei Elektroden bzw. von zwei elektrochemischen **Halbzellen**.

Verbindet man beispielsweise die Standardwasserstoffelektrode (Halbzelle 2) durch einen leitenden Draht mit einer anderen Elektrode (z. B. mit einer Cu/Cu²⁺-Elektrode - Halbzelle 1) und verbindet man die beiden elektrochemischen Halbzellen über einen Stromschlüssel, so kann man mit einem Spannungsmessgerät (Voltmeter) eine Spannungsdifferenz nachweisen und messen.



Jede elektrochemische Zelle wird in Kurzschreibweise mit einem Zellsymbol charakterisiert. Das Zellsymbol für diese elektrochemische Zelle wäre:
 $\text{Cu/Cu}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}) // 2 \text{ H}^+ (1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}), \text{H}_2 (101325 \text{ Pa})/\text{Pt}$

Dies hängt damit zusammen, dass die beiden Elektroden unterschiedliche Elektrodenpotenziale besitzen, deren Ursprung letztendlich in den unterschiedlichen Standardpotenzialen liegt. Durch den Stromschlüssel bleiben die beiden elektrochemischen Halbzellen räumlich voneinander getrennt, sodass folgende elektrochemische Reaktionen an den Elektroden separat ablaufen.

Kathode:

Anode:

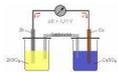
Merkregel: Die OMA (Oxidation, Minuspol, Anode) läuft mit der Taschenlampe („Batterien“) rum.

In der linken Halbzelle läuft eine Reduktion und in der rechten Halbzelle eine Oxidation ab. Die Kombination beider Elektrodenreaktionen ergibt die Gesamtreaktion bzw. die **Zellreaktion**.

Besteht zwischen zwei Elektroden mit unterschiedlichen Elektrodenpotenzialen ein elektrischer Kontakt, dann wird die Potenzialdifferenz durch eine elektrochemische Reaktion ausgeglichen. Aus den unterschiedlichen Elektrodenpotenzialen ergibt sich die **Zellspannung** U_Z .

$$\begin{aligned}
 & \text{! } U_Z = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} \quad \text{!} \\
 & U_Z = E_1 - E_2 \\
 & E_1 = E^0(\text{Cu/Cu}^{2+}) + RT/2F \ln c(\text{Cu}^{2+}) \\
 & E_2 = E^0(\text{H}_2/2\text{H}^+) + RT/2F \ln (c^2(\text{H}^+)/p(\text{H}_2)) \\
 & U_Z = E^0(\text{Cu/Cu}^{2+}) - E^0(\text{H}_2/2\text{H}^+) + RT/2F \ln (c(\text{Cu}^{2+}) p(\text{H}_2)/c^2(\text{H}^+))
 \end{aligned}$$

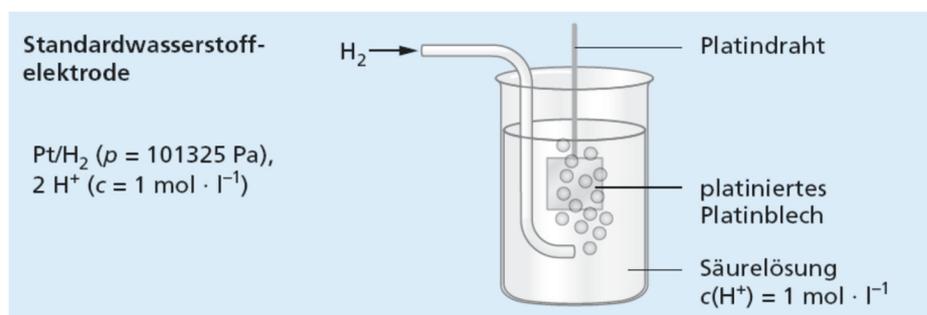
Bei Standardbedingungen mit $p(\text{H}_2) = 101325 \text{ Pa}$ und bei gleichen Ionenkonzentrationen $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol l}^{-1}$ folgt daraus:



8.7.2 Standardwasserstoffelektrode und elektrochemische Spannungsreihe

Die **Standardwasserstoffelektrode** besteht aus einem platinieren Platinblech, das in eine wässrige Lösung von Oxonium-Ionen mit einer Konzentration von 1 mol/l taucht und von Wasserstoff mit einem Partialdruck von 101 325 Pa umspült wird.

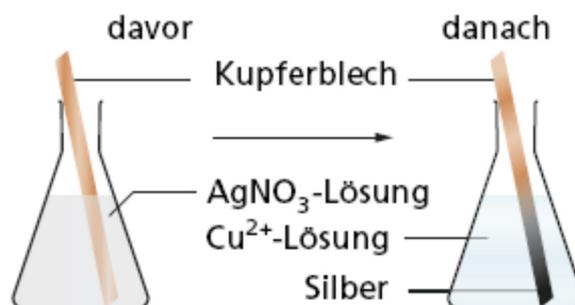
An dem platinieren Platinblech stellt sich ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen dem Wasserstoff und den Oxonium-Ionen, vereinfacht dargestellt durch Protonen, ein. Die Bedingungen $p(\text{H}_2) = 101325 \text{ Pa}$ und $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/l}$ werden als **Standardbedingungen** für die Bestimmung von Elektrodenpotenzialen definiert.



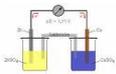
Das Standardelektrodenpotenzial der Wasserstoffelektrode wird laut Konvention Null gesetzt. Es dient als Bezugspunkt zum Vergleich und zur Klassifizierung von Standardelektrodenpotenzialen.

Entsprechend ihrer Standardpotenziale sind Metalle, Elemente und andere Redoxpaare in **Spannungsreihen** zusammengefasst. Da die Standardpotenziale stoffspezifische Größen sind, kann man aus diesen **Redoxreihen** Aussagen zur Oxidierbarkeit von Verbindungen und Teilchen in wässrigen Lösungen ableiten.

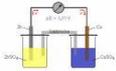
Taucht man z. B. ein Kupferblech in eine Lösung, die Ag^+ -Ionen enthält, dann geht das unedlere Metall (Kupfer) in Lösung, die sich mit steigender Cu^{2+} -Konzentration langsam blau färbt. Das edlere Metall (Silber) scheidet sich elementar am Kupferblech ab.



Metalle mit einem negativen Standardpotenzial lassen sich leicht oxidieren und werden als **unedle Metalle** bezeichnet. **Edele Metalle** weisen dagegen ein positives Standardpotenzial auf und lassen sich schwerer



elektrochemisch auflösen bzw. oxidieren. Unedlere Metalle werden von Metall-Ionen edlerer Metalle oxidiert.

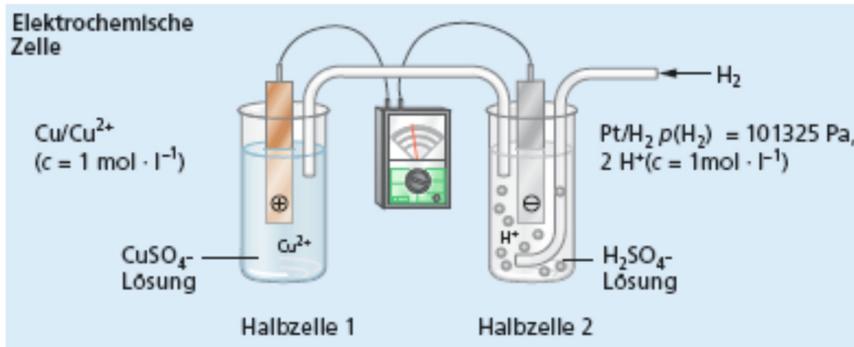


8.7.3 Elektrochemische Zellen und Zellspannung

Galvanische Zellen

Eine **elektrochemische Zelle** besteht aus der Kombination von zwei Elektroden bzw. von zwei elektrochemischen **Halbzellen**.

Verbindet man beispielsweise die Standardwasserstoffelektrode (Halbzelle 2) durch einen leitenden Draht mit einer anderen Elektrode (z. B. mit einer Cu/Cu²⁺-Elektrode - Halbzelle 1) und verbindet man die beiden elektrochemischen Halbzellen über einen Stromschlüssel, so kann man mit einem Spannungsmessgerät (Voltmeter) eine Spannungsdifferenz nachweisen und messen.



Jede elektrochemische Zelle wird in Kurzschreibweise mit einem Zellsymbol charakterisiert. Das Zellsymbol für diese elektrochemische Zelle wäre:
 Cu/Cu²⁺ (1 mol · l⁻¹) // 2 H⁺ (1 mol · l⁻¹), H₂ (101 325 Pa)/Pt

Dies hängt damit zusammen, dass die beiden Elektroden unterschiedliche Elektrodenpotenziale besitzen, deren Ursprung letztendlich in den unterschiedlichen Standardpotenzialen liegt. Durch den Stromschlüssel bleiben die beiden elektrochemischen Halbzellen räumlich voneinander getrennt, sodass folgende elektrochemische Reaktionen an den Elektroden separat ablaufen.

Kathode:

Anode:

In der linken Halbzelle läuft eine Reduktion und in der rechten Halbzelle eine Oxidation ab. Die Kombination beider Elektrodenreaktionen ergibt die **Gesamtreaktion** bzw. die **Zellreaktion**.

Bei elektrochemischen Prozessen sind immer Reduktions- und Oxidationsvorgänge kombiniert, die jedoch getrennt in den Halbzellen ablaufen. Als **Anode** wird die Elektrode bezeichnet, an der die Oxidation stattfindet, als **Kathode** immer die Elektrode, an der die Reduktion erfolgt



Besteht zwischen zwei Elektroden mit unterschiedlichen Elektrodenpotenzialen ein elektrischer Kontakt, dann wird die Potenzialdifferenz durch eine elektrochemische Reaktion ausgeglichen. Aus den unterschiedlichen Elektrodenpotenzialen ergibt sich die **Zellspannung U_Z**.



$$U_Z = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$$

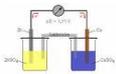
$$U_Z = E_1 - E_2$$

$$E_1 = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + RT/2F \ln c(\text{Cu}^{2+})$$

$$E_2 = E^0(\text{H}_2/2\text{H}^+) + RT/2F \ln (c^2(\text{H}^+)/p(\text{H}_2))$$

$$U_Z = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^0(\text{H}_2/2\text{H}^+) + RT/2F \ln (c(\text{Cu}^{2+}) p(\text{H}_2)/c^2(\text{H}^+))$$

Bei Standardbedingungen mit p(H₂) = 101325 Pa und bei gleichen Ionenkonzentrationen c(Cu²⁺) = c(H⁺) = 1 mol l⁻¹ folgt daraus:



Die Zellspannung ist positiv, da das Standardelektrodenpotential von Cu/Cu^{2+} grösser als das der Standardwasserstoffelektrode ist. Das bedeutet, dass die Zellreaktion zwischen Cu^{2+} -Ionen und Wasserstoff freiwillig abläuft und chemische in elektrische Energie umgewandelt wird.

Elektrochemische Zellen, in denen die Zellreaktion **freiwillig** unter Umwandlung von chemischer in elektrische Energie abläuft, nennt man **galvanische Zellen**. Die Zellspannung galvanischer Zellen ist positiv. Galvanische Zellen liefern elektrische Energie.



So lange sich die beiden Elektrodenpotenziale voneinander unterscheiden, fliesst ein Strom durch die elektrochemische Zelle. Durch die dabei ablaufenden Reaktionen ändern sich die Konzentrationen der Stoffe in den beiden Halbzellen so lange, bis die beiden Halbzellenpotenziale gleich sind.

In diesem Moment ist das **elektrochemische Gleichgewicht** erreicht und die Zellspannung U_Z wird null. Das Verhältnis der Konzentrationen entspricht der elektrochemischen Gleichgewichtskonstanten. Setze nun diese Sätze in Mathematik um!

$$0 = \Delta_R G^0 + R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\Delta_R G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\Delta_R G = -z \cdot F \cdot U_Z$$

Zur Erinnerung:

Wofür kann dies nun gebraucht werden? Als Beispiel wird folgende Reaktion betrachtet: Kann man z.B. aus einer wässrigen CuSO_4 -Lösung durch Zugabe von Eisenschrott Kupfer ausfällen. Ein kurzer Blick auf die Standard-Elektrodenpotentiale zeigt, dass die Reaktion möglich ist. Frage nun wie gut?



