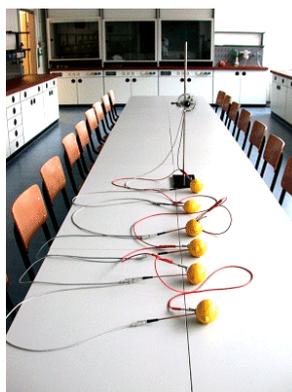
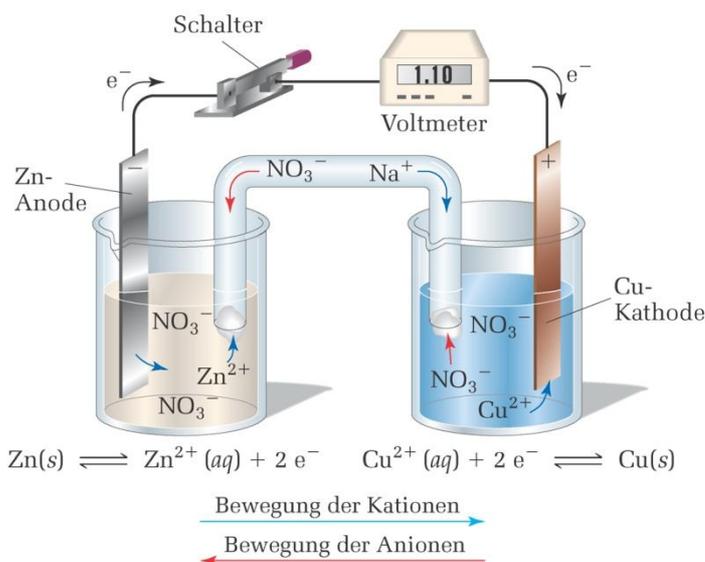
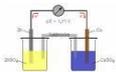


Redox-Reaktionen

Das Lernziel dieser Unterrichtseinheit beinhaltet folgende Punkte:

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

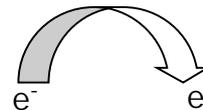




8.1 Redox-Reaktionen, Definition



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



Reaktion einer Salzsäurelösung mit Magnesium

Beobachtung:

Reaktion von Sauerstoff mit Magnesium
(Verbrennung).

Beobachtung:

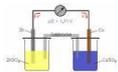
Elektronenübertragungsreaktion

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.



8.2 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:

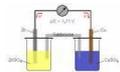
H ₂ O	H: +I	O: -II	
H ₂ O ₂	H: +I	O: -I	
NH ₃	N: -III	H: +I	
HNO ₃	H: +I	N: +V	O: -II
PbO	Pb: +II	O: -II	
PbO ₂	Pb: +IV	O: -II	
Pb ₂ O ₃	Pb: +III	O: -II	

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.



8.2.1 Redox-Gleichgewichte

8.2.1.1 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.

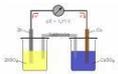
Standard-Elektrodenpotentiale

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)	± 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	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	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^-	



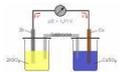
8.3 Daniell-Element

Strom aus dem ‚Nichts‘!



Zeichne das Experiment in all den wichtigsten Punkten nach.

Was passiert, weshalb und warum?



