

Inhalt:

- [8.1 - Oxidationszahlen](#)
- [8.2 - Galvanische Zellen](#)
- [8.3 - Akkumulatoren](#)
- [8.4 - Elektrolysen](#)
- [8.5 - Die Korrosion](#)
- [8.6 - Übungsaufgaben](#)
- [8.7 - Lernkontrolle](#)
- [8.8 - Literatur](#)
- [8.9 - Web-Links](#)
- [8.10 - Tabelle Elektrochemische Spannungsreihe](#)
- [8.11 - Zusatzaufgaben](#)

Lernziele:

Nach der Bearbeitung dieses Kapitels sollten Sie

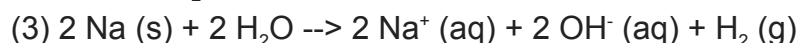
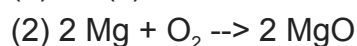
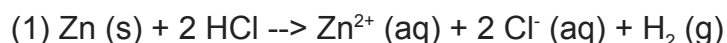


- wissen, was eine Redoxreaktion ist
- die Oxidationszahl eines Elements in einer beliebigen Verbindung bestimmen können
- die Begriffe "Reduktion" und "Oxidation" kennen und damit umgehen können
- galvanische Zellen kennen und ihre Funktionsweise beschreiben können
- den Begriff "Akkumulator" kennen
- die Funktionsweise einer Autobatterie erklären können
- wissen, was die elektrochemische Spannungsreihe ist
- den Begriff "Elektrolyse" kennen und die Vorgänge erklären können
- den Begriff "Korrosion" und seine Bedeutung kennen
- wissen, wie Gegenstände vor Korrosion geschützt werden können

8.1 Oxidationszahlen

Redoxreaktionen gehören zu den häufigsten chemischen Reaktionen. Immer wieder treffen wir den Begriff Oxidation im Alltag an, z. B. im Zusammenhang mit Metallen, dem Rosten von Eisen, aber auch im Zusammenhang mit der Atmung. Häufig wird mit dem Begriff Oxidation das Element Sauerstoff (Oxygen) in Verbindung gebracht. Tatsächlich sind einige Oxidationen darauf zurückzuführen, aber längst nicht alle Oxidationsprozesse sind mit dem Element Sauerstoff direkt verknüpft.

Die nachfolgenden Gleichungen beschreiben Redoxprozesse. Sie sollen helfen, eine Begriffsdefinition zu erarbeiten.



Offensichtlich entstehen bei allen Reaktionen aus ungeladenen Stoffen Ionen. Aus Zinkatomen werden Zinkionen, aus Magnesiumatomen Magnesiumionen und aus Natriumatomen

Natriumionen. Dies ist die Gemeinsamkeit dieser Reaktionen. Damit aus einem neutralen Stoff aber ein Ion werden kann, müssen Elektronen verschoben werden. Um aus Zink (Zn) ein Zn^{2+} -Ion werden zu lassen, muss ein Zinkatom zwei Elektronen abgeben.

Redoxreaktionen sind Elektronenaustauschreaktionen.

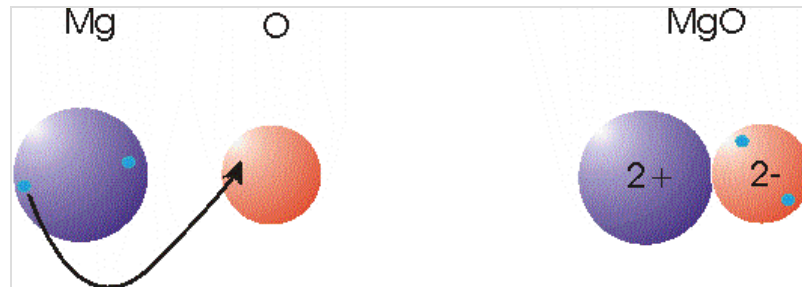
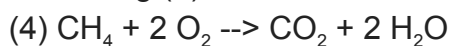



Bild 8.1: Elektronenabgabe von Magnesium an Sauerstoff

Elektronen können aber nicht einfach abgegeben und vernichtet werden, es braucht einen Partner, der sie aufnimmt. In der Gleichung (2) sind es Sauerstoffatome, die diese Funktion übernehmen. In den beiden anderen Reaktionen, (1) und (3), ist nicht von vornherein klar, wer diese Rolle übernimmt.