Reaktion, Oxidationszahlen und Zuweisung von Red1/Ox1 resp. Red2/Ox2:

Cu/Cu^{2+}

Redoxpaar1:
 Fe/Fe^{2+}

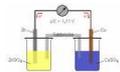
Redoxpaar2:

Im Gleichgewicht ist ja $E_1 = E_2$, deshalb:

Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Reaktions-

produkte, wenn $K > 1$?

Wie gross ist K bei 298K sowie den $E^0_1 + E^0_2$ -Werten?



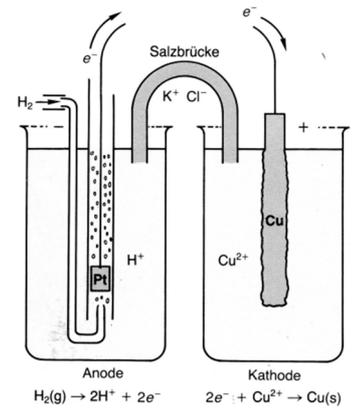
Aussagen bezüglich des Normalpotentials⁶:

Beispiel 1:

Das Normalpotential der Cu/Cu²⁺-Elektrode ist E⁰_(Red) = +0.35V. Was heisst dies genau?

Das Vorzeichen zeigt an, dass die Kupferelektrode der **Pluspol** (Kathode) im Vergleich zur Wasserstoffelektrode ist. Ein **positives** Vorzeichen bezieht sich somit auf eine Elektrode, bei der im Vergleich zur Normal-Wasserstoffelektrode eine **Reduktion** (Cu²⁺ + 2e⁻ → Cu) **freiwillig** abläuft. Dieser Sachverhalt wird auch ersichtlich, wenn die ‚Bergabregel‘ betrachtet wird. Auf unsere betrachtete Reaktion (reagiert H₂ in H₂O mit Cu²⁺-Ionen?) übertragen:

H ₂ + 2 H ₂ O	2 H ₃ O ⁺	(pH=0)	± 0.00
Sn ²⁺	Sn ⁴⁺		0.15
Cu	Cu ²⁺		0.35



Es ist klar ersichtlich, dass Cu²⁺ zu Cu reduziert wird, und zwar unter Beihilfe des Reduktionsmittels H₂ (ein Reduktionsmittel **wirkt** reduzierend und **wird** bei der Reaktion oxidiert).

Beispiel 2:

Misst man nun die Potentialdifferenz von diesem Bezugssystem zu einem anderen Redoxpaar (z.B. Zn/Zn²⁺), entspricht die gemessene Potentialdifferenz dem Potential des anderen Redoxpaares, da das Bezugssystem eine Spannung von null hat. Bei Zink wird -0,76V angegeben. Das Redoxpotential von Zink ist negativer in Bezug auf die Wasserstoffhalbzelle⁷.

Zn	Zn ²⁺		- 0.76
H ₂ + 2 H ₂ O	2 H ₃ O ⁺	(pH=0)	± 0.00

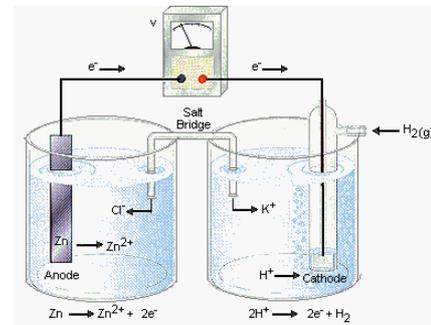


Redox-Vorgänge und zugehöriges Normalpotential:

Die gemessene Spannung beträgt also (Hinweis $U_z = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$)

Wozu dient eigentlich die Salzbrücke (Verbindung zwischen den beiden Bechergläsern, meistens gefüllt mit einer KCl-Lösung)?)⁸

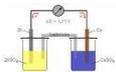
Was passiert an der Anode resp. Kathode?



⁶ Mortimer p. 331

⁷ www.biokurs.de

⁸ <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch20/electroframe.html>

**Weiteres Beispiele:**

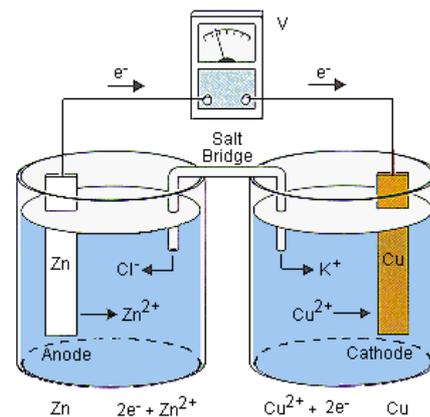
Wie gross ist die Spannung zwischen einer Cu/Cu^{2+} sowie Zn/Zn^{2+} -Zelle. Solch eine Anordnung nennt sich Daniell-Element und wird später genauer besprochen.

E° -Werte:

$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.35\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.76\text{V}$$

Welche Reaktionen sind denkbar und welche laufen tatsächlich ab?



Kathodenreaktion: $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.35\text{V}$

Anodenreaktion:

Die Spannung beträgt also:

Weitere Überlegungen / Zusammenhänge:

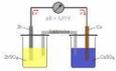
Das Potential zwischen zwei Zellen, resp. dessen Grösse liefert Aussagen über eine betrachtete Reaktion. Je grösser der Wert des Potentials ist, umso weiter ist die Reaktion von einem möglichen Gleichgewicht entfernt.

Siehe dazu auch die frühere Aufgabe:

Die Berechnung von K lieferte einen Wert von

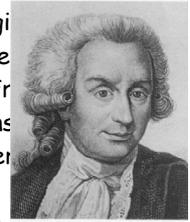
Die Spannung (siehe oben) liefert einen Wert von 1.10 V

Was besagt nun also das Vorzeichen des Zellpotentials? Es sagt was aus, in welche Richtung sich die Reaktion verschiebt um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die Tatsache, dass E° positiv ist (+ 1.10 V), besagt, dass die Reaktion nach rechts abläuft ($K > 1$) und als ‚spontan‘ bezeichnet werden kann.



Chem. zu elektr. Energie: Galvanische Elemente

Die Geschichte der Elektrochemie, also der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie, beginnt in Bologna beim beheimateten Anatomen Luigi Galvani. 1786 machte er eine erstaunliche Entdeckung: präparierte Froschschenkel zuckten zusammen, wenn er den Messinghaken, an dem der Frosch befestigt war, an ein Eisendrahtgitter hing. Die experimentelle Verfolgung dieses Phänomens zeigte, dass das Zucken nur bei der Kombination von verschiedenen Metallen einsetzte. Galvani postuliert die Form von Elektrizität "tierische Elektrizität", ohne zu wissen, dass er eigentlich die elektrische Ladung entdeckt hatte. Erst der Physiker Alessandro Volta konnte zeigen, dass die Elektrizität nicht vom Frosch, sondern vom Metall ausging. Volta war nun in der Lage den Chemikern ein ganz neues Produkt in die Hand zu geben, eine Batterie, die kontinuierlich hohe Ströme abgeben konnte. Er entwickelte die ihm benannte Volta'sche Säule, eine Biegung von Kupfer- und Zinkplatten, die durch in Schwefelsäure getränkte Filzplatten getrennt wurden. Mit Hilfe der Säule wurden 1807 von Humphry Davy die Elemente Kalium und Natrium entdeckt.



Luigi Galvani, 1737 - 1798



8.7.4 Galvanische Elemente

Daniell-Element

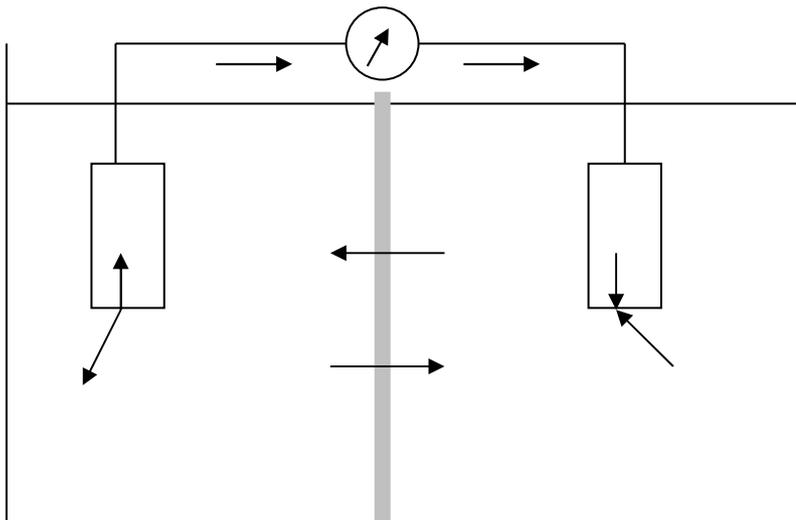


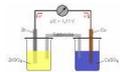
Vorversuch:
Zinkblech in einer CuSO_4 -Lösung

Beobachtung

Reaktion

Die Reaktion läuft offensichtlich freiwillig ab. Die Energie dieser Reaktion geht als Wärme verloren. Das Ziel des Daniell-Elements ist es, diese Enthalpie als elektrische Energie nutzbar zu machen. Dies wird durch eine Trennung der Oxidationsvorgänge und Reduktionsvorgänge erreicht. Dabei werden die Elektronen gezwungen den Weg über einen metallischen Draht zu nehmen, was landläufig als "Strom" bezeichnet wird.





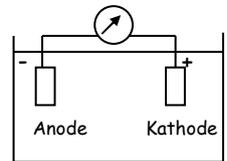
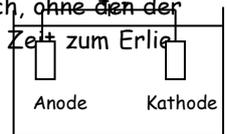
Anodische Oxidation

Die Membran verhindert eine Durchmischung der beiden Elektrolyte und damit auch einen direkten Kontakt zwischen Cu^{2+} -Ionen und der Zn-Elektrode. Andererseits ermöglicht sie den Ionenaustausch, ohne den der Stromfluss aufgrund des Aufbaus eines elektrochemischen Potentials innerhalb kürzester Zeit zum Erliegen käme.

Anode (Oxidation)

Kathode (Reduktion)

Gesamtreaktion

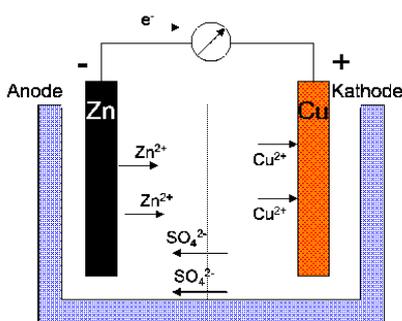
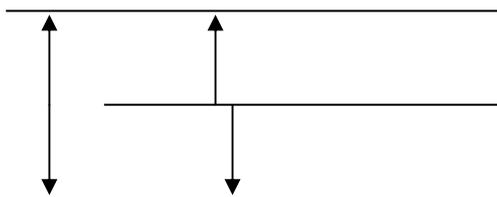


galvanisches Element

Das Daniell-Element ist ein Beispiel für ein galvanisches Element. Galvanische Elemente sind Anordnungen, welche durch geeignete exotherme Redoxreaktionen direkt elektrische Energie freisetzen. In einem solchen Element sind die beiden Redoxpartner räumlich voneinander getrennt und die Elektronenübertragung erfolgt durch einen Draht.



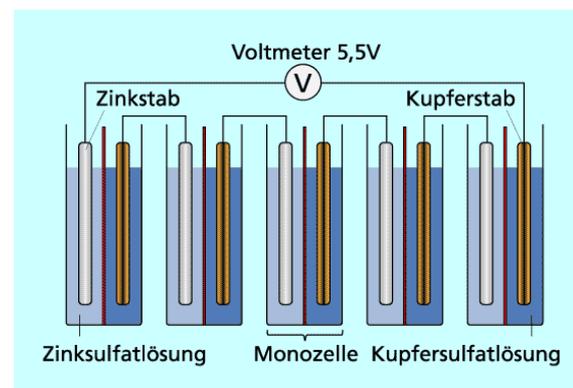
Die Spannung eines galvanischen Elements errechnet sich unter Standardbedingungen aus der Differenz der Redoxpotentiale der beteiligten Halbzellen (Redox-tabelle). Für das Daniell-Element gilt:



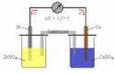
Hinweis zur galvanischen Zellen und den Vorzeichen:

Bei den galvanischen Elementen werden die Plus- resp. Minuspol vom Standpunkt des Energieverbrauchers zugeordnet. Der ‚-‘ Pol ist dort, wo die Elektronen aus dem galvanischen Element zur Lampe, Walkman etc. kommen, der ‚+‘ Pol dort, wo sie wieder zurück zum galvanischen Element gehen.