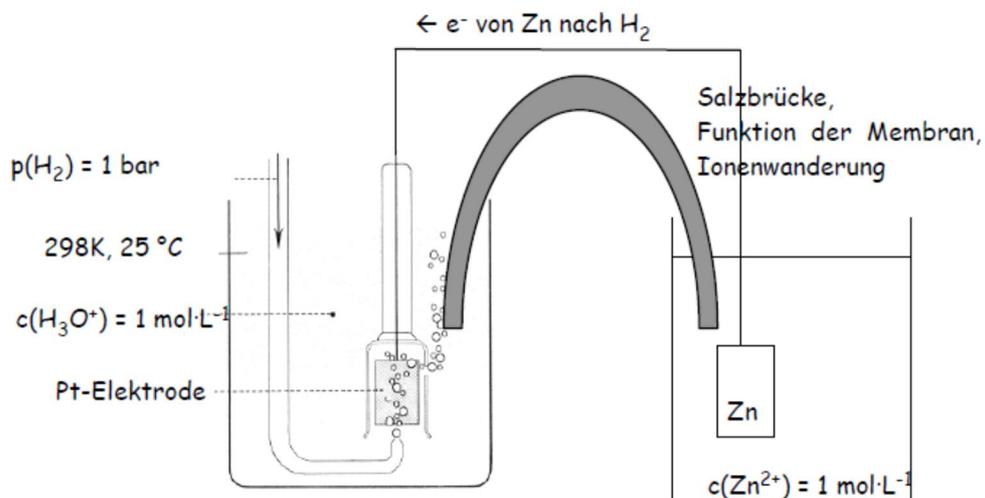
8.4 Die Nernstsche Gleichung

Standardwasserstoffhalbzelle

Die Standardwasserstoffhalbzelle stellt die Basis der Redoxreihe dar. Der H_2 -Halbzelle wurde per Definition das Potenzial "Null" zugeordnet. Zur Wasserstoffhalbzelle wurde z.B. eine Zn-Halbzelle (Zn-Metall eintauchend in Zn^{2+} -Lösung der Konzentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei 25°C) kombiniert. Die Messung des Potentials ergibt $E^\circ = -0.76 \text{ Volt}$.

Oxidation

Reduktion



Viele Reaktionen laufen nicht unter Standardbedingungen ab. Oft liegen die Konzentrationen nicht bei $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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/M^{n+} = Redoxpaar

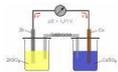
n = Anzahl der übertragenen Elektronen

$c(\text{Ox})$ = Konzentration der oxidierten Form

$c(\text{Red})$ = Konzentration der reduzierten Form

a und b = Faktoren aus der Reaktionsgleichung

Die Konzentrationen reiner fester, flüssiger oder gasförmiger Stoffe wird als $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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

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

$$E_1 =$$

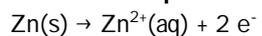
Zelle 2

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

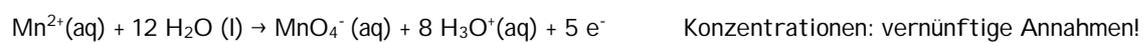
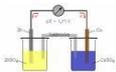
$$E_2 =$$

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

Weitere Beispiele

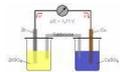


$$c(\text{Zn}) = 1 \text{ mol/l}; \quad c(\text{Zn}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/l};$$



Gesamtbeispiel

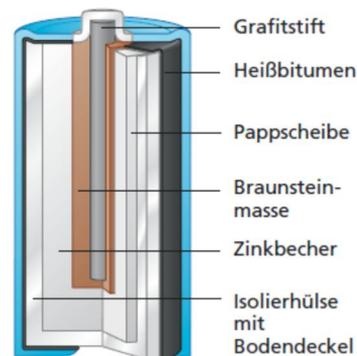
Welche Spannung errechnet sich für das Daniell Element wenn bei 298 K die Konzentration der Zinksulfatlosung = $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und die der Kupfersulfatlosung = $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist?



8.5 Typische Batterien

¹LECLANCHÉ-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 Grafitstab, der von Braunstein (MnO₂) umgeben ist. MnO₂ 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.

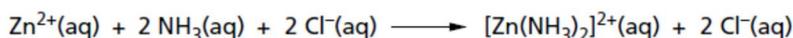
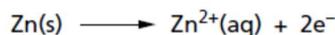


Beteiligte Reaktionen:

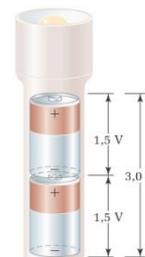
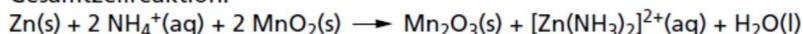
Katode (Grafitstift):



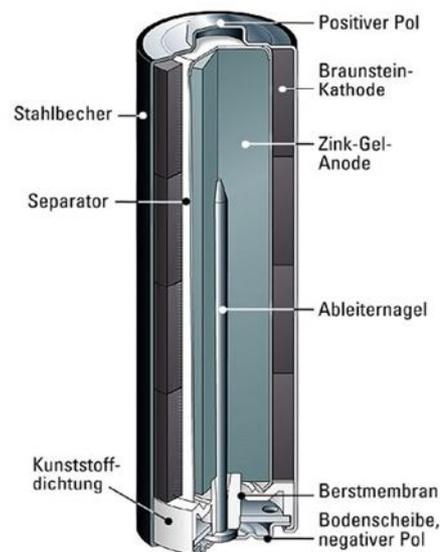
Anode (Zinkmantel):



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 (MnO₂) /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.