Redoxreaktionen erzeugen **nicht zwingend Ionen**. Eine Verbrennung ist grundsätzlich ebenfalls eine Redoxreaktion, folglich muss auch hier ein Elektronenaustausch stattfinden. Die Gleichung (4) beschreibt die Verbrennung von Methan:



Um diesen Vorgang genauer beschreiben zu können, verwendet man Formalladungen, Oxidationszahlen. Die Oxidationszahl  beschreibt formell eine Ladung eines Atoms. Vor allem Nichtmetalle, welche kovalent gebunden sind, können formell eine Ladung besitzen. Um echte Ladungen von formellen Ladungen zu unterscheiden, werden die Oxidationszahlen stets in römischen Zahlzeichen geschrieben.

Die Ermittlung der Oxidationszahlen eines Elements erfolgt nach klaren Regeln:

- **Regel 1**

Den Atomen eines **Elements im elementaren Zustand** wird die Oxidationszahl 0 (Null) zugeordnet.

Beispiele:

H_2 entspricht 2H^0

N_2 entspricht 2N^0

Fe entspricht Fe^0

- **Regel 2**

In polaren, kovalenten Bindungen **werden die Bindungselektronen dem elektronegativeren Partner** zugerechnet.

Als polare Bindungen werden alle Bindungen betrachtet, deren Elektronegativitätsunterschied verschieden von Null ist.

Beispiele:

HF wird zu H^{+I} und F^{-I}
 H_2O wird zu 2H^{+I} und O^{-II}
 CH_4 wird zu C^{-IV} und 4H^{+I}

- **Regel 3**

Die Summe der Oxidationszahlen der Atome einer Verbindung muss der Gesamtladung der Verbindung entsprechen.

Beispiele:

NaCl wird zu Na^{+I} und Cl^{-I}
 SO_4^{2-} wird zu S^{+VI} und 4O^{-II}

- **Regel 4**

Die Oxidationszahl des **Elements Wasserstoff** in seinen Verbindungen ist stets **+I**.

Ausnahmen:

Im elementaren Zustand (siehe 1. Regel)

In Hydriden (CaH_2 , NaBH_4) hat Wasserstoff die Oxidationszahl **-I**

- **Regel 5**

Die Oxidationszahl des **Elements Sauerstoff** in seinen Verbindungen ist stets **-II**.

Ausnahmen:

Im elementaren Zustand (siehe 1. Regel)

In Peroxiden ($-\text{O}-\text{O}-$) hat Sauerstoff die Oxidationszahl **-I**

In Verbindungen, in denen **Fluor direkt an Sauerstoff gebunden** ist, muss nach der 2. Regel die Oxidationszahl bestimmt werden.

Die Regeln 4 und 5 sind eigentlich bereits durch die Regeln 2 und 3 abgedeckt. Es ist aber manchmal sehr hilfreich sie zu kennen, und anzuwenden.

Diese 5 Regeln geben genaue Auskunft über die Prozesse, die in den eingangs des Kapitels beschriebenen Reaktionsgleichungen ablaufen. Zu jedem Element wird die dazugehörige Oxidationszahl geschrieben. Ändert sich die Oxidationszahl eines Elements von der Edukt- zur Produktseite, so ist es direkt am Elektronenaustausch beteiligt.