Die Spannung, die mit einem einzigen galvanischen Element, einer so genannten Monozelle, erzeugt werden kann, ist auf einen Bereich bis maximal 5V begrenzt. Dies reicht häufig nicht aus, um elektrische Geräte zu betreiben. Schaltet man jedoch mehrere Monozellen hintereinander, so addieren sich die einzelnen Spannungen zu einer höheren Gesamtspannung. Fünf hintereinander geschaltete Daniell-Elemente liefern beispielsweise $5 \times 1,1 \text{ V} = 5,5 \text{ V}$.⁹



⁹ Graphik Voltmeter 5.5V: Chemie Duden

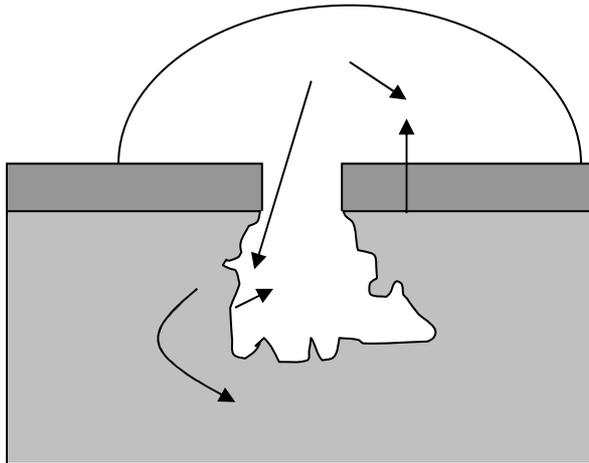


8.7.5 Lokalelemente

Schon Volta hatte es erkannt. Berührt man mit der Zunge gleichzeitig ein Stück Blei und ein Stück Silber, die miteinander in Kontakt stehen, bemerkt man einen unangenehmen, scharfen Geschmack. Trennt man die Metalle, so bleibt der Geschmack aus. Volta hatte ein Lokalelement hergestellt:

Definition

Beispiele für Lokalelemente

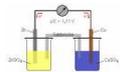


Solche Lokalelemente sind äusserst unerwünscht, da die Korrosion an ganz bestimmten Stellen sehr schnell abläuft, man spricht auch von Lochfrasskorrosion.



In dem abgebildeten Experiment befinden sich Eisennägel in einer Kochsalzlösung, der als Indikator Kaliumhexacyanoferrat(III) zugesetzt wurde. Durch Luftsauerstoff wird Eisen zu Fe^{2+} -Ionen oxidiert. Die Eisenionen bilden mit dem Hexacyanoferrat einen tiefblauen Komplex. Am mittleren Nagel tritt nach 15-30 Minuten eine Blaufärbung ein. Der linke Nagel steht in Kontakt mit einem Kupferblech, also einem edleren Element. Es liegt ein Lokalelement vor, das die Oxidation des Eisens erheblich beschleunigt. Die Blaufärbung beginnt bereits nach wenigen Minuten. Der rechte Nagel ist mit dem unedleren Zink verbunden. Bei diesem Lokalelement wird das Zink oxidiert, Eisen ist vor Korrosion geschützt. Das Zink wirkt als "Opferanode", eine Blaufärbung bleibt aus.

Opferanoden werden beispielsweise bei Rohrleitungen, Brücken und Tanks als Korrosionsschutz eingesetzt.



8.7.6 Korrosionsschutz von Eisen und anderen Metallen¹⁰

Jedes Jahr entstehen Milliarden Schäden aufgrund von Korrosion von Eisen. Man spricht in diesem Zusammenhang von Rosten des Eisens. Dabei stellt der Luftsauerstoff das Oxidationsmittel dar. Der Prozess wird durch die Anwesenheit von Wasser mit gelösten Salzen oder Säuren (Problem: saurer Regen) unterstützt.

An der Metalloberfläche bildet sich beim Rosten eine poröse, luftdurchlässige, abblätternde Schicht aus verschiedensten Eisenoxiden. Im Wesentlichen besteht Rost aus Eisen(III)-oxid-hydroxid $\text{FeO}(\text{OH})$. Die poröse Schicht ist nicht in der Lage darunterliegendes Eisen vor Korrosion zu schützen.

Es ist aus diesem Grund wirtschaftlich notwendig Eisen sowie andere unedle Metalle vor Oxidation zu schützen. Man unterscheidet zwischen **aktivem und passivem Korrosionsschutz**.



Beim **passiven Korrosionsschutz** wird das zu schützende Metall mit einem anderen Material überzogen, sodass das Eisen nicht mit Sauerstoff, Salzlösungen oder Feuchtigkeit in Berührung kommt. Verschiedene Möglichkeiten:

- Farben, Lacke, Kunststoffbeschichtungen/-lackierungen
- Chemische Behandlung der Metalloberfläche, sodass sich eine fest anhaftende, undurchlässige anorganische Schicht ausbildet. In der Autoindustrie werden Stähle häufig mit einer schützenden Phosphatschicht überzogen. Eine sehr effektvolle Methode ist das Emaillieren von Metalloberflächen. Dabei wird das Metall mit einer dünnen Glasschicht beschichtet.
- Bei Metallen wie Zink oder Aluminium bildet sich an der Luft selbstständig eine fest anhaftende Oxidschicht, die das darunter liegende Metall schützt. Man spricht von **Passivierung des Metalls**. (Alubüchsen!).
- Beschichten mit korrosionsunempfindlichen Metallen. Dabei werden häufig Schutzschichten aus Chrom, Kupfer, Nickel, Zinn oder Zink verwendet.

Schutzschichten mit anderen Metallen schützen das Metall nur solange die Schutzschicht unbeschädigt bleibt.

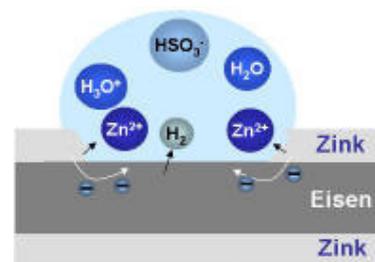
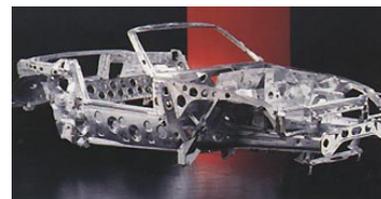
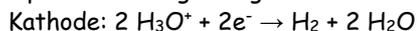


Abb.: Zink schützt Eisen auch an beschädigten Stellen



Beim **aktiven Korrosionsschutz** wird das Metall durch einen andauernden elektrochemischen Prozess die Korrosion verhindert oder zumindest zurückgetrieben.

- Bei grosstechnischen Anlagen oder Schiffsrümpfe verwendet man Opferanoden. Dabei wird das zu schützende Metall mit einem Block aus unedlerem Metall leitend verbunden. Die Metallionen des unedleren Metalls gehen in Lösung und die Elektronen fließen zum schützenden Metall, an welchem die Reduktion der im Wasser gelösten Protonen erfolgt:



- Ein sehr wirkungsvoller Korrosionsschutz für Eisen, welches sich unterirdisch in feuchtem Boden befindet ist das Anlegen eines Fremdstromes. Dabei wird das zu schützende Metall als Kathode an eine Spannungsquelle angeschlossen. Als Anode dient eine korrosionsbeständige Elektrode, welche sich in der gleichen Elektrolytlösung befindet wie das zu schützende Metalle. An der Eisenoberfläche wird durch die von der Spannungsquelle gelieferten Elektronen Wasser und Sauerstoff zu OH^- -Ionen reduziert. Das Kathodenmaterial wird dabei selbst nicht oxidiert. An der Anode werden die OH^- -Ionen unter Entzug von Elektronen zu Wasser und Sauerstoff oxidiert.

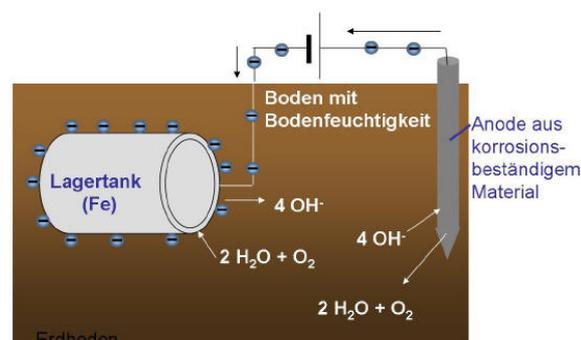
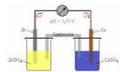


Abb.: Korrosionsschutz eines Lagertanks aus Eisen mit Fremdstrom

¹⁰ <http://www.chempage.de/theorie/korrerschutz.htm>



8.7.7 Batterien

Mobile Technik ist nicht möglich ohne mobile Stromversorgung. An der Batterie hängt das halbe Leben. Rund 20 Rappen bezahlt man in der Schweiz für den Verbrauch einer Kilowattstunde elektrischer Energie aus der Steckdose. Wer diesen Strombedarf mit den billigsten Einwegbatterien deckt, gibt etwa 300 Franken aus. So schlecht wie der ökonomische Vergleich fällt auch die ökologische Bilanz der Stromspender aus: Rohstoffgewinnung, Herstellung, Transport und Entsorgung benötigen die Energiemenge, die eine Batterie je abgeben kann. In eine Batterie werden 50x mehr Rohstoffe hineingesteckt, wie sie abgeben kann.



Daten für die Schweiz

Verkauf	100 Mio Stück pro Jahr an Einmalbatterien (und Akkumulatoren)
Rücklaufquote	magere 60% (Für Glas und Alu >80%) 40% = 32 Mio landen im Kehrriech. Das verstösst gegen das Umweltschutzgesetz und ist kriminell.
Schadstoffgehalt	Der Schadstoffgehalt der am häufigsten verkauften Alkali-Mangan-Batterie hat markant abgenommen (z.B. 0% Hg). Im Gemisch mit anderen Typen z.B. Nickel-Cadmium-Akkumulatoren wieder brisant.
Kehrriechverbrennung	Moderne Kehrriechverbrennungsanlagen mit Rauchgasreinigungsanlagen halten giftige Schwermetalle weitgehend zurück. Das Problem verlagert sich aber auf die Filterasche.
Kosten	Das Deponieren von 1 Tonne Batterien kostet keine 100 SFR, das Recycling etwa 5000 SFR. Die Batteriesammlung kostet eine Gemeinde 800 SFR/Tonne.
VEG	Seit 1992 gibt es pro Batterie eine vorgezogene Entsorgungsgebühr (VEG) von 5-10 Rappen pro Batterie.
Recycling	Einzigste Firma in der Schweiz: Batrec Industrie AG in Wimmis, Bern. Kapazitätsauslastung lediglich 44%. Alle Metalle können recycelt werden.
Buwal	Das Buwal droht seit langem mit einem Batteriepfand, wenn nicht bald eine Rücklaufquote von 80% erreicht ist, besonders im Hinblick auf die problematischen Nickel-Cadmium-Akkumulatoren.

Toxikologie von Quecksilber, Cadmium und Blei

Quecksilber

Verwendung	Amalgame, Edelmetallgewinnung, Neonröhren, Katalysatoren, galvanische Elemente
Toxikologie	Hg metallisch ist wenig toxisch (Abführmittel im alten Rom) Hg Dämpfe rel. toxisch wie Hg(I)- und Hg(II)-Verbindungen Schädigung des Nervensystems (Zittern der Hände, Lähmungen, Gedächtnisverlust) Dimethylquecksilber spielte 1953-1960 eine grosse Rolle: eine Fabrik hatte Abwässer in die Minamatabucht geleitet. Lipidlösliche Hg-Verbindungen reichern sich in Tunfischen an und gelangten zum Menschen: Minamata-Krankheit. Ende 1995 werden die Opfer offiziell entschädigt, Ende 1997 wird die Minamata-Bay wieder dem Fischen freigegeben.