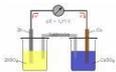


Anode

Kathode

Gesamt

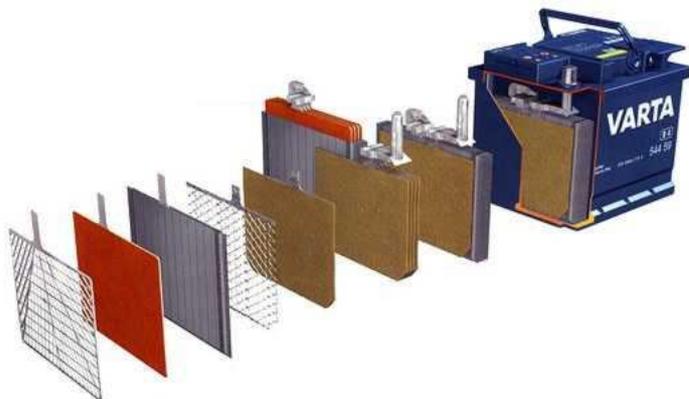
¹ DUDEN Chemie, Seite 161



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.

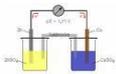
Formuliere mit Hilfe der Tabelle der Standardelektrodenpotentiale die Teilreaktionen an der Anode (Oxidation) und an der Kathode. Suche die dazu passend erscheinenden Reaktionen aus der Tabelle heraus.

Anode

Kathode

Gesamtreaktion der Entladung

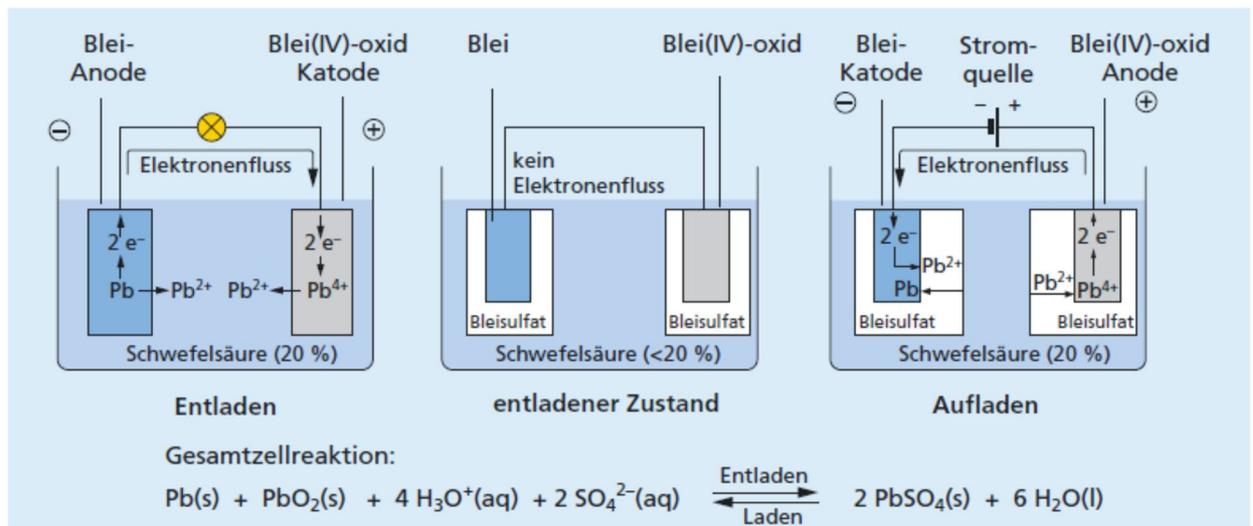
Stoffliche Unterschiede zwischen geladenem und entladenem Bleiakкумуляtor