Zn (s)	+	2HCl	\rightarrow	$\text{Zn}^{2+} \text{ (aq)}$	+	$2 \text{Cl}^{-} \text{ (aq)}$	+	$\text{H}_2 \text{ (g)}$
0		+I, -I		+II		-I		0
2Mg	+	O_2	\rightarrow	2MgO				
0		0		+II, -II				
2Na (s)	+	$2 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$2 \text{Na}^{+} \text{ (aq)}$	+	$2 \text{OH}^{-} \text{ (aq)}$	+	$\text{H}_2 \text{ (g)}$
0		+I, -II		+I		-II, +I		0
CH_4	+	2O_2	\rightarrow	CO_2	+	$2 \text{H}_2\text{O}$		
-IV, +I		0		+IV, -II		+I, -II		

Tabelle 8.1: Redoxreaktionen und Oxidationszahlen

Die Elemente, die direkt am Elektronenaustausch beteiligt sind, werden separat geschrieben. Die Teilreaktionen, die Elektronenaufnahme und die Elektronenabgabe, lassen sich so besser erkennen. Für die letzte Gleichung ergibt dies:

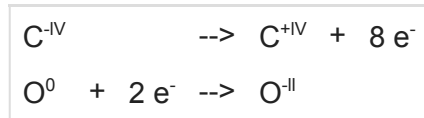


Tabelle 8.2: Die Teilreaktionen

Es können nicht auf der einen Seite 8 Elektronen abgegeben und auf der anderen Seite nur deren 2 aufgenommen werden. Die beiden Teilreaktionen müssen ausgeglichen (erweitert) werden, bis die Elektronenbilanz stimmt:

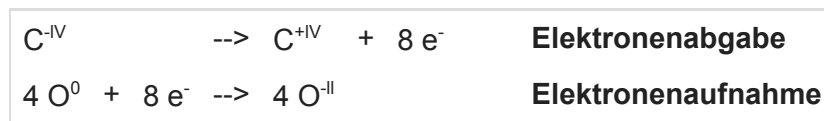




Tabelle 8.3: Die Teilreaktionen mit ausgeglichener Elektronenbilanz

Die **Elektronenaufnahme** wird als Reduktion, die **Elektronenabgabe** als Oxidation bezeichnet. Aus diesen beiden Begriffen setzt sich auch der Begriff **RED(uktion) OX(idation)** zusammen. Ein Stoff, der bei einer chemischen Reaktion Elektronen aufnimmt, wird reduziert, ein Stoff, der Elektronen abgibt, wird oxidiert.

Unterbrechen Sie hier Ihre Lektüre. Lösen Sie die Aufgaben 1 und 2 der Übungsaufgaben

8.2 Galvanische Zellen

Erste Versuche mit elektrischem Strom gehen zurück in das 18. Jahrhundert. In teils makaberen Experimenten entdeckte Luigi Galvani  einen Zusammenhang zwischen Elektrizität und der Reizleitung in Nerven. Seine Arbeiten wurden weitergeführt von Alessandro Volta, der erstmals eine Anordnung von Stoffen schuf, die bei der chemischen Reaktion elektrischen Strom erzeugte. Alessandro Volta  zu Ehren wird die Einheit der elektrischen Spannung benannt.



Volta, A.

Bild 8.2: Alessandro Volta



Galvani, L.

Bild 8.3: Luigi Galvani



Bild 8.4: Daniell und Faraday

Bei jeder chemischen Reaktion wird Energie frei. Dies gilt natürlich auch für Redoxreaktionen. Da sich Energien in andere umwandeln lassen, kann bei einer geschickt gewählten Anordnung elektrische Energie - Strom - aus einer Redoxreaktion gewonnen werden. Nennenswert sind die Versuche von John Frederic Daniell : Beim Eintauchen eines Kupferblechs in eine Kupfersulfatlösung und eines Zinkblechs in eine Zinksulfatlösung floss ein elektrischer Strom, wenn die beiden Lösungen mit einem Stromschlüssel verbunden waren. Ein Stromschlüssel ist ein Glasröhrchen, welches eine Salzlösung enthält und dessen Enden mit porösen Membranen verschlossen sind.