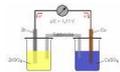


Cadmium

Verwendung	Farben (Cadmiumsulfid), Akkumulatoren, Korrosionsschutz
Toxikologie	Verdauungs- und Atemstörungen Osteoporose bzw. Osteomalazie (Knochenentdichtung/Knochenerweichung) Cadmium aus Abraumhalden von Zinkhütten am Jinzu-River in Japan wurde ab 1912 ins Wasser eingeleitet und führte zur Itai-Itai-Krankheit (jap. für "Aua-aua"),

Blei

Verwendung	Autobatterie, Strahlenschutz, Legierungen, Pigmente (Mennige, Pb_3O_4)
Toxikologie	Pb metallisch wie auch Verbindungen sind giftig Hautresorption (aber rel. gering) Pb^{2+} ersetzt Ca^{2+} in Knochen und Zähnen Anämie, Muskelschwäche Bleitetraethyl im Benzin ist verboten



Typen galvanischer Zellen

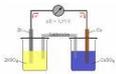
Primärelemente liefern nur so lange elektrischen Strom bis das Oxidations- oder Reduktionsmittel aufgebraucht ist. Dafür sind nur möglichst billige Komponenten geeignet. **Sekundärelemente** oder **Brennstoffelemente** (oder Brennstoffzellen) können nach Entladung durch einen Elektrolyseprozess wieder aufgeladen werden. **Brennstoffelemente** (oder Brennstoffzellen) enthalten das Oxidationsmittel und Reduktionsmittel nicht von vorn herein, sondern werden den getrennten Räumen *in situ* zugeführt.

Obwohl alle Batterien unterschiedlich aussehen, arbeiten sie alle nach dem gleichen Prinzip: Es ist es eine Redox-Reaktion in getrennten Räumen, bei der das Fließen der Elektronen über eine Leitung ausgenutzt wird.



	Name	Reduktionsmittel	Elektrolyt	Oxidationsmittel	Spannung (V)	Vorteil	Nachteil
Primärelemente	Leclanché Element	Zn Becher	NH ₄ Cl	MnO ₂	1.2 - 1.5	billig	Spannung sinkt nach 10 min auf 1 V, nicht auslaufsicher, Hg haltig
	Alkaline	Zn Pulver	KOH	MnO ₂	1.5	billig, auslaufsicher, hohe Stromentnahme pro Zeiteinheit, allgemeintauglich	
	Zink-Luft	Zn Pulver	KOH	O ₂	1.2 - 1.5	billig	problematische Handhabung durch offene Bauweise
	Lithium	Li	LiClO ₄ H ₂ O	MnO ₂	ca. 3.5	leicht, lagerfähig, eignet sich für Impulsleistung (Blitzgeräte)	teuer, eignet sich nicht für dauernd hohe Stromentnahme (Videoleuchten)
	Silberoxid Knopfzellen	Zn Pulver	KOH	Ag ₂ O	1.5	konstante Spannung über lange Zeit	teuer
Sekundärelemente	Bleiakku	Pb	H ₂ SO ₄	PbO ₂	ca. 2 V	robust, gutmütig, zuverlässig	schlechte Ausbeute für das hohe Gewicht, umweltbedenklich
	Ni-Cd	Cd	KOH	NiOOH	1.3	schnell ladbar, robust, hohe Stromentnahme pro Zeiteinheit	giftiges Cadmium, Memory-Effekt
	Ni-MH	M-H ₂	KOH	NiOOH	1.2	umweltverträglich, hohe Kapazität, kein Memory-Effekt	hitzeempfindlich beim Schnellladen, Lazy Battery Effekt
	Lithium-Ionen	Li+/C	org. Lösungsmittel	Cobalt-oxide	3/3.6	leicht, sehr hohe Energiedichte, umweltverträglich, kein Memory-Effekt	nicht geeignet für hohe Ströme (Videoleuchten), teuer, korrodiert mit der Zeit
Brennstoffzellen	Knallgaszelle	H ₂	KOH	O ₂	1.23	hoher Wirkungsgrad, umweltfreundlich	technische Schwierigkeiten, (Korrosion, Wasserstoffbetankung, Aktivierungsenergie)
	Methanol	CH ₃ OH	--	O ₂	1.23		
	Hydrazin	N ₂ H ₄		O ₂	1.23		

Die ideale Batterie, gut für alles und erst noch billig, gibt es nicht!



Alkaline-Batterie

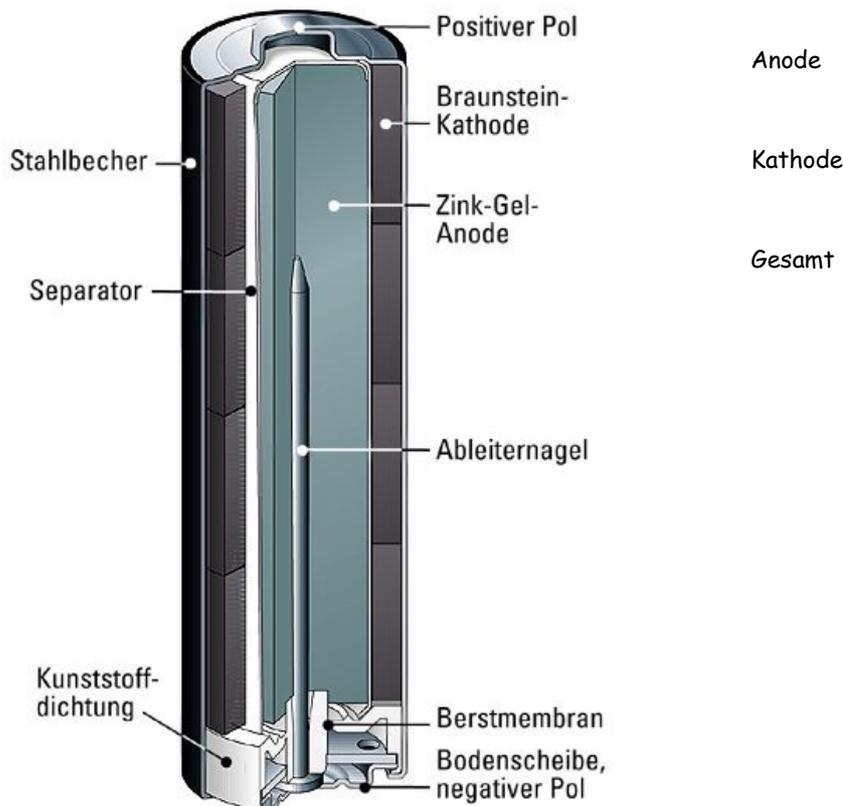
Alkaline ist quasi Standard. Mit diesem Typ wurden Batterien umweltfreundlicher, da man auf Hg, Cd oder Pb verzichten konnte. Gegenüber dem Leclanché Element, das erstmalig 1867 auf der Weltausstellung in Paris vorgestellt worden war und das als technische Sensation galt, hat sie eine bedeutende Leistungssteigerung erfahren.

Das *Leclanché Element* besteht aus einem Zinkbecher als Anode und einem Kohlestab als Kathode mit einem Braunstein (MnO_2) /Graphit-Gemisch. Als Reduktionsmittel dient der Zinkbecher selbst, als Oxidationsmittel Braunstein. Als Elektrolyt dient mit Stärke eingedickte, saure Ammoniumchlorid-Lösung. Durch die Kombination von Säure und einem unedlen Metall entsteht H_2 , dessen Bildung man durch die Zugabe von Hg inhibieren konnte. (Als Budget Batterie bei Migros.)

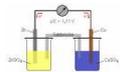
Bei der *Alkaline* wird eine Paste aus Zinkpulver eingesetzt, was die Oberfläche gegenüber dem Zinkbecher des Leclanché Elements deutlich erhöht. Als Oxidationsmittel wird wieder ein Braunstein (MnO_2) /Graphit-Gemisch verwendet. Elektrolyt ist KOH, vermischt mit dem Reduktions- und Oxidationsmittel. Durch die Verwendung von KOH anstatt Säure (daher der Ausdruck *Alkaline* für alkalisch), wird die Wasserstoffbildung (s.o.) vermieden. Durch einen Stahlmantel wird diese Batterie auslaufsicher verschlossen. Die Spannung beträgt 1.5 V.



Leclanché Element



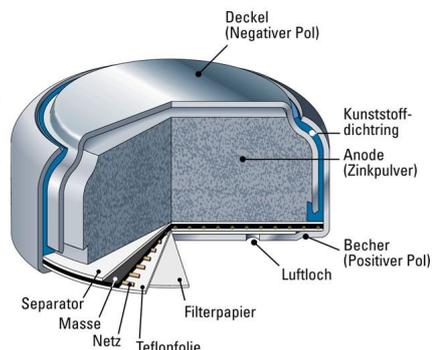
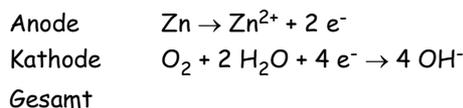
Das Wiederaufladen ist bedingt möglich. (in begrenztem Umfang in den speziell gebauten *Rechargeable Alkaline Manganese Cells, RAM*).



Beispiele für Primärelemente

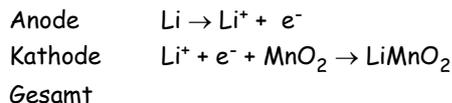
Zink-Luft-Batterie

Nur eine geringe Abwandlung in der Chemie ist bei der Zink-Luft-Batterie gegenüber den. Als Oxidationsmittel wird Sauerstoff der Luft anstatt Braunstein verwendet. Die Batterie ist an sich billig und umweltfreundlich, wird aber wegen ihrer offenen Bauweisen problematischen Handhabung nur als Grossbatterie für Langzeitanwendungen (z.B. Weidezäune eingesetzt). Ausserdem wird sie bei Hörgeräten eingesetzt (wahr Bauweise). Die Spannung liegt zwischen 1.2 und 1.5 V.



Lithium-Batterie

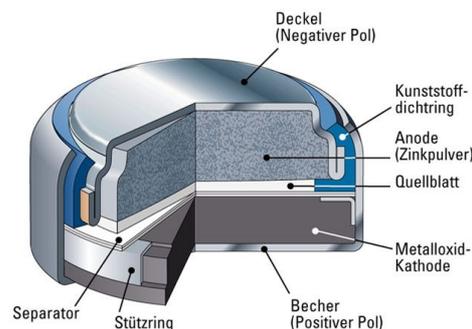
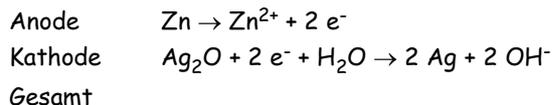
Durch seine Stellung in der Redox-Reihe ist Lithium sehr gut als Reduktionsmittel geeignet. Lithium reagiert mit Wasser, darf der Elektrolyt kein Wasser enthalten. Daher nutzt man organische (Propylencarbonat oder Dimethoxyethan). Als Oxidationsmittel kommt wieder MnO_2 zum Einsatz. Als Elektrolyt kann Lithiumperchlorat (LiClO_4) genutzt werden. Die Spannung beträgt ca. 3.5 V. Lithiumbatterien werden in absehbarer Zeit wohl die Standardbatterien werden.

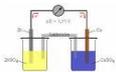


Lithium-Ionen werden an der Kathode in das MnO_2 -Gitter eingelagert. Lithiumbatterien sind durch ihre sehr geringe Selbstentladung äusserst langlebig, wegen der geringen Dichte des Lithiums sehr leicht und können bei nur geringer Stromentnahme etwa 10 Jahre verwendet werden (Herzschrittmacher).

Silberoxid-Knopfzelle

Die gebräuchlichste Armbanduhrnbatterie ist die Silberoxid-Knopfzelle. Der Hauptvorteil liegt in ihrer konstanten Spannung von 1.5 V über ihre ganze Lebenszeit hinweg. Als Reduktionsmittel wird wieder Zinkpulver verwendet, als Oxidationsmittel Silberoxid (Ag_2O). Elektrolyt ist KOH.