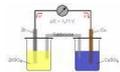
**Ladevorgang**

Anode

Kathode

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

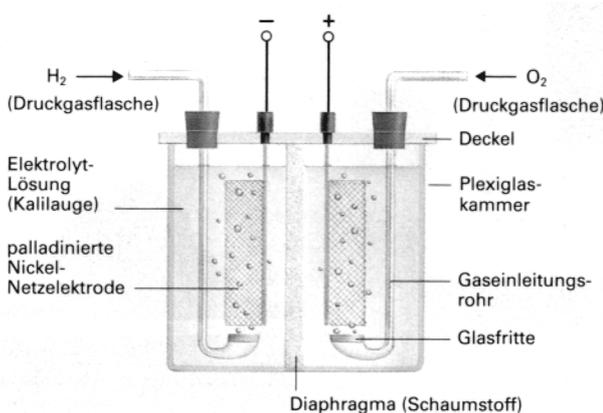
Gesamtreaktion des Bleiakкумуляtors:**Übersicht²:**



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.



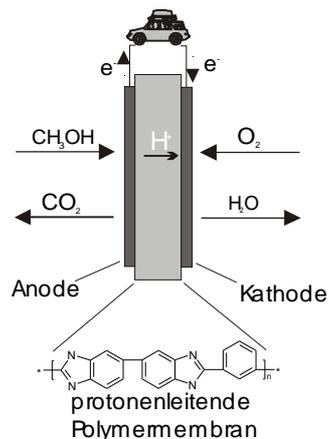
Anode

Kathode

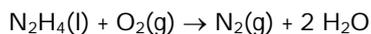
Gesamtreaktion

Exkurs:

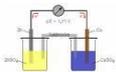
Die Entwicklung der Brennstoffelemente ist allerdings trotz des starken Interesses an diesen Arbeiten noch immer nicht zu technischer Verwendbarkeit gediehen. Die Schwierigkeiten bei der elektrochemischen Oxidation von C, CO, CH₄ (Methan), CH₃OH (Methanol) oder ähnlich leicht verfügbaren Brennstoffen (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: 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. 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.

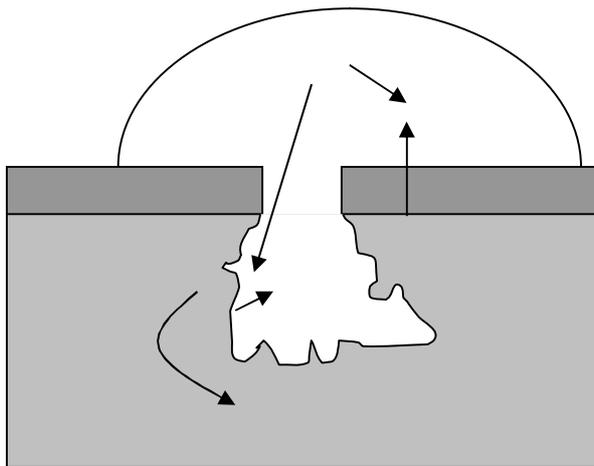


8.7 Lokalelemente

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

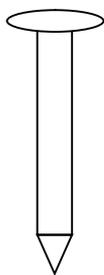


Solche Lokalelemente sind äusserst unerwünscht, da die Korrosion an ganz bestimmten Stellen sehr schnell abläuft, man spricht auch von Lochfrasskorrosion.

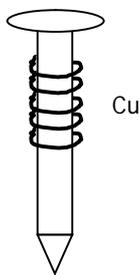
Korrosion von Eisennägeln

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

Fe

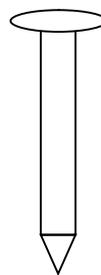


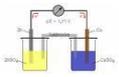
Fe



Cu

Fe/Zn



**Weitere Lokalelemente:**

Korrosion von Eisen im Kontakt mit Wasser

Kathodischer Schutz von Eisen durch den Kontakt mit Zink.