Die Anordnung ist so gewählt, dass der Elektronenaustausch nicht in einem Gefäß stattfinden kann. Die Elektronen müssen vom Ort

der Abgabe zum Ort der Aufnahme eine Strecke zurücklegen. Sie transportieren dabei die freigesetzte Energie der chemischen Reaktion mit. Die Reaktionen, die sich in einem Daniell-Element abspielen, lassen sich wie folgt formulieren

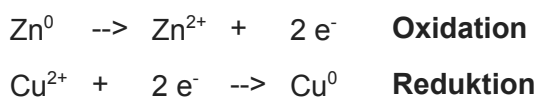


Tabelle 8.4: Die Teilreaktionen einer Cu/Zn - Zelle

Oder



Tabelle 8.5: Die

Die Untersuchung verschiedener ähnlicher Anordnungen führten zu einem einfachen Schluss: Das **unedlere Metall wird stets oxidiert, das edlere Metall stets reduziert**. Der Pol, an dem die **Oxidation** stattfindet, wird **Anode** bezeichnet. Der Pol, an welchem die **Reduktion** stattfindet, wird **Kathode** bezeichnet. Die Elektronen fließen vom Pol, an welchem sie freigesetzt werden (Anode) zum Pol, an welchem sie gebraucht werden (Kathode). Der Pol, an welchem die Elektronen erzeugt werden (Anode), ist der negative Pol. Der Pol, an welchem die Elektronen gebraucht werden (Kathode), ist der positive Pol.

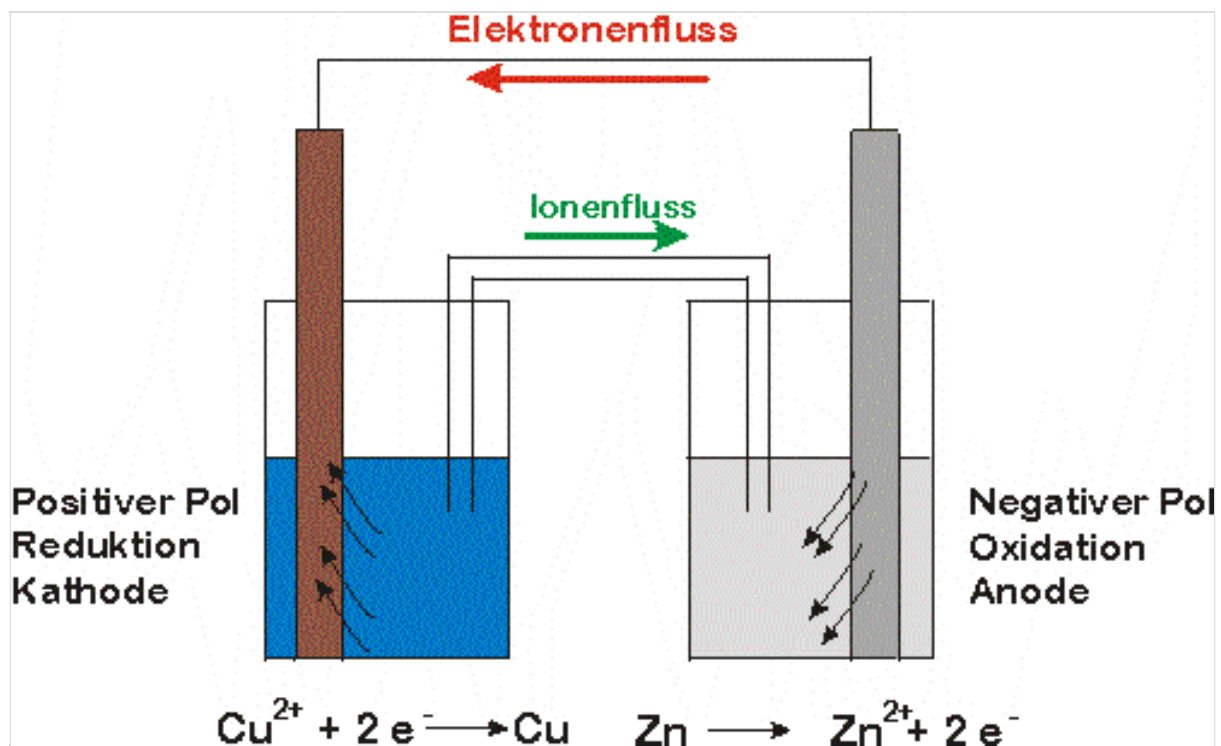
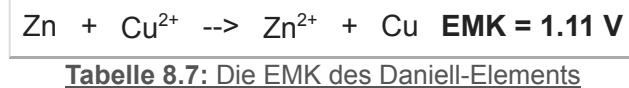
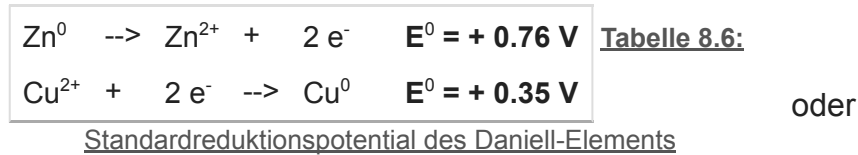