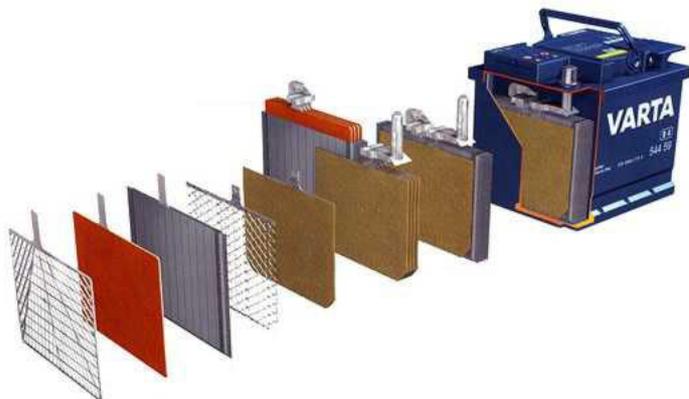


8.7.8 Akkumulatoren

8.7.8.1 Blei-Akkumulator

Der Bleiakкумуляtor hat enorme wirtschaftliche Bedeutung als Auto-Startbatterie. Mit ihm lässt sich elektrische Energie in Form von chemischer Energie speichern. Die chemischen Reaktionen sind reversibel (umkehrbar). In der Schweiz fahren zur Zeit ('98) 4.35 Mio. Einheiten, alle mit einer Starterbatterie.

Aufbau einer Varta Blue dynamic-Batterie



Was für Teilchen liegen in einer wässrigen H_2SO_4 -Lösung vor? In welchen relativen Mengen sind sie vorhanden?

Entladevorgang

Formulieren Sie mit Hilfe der Tabelle der Standardelektrodenpotentiale die Teilreaktionen an der Anode (Oxidation) und an der Kathode. Suchen Sie dazu die Ihnen passend erscheinenden Reaktionen aus der Tabelle heraus.

Anode

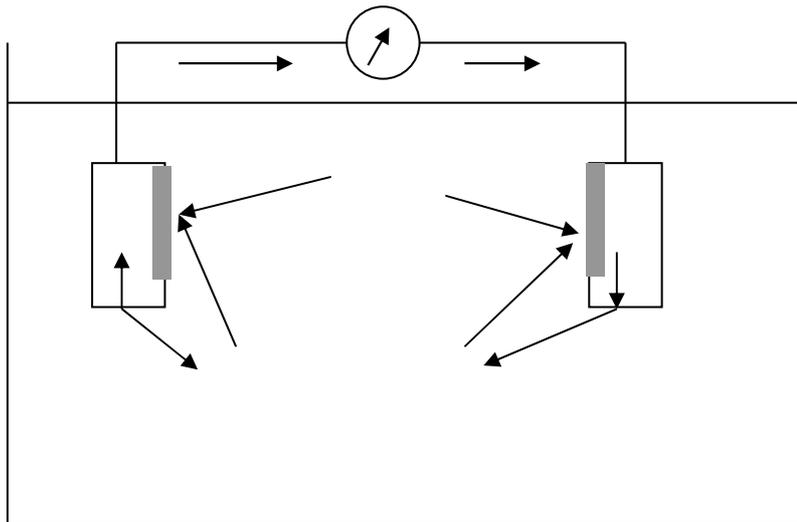
Kathode

Gesamtreaktion der Entladung

Stoffliche Unterschiede zwischen geladenem und entlademem Bleiakкумуляtor



Die chemischen Vorgänge beim Entladen im Überblick



Die Elektroden bestehen zur Begünstigung der Reaktion aus Blei- bzw. Bleidioxidschwamm mit grosser Oberfläche. Das gebildete Blei(II)sulfat ist schwerlöslich und setzt sich im Laufe der Entladung auf den Elektroden ab. Das Blei(II)sulfat ist für eine spätere Rückreaktion (Laden) wieder verfügbar. Die Reaktionsgleichung zeigt, dass die Konzentration der Säure (H_3O^+) während des Entladens abnimmt. Man kann deshalb den Ladezustand der Batterie durch aräometrische Dichtemessung kontrollieren.

Ladevorgang

Anode

Kathode

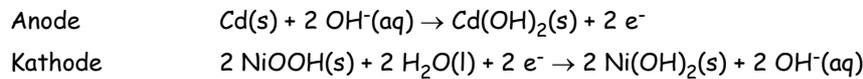
Ist ein Bleiakкумулятор vollständig aufgeladen, so bildet sich **Knallgas**, da Wasser elektrolysiert wird. Der Akku beginnt zu gasen.

Gesamtreaktion des Bleiakкумуляtors:**Informationen zum Verhalten eines Bleiakкумуляtors**



8.7.8.2 Nickel-Cadmium-Akkumulator

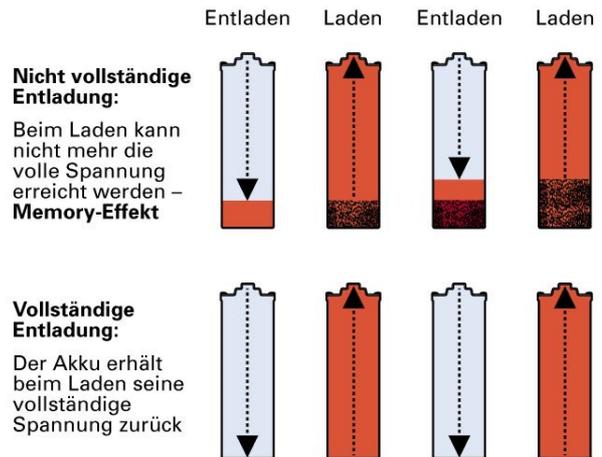
Der Ni-Cd-Akku war lange Zeit die einzige Alternative zum Bleiakku, wurde und wird aber mehr im portablen Bereich eingesetzt. Seine Speicherkapazität ist bezogen auf sein Gewicht nicht gerade überwältigend. Die Anode besteht (in geladenem Zustand) aus Cadmium-Schwamm, die Kathode aus Nickel(III)oxidhydroxid (NiOOH). Als Elektrolyt dient KOH-Lösung. Er liefert eine Spannung von 1.3 V. Da eine Batterie etwa 20% Cd enthält, darf sie auf keinen Fall in den Abfall gelangen.



Gesamtreaktion
 Laden?/Entladen?

Der Memory-Effekt ist ein Phänomen, das einen Ni-Cd-Akku bei falscher Handhabung schnell ausser Gefecht setzen kann. Wenn ein Ni-Cd-Akku mit niedrigen Strömen dauergeladen oder vor der vollständigen Entleerung ($< 0.8 \text{ V} = \text{Geräteabschaltspannung}$) aufgeladen wird, d.h. wenn nur Teilladungen durchgeführt werden, entstehen an der Anode immer grössere Cd(OH)_2 -Kristalle (etwa dem Altern beim Bleiakku vergleichbar). Durch mehrmalige Wiederholung wird der Vorgang verstärkt. Dadurch verringert sich die verfügbare Energie immer mehr, indem der Akku nur noch wenige Minuten die nötige Spannung liefert. Ni-Cd-Akkus können durch ein spezielles Refreshing Gerät wieder reaktiviert werden.

Beste NiCd Akku (CHIP 10/2002) Sanyo N-3US.



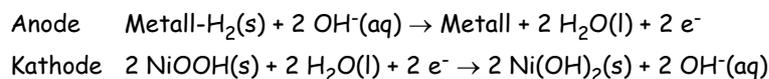
8.7.8.3 Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

Bei den neuen Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren ist anstatt eines Memory-Effects ein *Lazy Battery Effect* zu erwarten, der dem Memory Effect zwar ähnelt aber wesentlich weniger gravierend ist. Die Ni-MH Akkus werden die Ni-Cd-Akkus über kurz oder lang verdrängen. Sie sind umweltverträglicher und haben ein wesentlich besseres Leistungsgewicht; alle modernen Natels sind mit ihnen ausgerüstet. Ihre Lebensdauer beträgt 500-1000 Lade-Entladezyklen.

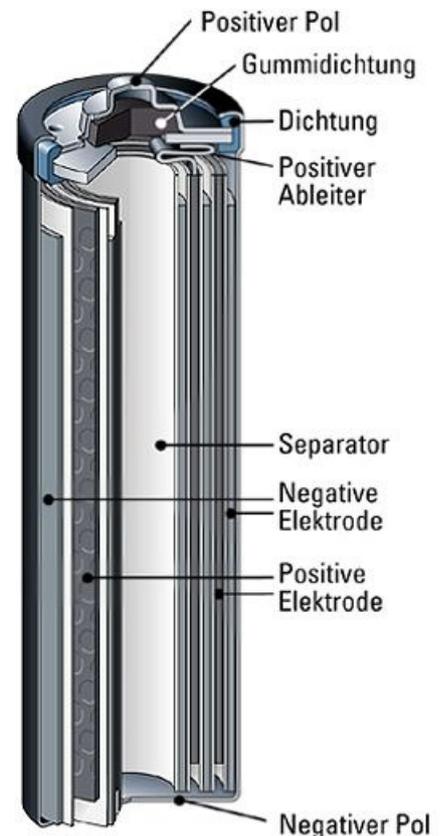
Der Hauptunterschied zum Ni-Cd-Akku liegt in der Wahl der Anode. Anstatt Cd wird eine spezielle Metalllegierung aus Lanthan, Neodym, Nickel, Cobalt und Silicium (abgekürzt als "M") verwendet. Die Legierung kann reversibel, elementaren Wasserstoff (H_2) als Metallhydrid ($\text{M}^{\text{I}}\text{-H}^{\text{I}}$) speichern. Das Reduktionsmittel ist also Wasserstoff (H_2).

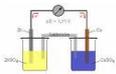
Als Oxidationsmittel wird wieder Nickel(III)oxidhydroxid (NiOOH) verwendet und als Elektrolyt KOH. Die Spannung beträgt 1.2 V.

Beste NiMH-Akku (CHIP 10/2002) Panasonic Rechargeable 2000



Gesamtreaktion
 Laden?/Entladen?



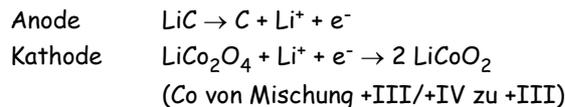


8.7.8.4 Lithium-Ionen-Akkumulator

Er scheint der Akku der Zukunft zu sein, leicht, hohe Energiedichte. Der Vorteil gegenüber dem Ni-MH Akkumulator liegt im Gewicht: er ist bei vergleichbarer Leistung um 50% leichter. Er hat keine Memory oder Lazy Battery Effekt, dafür korrodiert aber das Lithium auch ohne Nutzung des Akkus, so dass er nach 2 Jahren unbrauchbar ist.

Die Anode besteht aus Graphit, der im geladenen Zustand aufgrund seines delokalisierten Elektronensystems gut Elektronen speichern kann. Als Gegenion wird für 1 Elektron 1 Li^+ -Ion eingelagert. Beim Entladevorgang wird der Graphit oxidiert und die Cobaltionen im Cobalt-Oxid reduziert. Li^+ -Ionen werden frei und wandern vom Graphit durch die Membran zum reduzierten Cobalt-Oxid, wo sie sich auch wieder als Li^+ -Ionen einlagern. Die Li^+ -Ionen "swingen" praktisch zwischen den Elektroden hin und her. Deshalb wird die Li-Ionen-Batterie auch oft als Swing-Batterie bezeichnet.

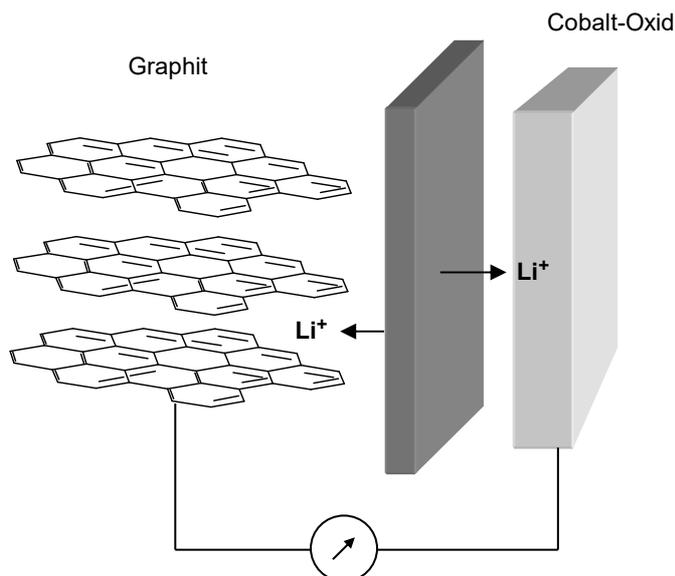
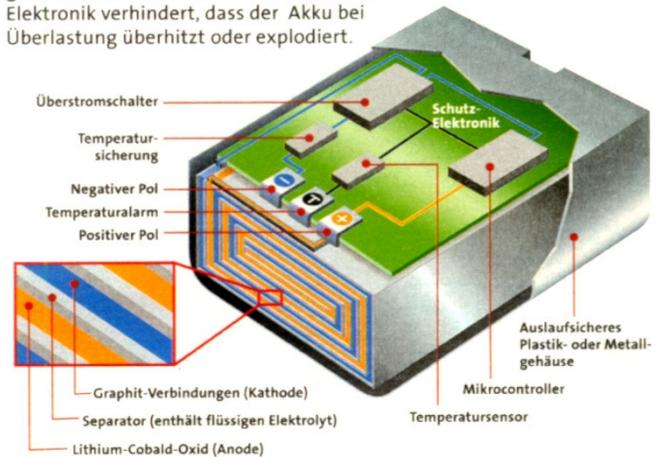
Der Preis ist bedingt durch das relativ teure LiCo_2O_4 , daher wird mit Hochdruck an Mangan-Oxid Materialien gearbeitet.