Bild 8.6: Ein Daniellelement

Oft kann man abschätzen, welches Metall das Edlere ist. Sind die eingesetzten Metalle allerdings fremd und unbekannt, so kann es Schwierigkeiten bereiten. Man könnte versuchen ein **Daniell-Element** nachzubauen und mittels eines Voltmeters feststellen, welches der negative resp. positive Pol ist. Man kann andererseits auch die Literatur bemühen und nachschlagen. Es existiert eine Tabelle, in welcher verschiedene Stoffe nach ihrer Edelheit aufgelistet sind, die **elektrochemische Spannungsreihe** (Quelle: W. Christen, Chemie, Diesterweg/Salle, 1984). Es ist eine Auflistung verschiedener Stoffe, geordnet nach **aufsteigender Edelheit**.

Ein Maß für die Edelheit eines Stoffes ist das **Standardreduktionspotential**. Es ist eine Spannung, die unter definierten Versuchsbedingungen gegen eine Referenz erhalten wird. Die Referenz dient gleichzeitig der Normierung. Es ist eine Platinelektrode, welche bei 25°C in einer 1 M Salzsäurelösung von Wasserstoffgas (1 atm Druck) umströmt wird. **Dieser Elektrode wird ein Standardreduktionspotential von 0 Volt zugeschrieben**. Metalle, die über ein **positives Standardreduktionspotential verfügen, sind Edelmetalle** wie z. B. Gold, Silber, Platin.

Das Standardreduktionspotential kann zur Berechnung der Spannung einer galvanischen Zelle verwendet werden. Für das Daniell-Element ergibt sich:



Das Vorzeichen der 1. Teilreaktion ist gegenüber dem Wert aus der Tabelle vertauscht. Die Reaktion entspricht genau der Umkehrreaktion der Reaktion aus der Tabelle.


Für eine spontane, freiwillige Reaktion muss die EMK ein positives Vorzeichen aufweisen. Berechnet sich ein negativer Wert, so kann die Reaktion in dieser Weise nicht freiwillig ablaufen. Genau die Umkehrreaktion ist in diesem Fall aber freiwillig!


EMK ist eine Abkürzung für einen historischen Begriff **elektromotorische Kraft**. Im physikalischen Sinne ist der Begriff falsch, da nicht eine Kraft sondern eine Energien pro Ladung (Volt) gemessen wird. Trotzdem hat sich der Begriff bis heute gehalten.

Die EMK ist die **Summe der beiden Standardreduktionspotentiale mit den richtigen Vorzeichen (!)**. Sie entspricht der theoretisch erreichbaren Spannung des galvanischen Elements. In der Praxis stellt man aber oft fest, dass der theoretische Wert nicht erreicht wird. Im Experiment werden meistens tiefere Spannungen gemessen. Es gibt viele Gründe, weshalb das so sein muss: Es bilden sich Oberflächeneffekte und Grenzflächenpotentiale aus, die bei dieser vereinfachten Berechnung nicht berücksichtigt werden.

Die elektrochemische Spannungsreihe kann dazu verwendet werden, um die Spannung eines unbekannten galvanischen Elements vorherzusagen. Je grösser der Unterschied der Edelheit der eingesetzten Stoffe ist, desto grösser ist die resultierende Spannung.

Eine andere Grösse, die im Zusammenhang steht mit elektrischem Strom, ist die Stromstärke. Sie kann nicht direkt durch die Wahl der Stoffe beeinflusst werden. Sie hängt von den Oberflächen der eingesetzten Elektroden ab: Je mehr Elektronen pro Zeiteinheit ausgetauscht werden können, um so grösser ist die Stromstärke ($I = \text{Ladung}/\text{Zeit}$).