Gesamtreaktion
 Laden?/Entladen?

KOMPLEXER KRAFTPROTZ:

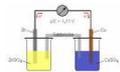
Li-Ion-Akkus sind teuer, speichern viel Energie, zersetzen sich aber selbst. Eine Schutz-Elektronik verhindert, dass der Akku bei Überlastung überhitzt oder explodiert.



Sinnvoller

- NiCd vermeiden, wenn man sie aber hat, dann pflegen, d.h. tief entladen und dann erst wieder laden aber nicht ständig laden.
- Akkus nutzen für Geräte mit hohem Stromverbrauch, die oft genutzt werden.
- Akkus lohnen sich nicht z.B. für Digitalwecker (lange Zeit geringe Ströme), da relativ hohe Selbstentladung
- In Ni-MH oder Lithium-Ionen Akkus investieren

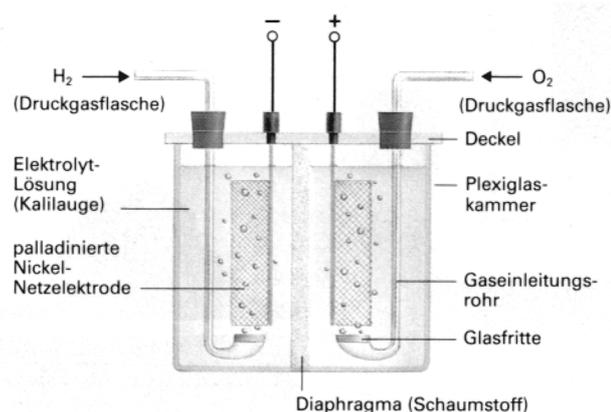
Umgang mit Akkus



8.7.9 Brennstoffzellen

Heute wird in grossem Umfang elektrische Energie aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe erzeugt. Der Wirkungsgrad beträgt etwa 30%. Die elektrische Energie wird wiederum eingesetzt für das Laden von Akkumulatoren, auch mit einem gewissen geringen Wirkungsgrad.

Die direkte Umsetzung von chemischer Energie in elektrische Energie ist in den Brennstoffzellen verwirklicht worden. Bei der Knallgaszelle werden Wasserstoff und Sauerstoff in getrennten Räumen an Katalysatoren umgesetzt. Als Elektrolyt dient KOH. Die Spannung beträgt 1.23 V.



Anode

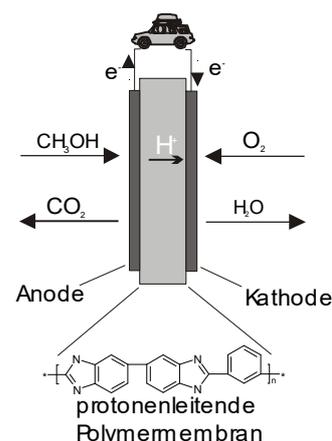
Kathode

Gesamtreaktion

Die Entwicklung der Brennstoffelemente ist allerdings trotz des starken Interesses an diesen Arbeiten noch immer nicht zu technischer Verwendbarkeit gediehen. Die Schwierigkeiten bei der elektrochemischen Oxidation von C, CO, CH₄ (Methan), CH₃OH (Methanol) oder ähnlich leicht verfügbaren Brennstoffen (also nicht H₂) liegen in den hohen erforderlichen Aktivierungsenergien begründet. Arbeitet man deshalb bei hohen Temperaturen, so treten erhebliche Korrosionsprobleme durch die notwendigen Salzschmelzen auf (wasserfreier Elektrolyt).

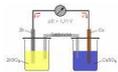
Bei Daimler-Crysler läuft eine A-Klasse die mit Methanol angetrieben wird: Necar3 (New Electric Car). Methanol kann in grossen Quantitäten aus Biomasse hergestellt werden. Entweder ein Reformer an Bord erhitzt das flüssige Methanol und versetzt es mit Wasser, wobei Wasserstoff nach $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{CO}_2$ entsteht, oder man setzt eine Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ein. Das Prinzip ist das gleiche. Anode und Kathode bestehen aus porösen Graphitplatten. Dazwischen befindet sich eine Polymerfolie, die nur Protonen leiten kann, Elektronen werden nicht transportiert (kennt man aus der Biochemie, dort nennt man Moleküle mit solchen Eigenschaften "Protonophore"). Auf der Polymerfolie befindet sich eine dünne Katalysatorschicht, die den Wasserstoff in Protonen und Elektronen trennt. Die Elektronen nehmen den Weg über den Draht, erreichen den Sauerstoff und reagieren mit ihm zu O²⁻. Zwei durch die Folie tretende Protonen reagieren mit dem O²⁻ zu H₂O.

Daimler-Crysler verspricht den Start der Serienproduktion für 2005.



Wahrscheinlicher ist die Einführung von Wasserstoff-Verbrennungsmotoren. BMW plant bis 2007 einen BMW der 7er Reihe auf den Markt zu bringen.

Brennstoffzellen auf Basis von Hydrazin (N₂H₄(l)) sind bereits entwickelt worden. Da sich nach $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ nur Stickstoff und Sauerstoff bilden, ist diese Art des Antriebs sehr umweltfreundlich, ist aber wegen des hohen Preises (150 mal teurer als Benzin) bisher nur in der Raumfahrt eingesetzt worden.



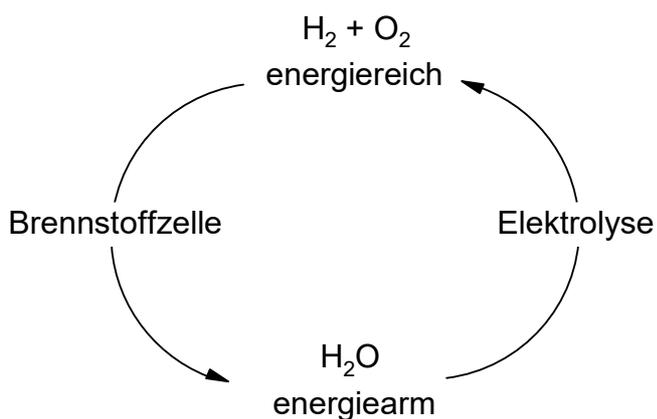
8.8 Elektrische zu chemische Energie: Elektrolyse

Elektrolysen sind uns bereits mehrfach begegnet u.a. bei der elektrischen Leitfähigkeit von Salzlösungen. Die Elektrolyse ist eine wichtige Technik zur Produktion von Stoffen wie Chlor (Cl_2) und metallischem Natrium (Na) aus der NaCl-Schmelzelektrolyse, Aluminium aus der Schmelzflusselektrolyse, Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) aus der Wasserelektrolyse (Labormassstab) oder Edelmetalle wie Gold aus den entsprechenden Salzlösungen.

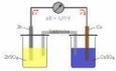
Durch die Elektrolyse kann eine nicht von selbst ablaufende Redoxreaktion erzwungen werden, es läuft also unter Energieaufwand eine Bergaufreaktion ab, ganz so wie bei der Fotosynthese. Ein wichtiger Punkt ist, dass sich die elektrische Energie in Form von chemischer Energie wiederfindet. Bei der Wasserelektrolyse wird H_2O in die "energiereicheren" Stoffe H_2 und O_2 überführt, die dann in einer Knallgas-Brennstoffzelle wieder elektrische Energie liefern können.

Nomenklatur	
griechisch	deutsch
ion	wandernd
hodos	Weg
ana	hinauf
kata	hinab
lysis	Trennung
Elektrolyse	Zerlegung durch elektr. Strom
Elektrolyt	elektrolytisch zerlegbarer Stoff
Elektrode	Stoff der den e^- den Weg bereitet (Anode/Kathode)
Anode	Weg des Hinauffliessens
Kathode	Weg des Hinabfliessens

**Elektrische Energie lässt sich in Form von chemischer Energie speichern.
Elektrischer Strom lässt sich in Form von H_2 „zwischenspeichern“.**



Für eine Elektrolyse sind 2 Elektroden und ein Elektrolyt notwendig, der frei bewegliche Ladungsträger enthält z.B. Salzlösung oder Salzschnmelze. Der Elektrolyt kann durch das Anlegen von Gleichstrom stofflich verändert werden.



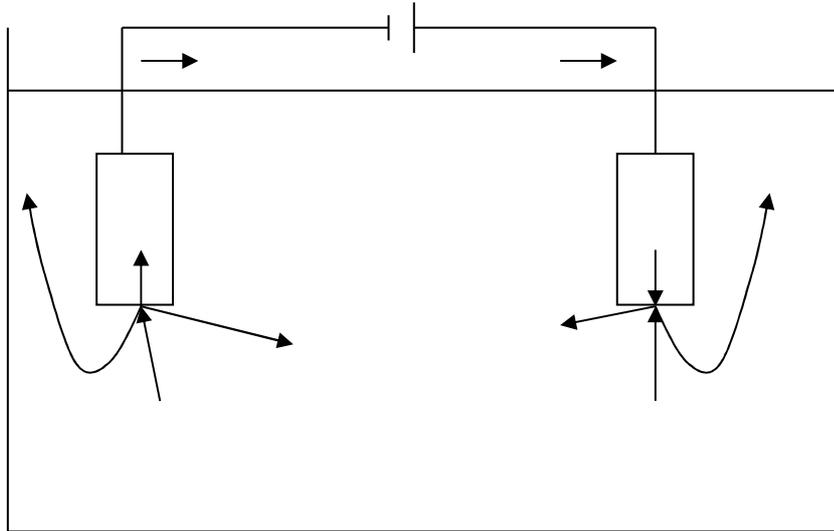
8.8.1 Elektrolyse einer Na_2SO_4 -Lösung

Beobachtung (Gas, pH)

Pluspol

Minuspol

Teilchen die sich im Elektrolyt befinden?



Zentrale Frage: Wer wird oxidiert, wer wird reduziert?

Es soll versucht werden, aus den experimentellen Daten, die einzelnen Reaktionen durch schlichtes Heraus-suchen aus der Redox-Tabelle zu erarbeiten.

Extra-Info: $2 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 e^-$ bei +2.01 Volt.

Bergaufreaktionen sind immer dann am wenigsten mühsam, wenn sie am wenigsten steil sind.

Oxidationsüberlegungen

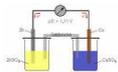
Reduktionsüberlegungen

Oxidation (Anode)

Reduktion (Kathode)

Gesamtreaktion



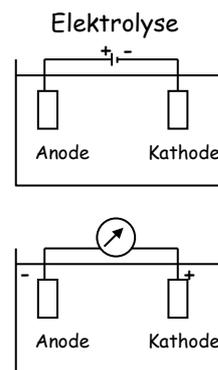


Die Begriffe *Pluspol* und *Minuspole* und *Anode* und *Kathode* werden leicht durcheinander gebracht, da sie auch bei den Batterien Anwendung finden, die aber keine erzwungene sondern freiwillig ablaufende Redoxreaktionen sind. In beiden Systemen bleibt der Begriff **Anodische Oxidation** unumstößlich stehen. Die Anode ist der Ort der Abgabe der Elektronen vom Elektrolyten an das Metall, bzw. der Start des Weges des Hinauffliessens von Elektronen. Im Fall der Elektrolyse ist das der Pluspol, der die Elektronen über das Spannungsgerät quasi herausaugt. In dieses Schema lässt sich gut einordnen, dass Kationen (positive Ionen) zur Kathode (hier negativer Pol oder Ort des Ankommens der Elektronen) fließen.