Das Daniell-Element ist historisch eines der bedeutendsten galvanischen Elemente . Da sich die Elektroden in wässrigen Lösungen befinden, wird es als **Nasszelle** bezeichnet. Für den heutigen Alltag wäre es undenkbar, Nasszellen herumzutragen als Energielieferanten für Handys, Discmen usw. Aus den Nasszellen haben sich die Trockenelemente - Batterien - entwickelt.

Der Aufbau einer Batterie  ist grundsätzlich derselbe wie der des Daniell-Elements: Ein reduzierbarer Stoff, heute meist Braunstein (MnO_2) wird mit einem oxidierbaren Stoff, heute meist Zink, in Kontakt gebracht. Das Medium, in welchem Elektronen und Ionen fließen müssen, wird mit verschiedenen Mitteln eingedickt zu einer zähflüssigen Paste.

Für ein derartiges Element lassen sich die folgenden Gleichungen aufstellen:

Bei älteren Batterien bestand oft das Problem des Auslaufens. Der Zinkbecher löste sich

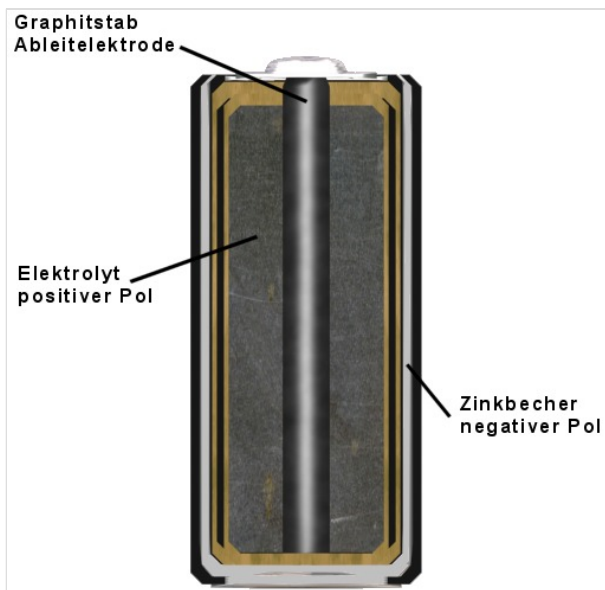
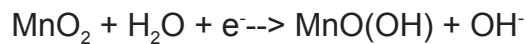
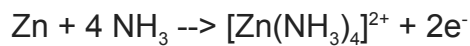
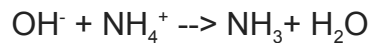


Bild 8.7: Batterien

aufgrund der fortschreitenden Oxidation auf. Es traten zudem Probleme mit der Lebensdauer der Batterie auf, weil sich basische Lösungen bildeten:



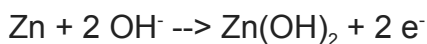
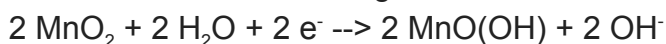
Die Baseteilchen wurden durch Zugabe von Ammoniumsalzen abgefangen:



Zn^0	\rightarrow	Zn^{2+}	$+$	2e^-	Anode, Minuspol
2Mn^{4+}	$+$	2e^-	\rightarrow	2Mn^{3+}	Kathode, Pluspol

Tabelle 8.8: Reaktionen in einer Batterie

In später entwickelten Alkalimanganbatterien wurde der Elektrolyt wie auch der Aufbau der Batterie verändert. Die Anode wurde ins Innere der Batterie verlegt, um ein Auslaufen zu verhindern. Für Alkalimanganbatterien kann formuliert werden:



Die Reaktionsprodukte, die in einer herkömmliche Batterie bzw. einer Alkalimanganbatterie entstehen, sind nicht ganz identisch. Die Teilreaktionen stimmen aber in beiden Batterietypen überein, weshalb sie dieselben Spannungen liefern.



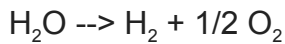
Bild 8.8: Batterien

Eine spezielle Art von Batterien wurde erstmals 1838 von Christian Freidrich Schönbein entwickelt. allerdings erst 1959 in einem Fahrzeug eingesetzt.

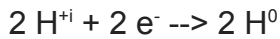
Die Brennstoffzelle

Bei der Brennstoffzelle handelt es sich um eine Batterie, deren Aufbau vergleichbar ist wie derjenige einer herkömmlichen Batterie: In zwei durch eine semipermeable Membran getrennten Kammern befinden sich die beiden Elektroden. Sie bestehen aus Metallen, Platin

oder Palladium oder Kohlenstoffnanoröhren. Die Elektroden sind überzogen mit einem Katalysator. Als Reaktanden dienen die Gase Sauerstoff und Wasserstoff, welche über eine Zuleitung zugeführt werden und reagieren. Eigentlich findet hier die Knallgasreaktion statt, welche allerdings durch den Katalysator geregelt und kontrolliert abläuft:



oder



Die Brennstoffzelle liefert eine Spannung von 1.2 V. Durch Serieschaltung mehrerer Zellen kann die Spannung aber fast beliebig erhöht, und auch die Stromstärke entsprechend durch Parallelschaltung angepasst werden. Der Einsatz von Brennstoffzellen war ursprünglich in der Raumfahrt und dem Militär, wegen der hohen Energiedichte werden sie vermehrt auch in Personenwagen (Toyota Prius) eingesetzt. Die Brennstoffzelle zählt zu den wichtigsten Stromlieferanten der jüngeren Zeit und dürfte auch in naher Zukunft eine grosse Rolle spielen. Ein grosser Vorteil ganz nebenbei ist auch der, dass keine Schadstoffe in die Umwelt emittiert werden. Das Reaktionsprodukt ist ausschliesslich Wasser.

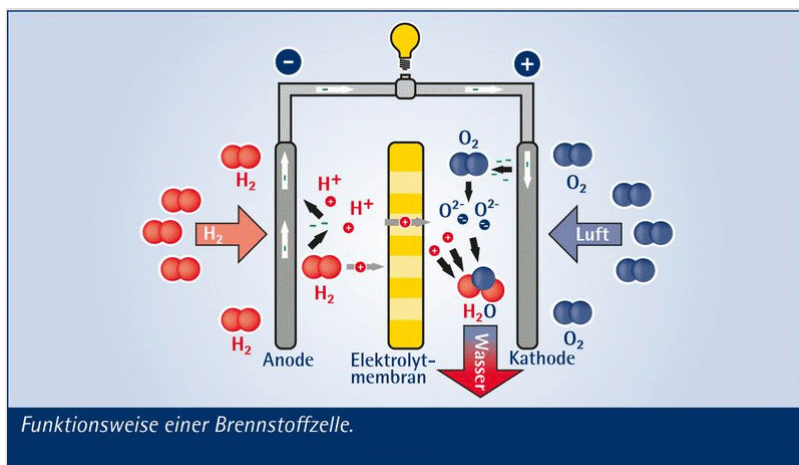


Bild 8.9: Die Brennstoffzelle

Unterbrechen Sie hier Ihre Lektüre. Lösen Sie die Aufgabe 3 der [Übungsaufgaben](#)

8.3 Akkumulatoren

Akkumulatoren - **sekundäre galvanische Elemente** - sind Batterien, die sich nach Gebrauch wieder aufladen lassen. Damit dies überhaupt möglich ist, müssen einige Voraussetzungen geschaffen werden: **Die Reaktionsprodukte müssen einfach wieder in die Edukte überführt werden können, und sie dürfen nicht zu weit vom Ort ihrer Entstehung entfernt sein.** Einer der wichtigsten grossen [Akkumulatoren](#) ist heute der [Bleiakkumulator](#), die **Autobatterie**.