FAZIT für Elektrolysen: Wer reagiert mit wem?

Bei Elektrolysen sollte die Bergaufreaktion möglichst wenig steil sein, oder anders ausgedrückt, es reagiert immer das stärkste Oxidationsmittel mit dem stärksten Reduktionsmittel.

Anodische Oxidation



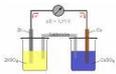
8.8.2 Schmelzelektrolyse von NaCl

Zur grosstechnischen Herstellung von Natrium (Na) und Chlor (Cl_2) wird Steinsalz (NaCl) geschmolzen und elektrolysiert. Etwa 60% der Produkte der chemischen Industrie sind vom Chlor abhängig. Natrium wird als Kühlmittel in Flugzeugmotoren eingesetzt und ist im Strassenverkehr in Natriumdampflampen (Kreuzungen) zu finden.

Oxidation (Anode)

Reduktion (Kathode)

Was würden Sie bei der Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung erwarten?



Aluminium und Getränkedosen

- **Verbrauch von Aludosen pro Jahr**
weltweit 150 Milliarden
Europa 29 Milliarden
Schweiz 120 Millionen
- **Verbrauch von Aludosen pro Kopf pro Jahr**
USA 380 Stück
Europa 75 Stück
Schweiz 17 Stück

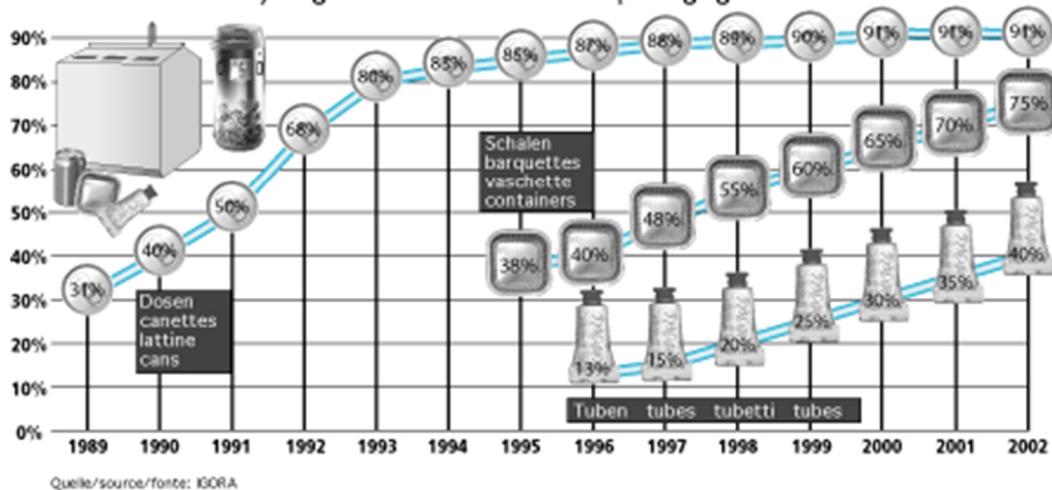
Gewicht einer 3.3 dl Aludose	13.8 g (ca. 1700 Tonnen Alu für 120 Mio Dosen)
Energieverbrauch pro Tonne Alu	12500 kWh 66% der Energie werden in der Schweiz aus Wasserkraft gewonnen
Stromverbrauch einer 4-köpfigen Familie	3500 kWh pro Jahr Mit der Energie zur Gewinnung der 1700 Tonnen für die schweizerischen Aludosen könnten ca. 6000 4-köpfige Familien ein Jahr mit Strom versorgt werden.
Vorteile von Alu-Getränkedosen	leicht, verformbar aber formbeständig, gute Temperaturleitfähigkeit, dunkel, korrosionsbeständig, chemisch weitgehend neutral, recyclingfähig
Transport von Getränken in Aludosen	1 m ³ Transportvolumen enthalten 755 Getränkeflaschen oder 1936 3.3 dl Dosen Ein 32 t LKW transportiert 29000 L in Aludosen. Für die gleiche Menge in Flaschen bräuchte man zwei LKW.
Recyclingquote Schweiz	91% oder 1400 Tonnen leere Dosen

Recyclingquoten 2002 – Verpackungen aus Aluminium

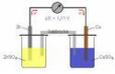
Taux de recyclage 2002 des emballages en alu

Quota di riciclaggio 2002 – imballaggi d'alluminio

Recycling rates 2002 – aluminium packaging



Anteil von rezykliertem Material in einer Getränkedose	60%
Dosensammlung	Jede Aludose enthält einen Aufschlag von 5 Rappen. Die Sammlungen werden mit 1.30 SFR/kg Dosen vergütet. (IGORA)
Recyclingprozedur	Abtrennen des Lacks und der org. Reste durch Abschwelen Einschmelzen zu neuen Dosen und anderen Aluprodukten (Zwischen Primäraluminium und Sekundäraluminium besteht kein Qualitätsunterschied.)
Energieverbrauch beim Recycling	5% der Primärenergie
WWF-Oekobilanz Verpackungen 9/95	„Die Aludose ist das beste Einweggebinde 3.3 dl für kohlenstoffhaltige Getränke.“
	Aludose 30 UB (Umweltbelastungspunkte) PET-Flasche 41 UB Glas-Flasche 46 UB

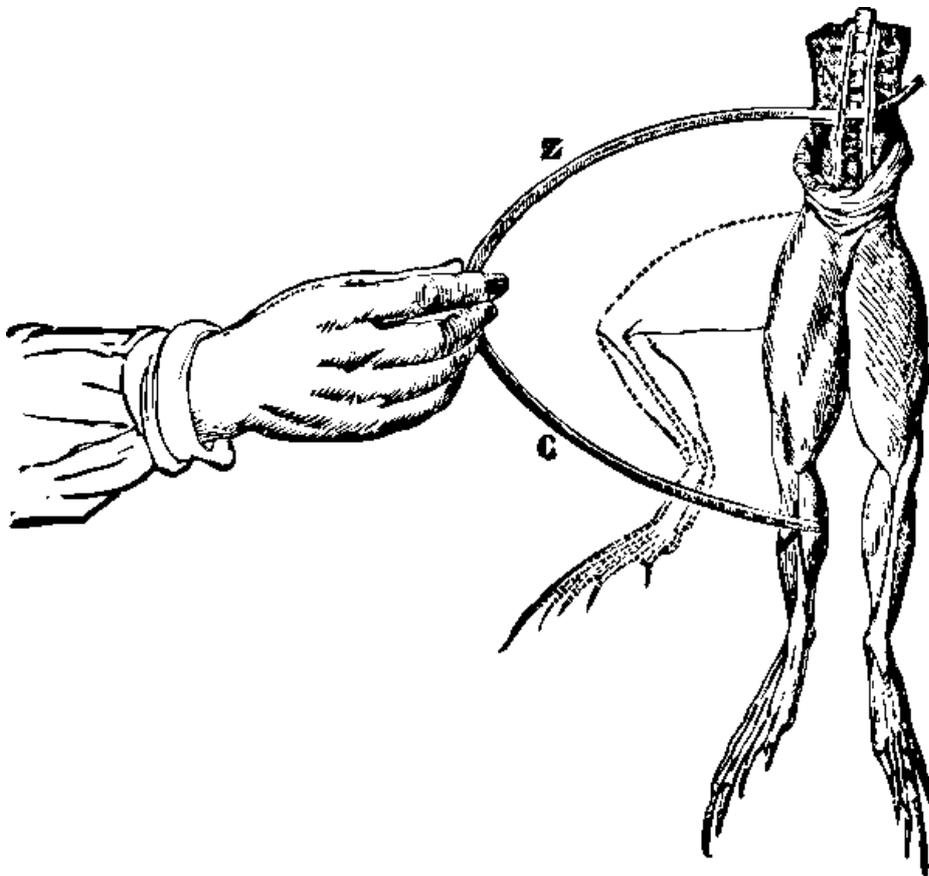


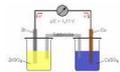
Wie bei allen statistischen Aussagen gilt: Genau hinsehen und genau erkennen, über was gesprochen wird.
Nach wie vor gilt: Vermeidung von Einwegverpackungen ist immer die bessere und ökologischere Alternative.

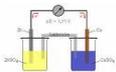
From blumfeld:

F: Hallo. ich wollte mal wissen wieso silber mit chlor. schwefel usw. reagiert und dann anläuft. ich dachte immer edle metalle reagieren gar nicht oder nur sehr schwer (oder z. B. bei energiezuführung) mit unedleren stoffen...

A: Ich kenne Ihre Lern-Voraussetzungen nicht. Es ist recht kompliziert, aber ich will versuchen, es zu erklären: Es bildet sich bei der Reaktion eine schwerlösliche Substanz wie Ag_2S und AgCl . Die dadurch freigesetzte Energie senkt das Redox/Standardpotential von Silber und ermöglicht so den Angriff von Schwefel und Chlor, deren Standardpotential nicht so weit weg von dem des Silbers liegt. Oxidationen sind (bis auf wenige Ausnahmen, z. B. die der Stickoxide) exotherm. Man spricht in diesem Fall aber besser nicht von einem exothermen, sondern von einem exergonen Prozess, bei dem "Gibbsche Freie Energie" (G) freigesetzt wird. Die Freie Energie ist direkt proportional zum Standardpotential. Hier spielt unter anderem der so genannte Entropieeffekt eine wichtige Rolle. Anderes Beispiel: Chlor greift zum Beispiel Platin an, weil sich ein stabiler Komplex bildet. (Deshalb darf man chloridhaltige Lösungen auf keinen Fall mit Platinblechen elektrolysieren!) Darauf beruht auch die Gewinnung von Gold mit Hilfe der "Cyanidlaugerei". Darunter versteht man die Oxidation von metallischen Goldspuren in Gegenwart von Cyanid-Ionen. Da sich sehr stabile Goldcyanid-Komplexe (z. B. Cyano-aurat(II)) bilden, kann die Oxidation schon durch Luftsauerstoff von statten gehen. Gleiches gilt auch für das Bleichen von Silberphotos durch Hexacyanoferrat(III) im Verlaufe der Farbphoto- und Dia-Herstellung (siehe unsere -> Photowebseiten).







Weggeknallt

8.8.2.1 Die Chemie des Swimmingpools

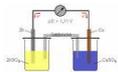
Aus hygienischen Gründen brauchen Swimmingpools und öffentliche Bäder einen gewissen Aufwand an Pflege. Als Desinfektionsmittel gegen Algen und Bakterien wird in öffentlichen Schwimmbädern Cl_2 Gas eingesetzt, das folgendes Gleichgewicht eingeht:



Hypochlorige Säure (HClO) wirkt als starkes Oxidationsmittel und tötet somit Algen und Bakterien. HClO ist auch bekannt als Eau de Javelle oder Javelle Wasser.

Cl_2 als toxisches, korrosives Gas ersetzt man im privaten Bereich durch festes, in Tablettenform erhältliches Calciumhypochlorit $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

Zu welchem Stoff reagiert HClO wenn es als Oxidationsmittel eingesetzt wird?

**Zusammensetzung von Rost**

Zusammensetzung von Rost	Rost ist eine Mischung aus verschiedenen Eisenverbindungen, er ist relativ porös und wenig dicht und erlaubt das Eindringen von Wasser und Luft in tiefere Schichten.	
Luftfeuchtigkeit Salze	Rost bildet sich, wenn die relative Luftfeuchtigkeit mehr als 70% beträgt.	
	Salze (z.B. Streusalze im Winter) wirken als Katalysatoren und beschleunigen die Reaktion.	
Armierungseisen	Alkalische Stoffe wie Zement und Beton schützen weitgehend vor der Zersetzung, daher lassen sich rostige Eisengitter beim Bau von Häusern verwenden. Das Bahnhofsgebäude Zürich-Altstetten musste 1997 renoviert werden, da rostende Armierungseisen den Beton abgesprengt hatten.	
	Rostumwandler	Rostumwandlerlösung besteht hauptsächlich aus Phosphorsäure und wandelt den Rost in eine harte, unlösliche Schicht von Eisenphosphaten (z.B. FePO_4) um, die mit der Metalloberfläche fest "verwächst". Dadurch lässt sich weiteres Rosten verzögern. In der Praxis wirkt Rostumwandler nur bedingt, da die verwendete Säuremenge auf die Dicke der Rostschicht abgestimmt sein muss, damit nicht das darunter liegende Metall angegriffen wird (Säurekorrosion). Zu wenig Rostumwandler lässt unter den Eisenphosphaten eine Schicht Rost zurück.
Eisensäule in Delhi		
	Die genaue Beschreibung der chemischen Vorgänge beim Rosten sind schwierig zu durchschauen. Je nach Feuchtigkeit und Luftverschmutzung laufen die chemischen Prozesse unterschiedlich schnell ab. Die 7 m hohe und 7 Tonnen schwere Eisensäule von Delhi aus dem 4. Jahrhundert zeigt nur sehr wenige Roststellen. In der sehr trockenen, sehr reinen Luft rostet Eisen fast nicht. Die Säule soll geheime Wünsche in Erfüllung gehen lassen, wenn man sie mit den Armen umfassen kann.	
Passivierung		
	Durch Zugabe von mindestens 12.5% Chrom zu Eisen oder Stahl tritt eine starke Verminderung des Rostens auf. Wahrscheinlich liegt das an einem Überzug der Oberfläche mit Cr_2O_3 , das die darunter liegenden Schichten vor Korrosion schützt. Ein ähnlicher Vorgang des Metallschutzes durch Metalloxide gibt es für die relativ unedlen Metalle Aluminium und Magnesium, die im Flugzeug- und Autobau Verwendung finden.	

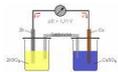
Anwendungsaufgabe

Formulieren Sie für das Rosten des Eisens die Reaktionsgleichungen in stark alkalischen Lösungen ($\text{pH} = 14$) und in stark sauren Lösungen ($\text{pH} = 0$). Es ist sinnvoll zuerst die Teilreaktionen der Oxidation und der Reduktion zu formulieren.

$\text{pH} = 14$

$\text{pH} = 0$

*Beispiele
Aufgaben*



8.8.2.2 Rosten von Eisen: Titanic¹¹

Unter welchen Bedingungen kann Eisen rosten?

Durch welche Bedingungen wird das Rosten gefördert / beschleunigt ?



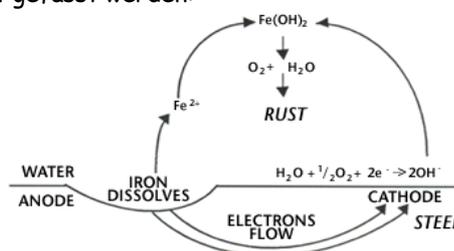
Der elektrochemische Prozess der Rostens kann folgendermassen zusammen-gefasst werden:

Anodenprozess (Eisen wird oxidiert):

Kathodenprozess (Sauerstoff wird reduziert):

Die Elektronen wandern von der Anode zur Kathode durch das Eisen.

Unlösliches Fe(II)hydroxid, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wird gebildet, welches mit O_2 und H_2O dann Fe_2O_3 („Rost“) bildet.

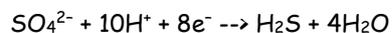


Eigentlich sollten gesunkene Schiffe aufgrund der Kälte des Wassers, der geringen Konzentration an O_2 langsam rosten. Obwohl die Titanic erst 1912 gesunken ist, zeigen Bilder, dass das Schiff bedeckt ist von riesigen ‚Rostgebilden‘, sowie grossflächigem schwarzen Eisensulfid (FeS). **Wieso?**



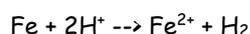
Experimente zeigten, dass ‚sulfatreduzierende Bakterien‘ (SRB) bei der Bildung von Rost sowie FeS beteiligt sind.

SRB-Bakterien produzieren H_2S , ausgehend von Sulfationen, welche im Meerwasser in grosser Konzentration vorkommen.

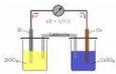


(Wie ändert sich die Oxidationszahl von S? : . . .)

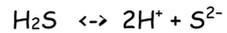
Eigentlich hat Meerwasser einen pH-Wert von ca. 8. Die höhere Löslichkeit von CO_2 mit steigendem Druck (‚Sodaclub‘, warme Cola) führt jedoch dazu, dass das Wasser in grossen Tiefen ein bisschen sauer ist. Die Gegenwart von H^+ -Ionen fördert also die Bildung von Eisenionen:



¹¹ http://hsc.csu.edu.au/chemistry/options/shipwrecks/2733/ch966Dec2_03.htm



Zur Erinnerung: Die SRB produzieren H_2S , welches eine schwache Säure ist:



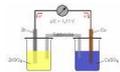
Diese Sulfid-Ionen (S^{2-}) können mit den Fe^{2+} -Ionen ein wasserunlösliches Salz bilden, Eisen(II)sulfid (Wie?)

Was für Folgen auf die H^+ -Konzentration hat der FeS-Niederschlag?

Wie kann erklärt werden, dass in der Nähe von ehemaligen Holzverkleidungen der Titanic das Metall sehr stark korrodiert war?

Schlussfrage:

Wieso korrodiert Eisen mit Rost weiter wohingegen Aluminium oder Chrom nicht 'rosten' ?



8.8.3 Korrosion von Metallen

Nach Angaben der Eidgenössischen Materialforschungs- und Prüfungsanstalt (EMPA) gehen der Schweiz pro Jahr etwa 10 - 15 Mia. Franken durch Korrosion (*corrodere* (lat.) = zernagen) verloren. Zürich z.B. kostet der Unterhalt seines ca. 1000 km langen Wasserrohrnetzes (Eisen) etwa 25 Mio. Franken pro Jahr. Korrosion ist: "Die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. (EMPA)".

Es gibt 2 Arten von Korrosion: Angriff von unedlen Metallen durch Säuren (Säurekorrosion) und Angriff von unedlen Metallen durch Sauerstoff (Sauerstoffkorrosion).

8.8.3.1 Säurekorrosion



Reaktion von Magnesium mit verdünnter Salzsäure
(siehe Kapitelanfang)

Beobachtung

Reaktion

Verallgemeinerung



Bestätigung der Verallgemeinerung



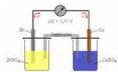
Reaktion von Kupfer mit verdünnter Salzsäure

Beobachtung



klären Sie die Reaktion von Kupfer mit Salpetersäure (65%ig)
 HNO_3 ist ein starkes Oxidationsmittel. $\text{NO}_2(\text{g})$ ist braun.

*Beispiele
Aufgaben*



Gold und Platin lassen sich in halbkonzentrierter Salpetersäure nicht auflösen (Bergaufreaktion). Jedoch eine Mischung aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure im Verhältnis 1:3 vermag selbst Gold, den "König der Metalle" aufzulösen und wird daher "Königswasser" ("aqua regia") genannt. Die Reaktion selbst gehört in die Gruppe der radikalischen Reaktionen (es werden Chlor-Radikale = Chloratome gebildet). Sie wird nicht weiter besprochen.



Warum sollte man überhaupt Gold und Platin auflösen?

8.8.3.2 Sauerstoffkorrosion



Reinigung von Silber



Beobachtung

Silber bildet an der Luft mit der Zeit eine schwarze Schicht aus Silbersulfid (Ag_2S). Dieses "Anlaufen" wird durch den in der Luft vorhandenen Schwefelwasserstoff (H_2S) hervorgerufen. Auch in Proteinen finden sich in Form der Aminosäure Cystein (R-SH) Schwefelverbindungen. Daher ist es wenig ratsam, gekochte Eier mit Silberlöffeln zu essen, da das entstehende Silbersulfid etwas faulig schmeckt. Silberschmuck wird durch die Proteine der Haut (hier wichtig: Keratin) angegriffen, besonders beim Baden im Meer. Warum?

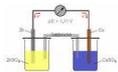
Reaktion

Rosten von Eisen: Sauerstoffkorrosion

Autos rosten. Da besteht kein Zweifel. Besonders der Auspuff ist gefährdet. Sehr ärgerlich wenn einem in Italien bei 35°C auf der Autobahn Milano-Bologna der Pott über die Strasse scheppert.

3 Voraussetzungen müssen gegeben sein, damit man von "Rosten" sprechen kann:



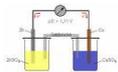


Aus Duden, Seite 159

Das Vorzeichen der Katode ist bei einer galvanischen Zelle positiv, weil bei der Reduktion Elektronen aus der metallischen Phase abgezogen werden. Dagegen lädt sich die Anode während der freiwillig ablaufenden Oxidation negativ auf, weil Elektronen auf die metallische Phase übertragen werden.

Da die Reduktion an der Katode und die Oxidation an der Anode bei einer Elektrolyse nicht freiwillig ablaufen, müssen die Elektronen von außen angeboten bzw. abgezogen werden. Somit müssen zum Ablauf der elektrolytischen Redoxreaktion für den katodischen Teilprozess Elektronen zur Katode geliefert werden und für den anodischen Teilprozess Elektronen von der Anode abgezogen werden. Die Vorzeichen der Elektroden bei einem elektrolytischen Prozess sind daher genau entgegengesetzt zu den Vorzeichen von Katode und Anode beim entsprechenden galvanischen Prozess.

Nur in Elektrolysezellen wandern die Kationen zur Katode und die Anionen zur Anode und nur bei der Elektrolyse sind die Vorzeichen für die Katode (-) und für die Anode (+) so, wie in der Physik definiert.



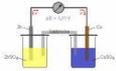
Diese Eigenschaften werden in der Nernst'schen Gleichung durch die beiden Summanden berücksichtigt.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$$

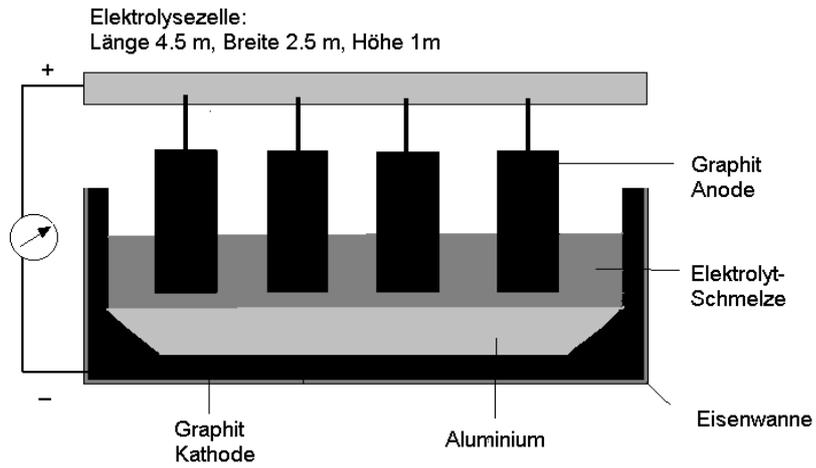
1. Der erste Summand, das Standardelektrodenpotenzial E° , ist eine thermodynamische Grösse, die nicht nur vom Elektrodenmaterial abhängt, sondern sich auch mit der Temperatur und dem Druck ändert. Deshalb hat man **Standardbedingungen** definiert, bei denen man das Standardelektrodenpotenzial bequem bestimmen und vergleichen kann.

Das **Standardelektrodenpotenzial** E° ist eine stoffspezifische thermodynamische Grösse. Sie beschreibt das Bestreben von Metallen und anderen Stoffen, unter Standardbedingungen (p , T) Elektronen abzugeben und in wässrige Lösungen überzugehen.

2. Der zweite Summand beschreibt den Einfluss der Konzentration der Reaktionspartner auf das Elektrodenpotenzial. Je höher die Konzentration an Zn^{2+} -Ionen in wässriger Lösung ist, umso positiver wird das Elektrodenpotential E . Damit steigt die Tendenz zur Abscheidung von Zink. Der Zusammenhang zwischen Elektrodenpotenzial und Konzentration ist ebenfalls temperaturabhängig. Die Temperatur geht direkt in den konzentrationsabhängigen Summanden mit ein. Gleiches gilt für die Anzahl der bei der Elektrodenreaktion ausgetauschten Elektronen.



Aluminium: Verwendung und Herstellung



Anode

Kathode