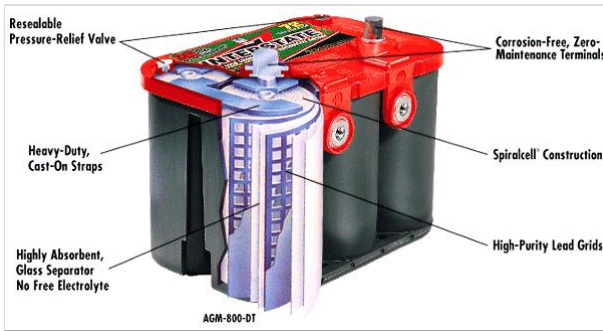


Bild 8.10: Die Autobatterie

Die **Autobatterie** ist so aufgebaut, dass jeweils 6 in Serie geschaltete Zellen eine Spannung von insgesamt 12 Volt ergeben. Eine einzelne Zelle besteht einerseits aus Blei-, andererseits aus Bleioxidplatten, welche durch Separatoren voneinander getrennt sind. Die Elektroden sind in verdünnte Schwefelsäure (Batteriesäure) getaucht. Die Autobatterie ist die einzige sich heute noch in Gebrauch befindende Nasszelle. Es spielen sich die folgenden Teilreaktionen ab:

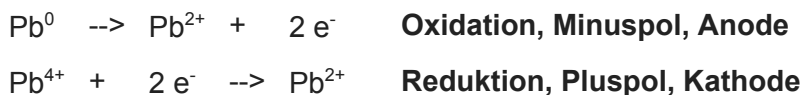
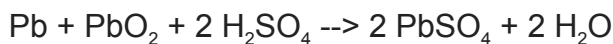


Tabelle 8.9: Die Teilreaktionen der Autobatterie

Auch die Schwefelsäure ist für die Gesamtreaktion und damit für die Funktionstüchtigkeit der Autobatterie von Bedeutung:



An beiden Elektroden wird schwerlösliches Bleisulfat gebildet. Dieses haftet sehr gut an den Platten und wird beim Wiederaufladen der Batterie in Blei bzw. Bleioxid zurückverwandelt. Das enorme Gewicht einer Autobatterie kommt durch viele parallel geschaltete Elektrodenplatten innerhalb einer Zelle zustande. Die **Parallelschaltung bewirkt eine Vergrößerung der Oberfläche**, wodurch eine enorm hohe Stromstärke erzielt wird. Sie ist notwendig, um einen Automotor in Gang zu setzen. Der Ladungszustand einer Autobatterie kann mit einer Dichtemessung überprüft werden, in der Praxis wird dies allerdings heute elektronisch durchgeführt (Messen der Kurzschlussspannung).

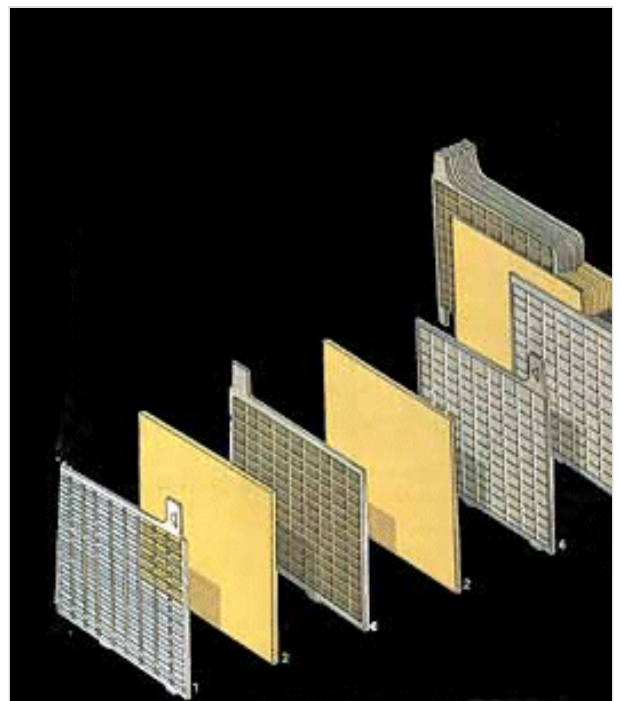
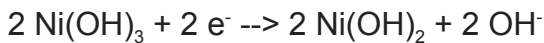
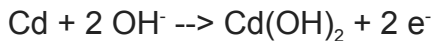


Bild 8.11: Die Autobatterie

Neben der Autobatterie sind auch andere **Akkumulatoren** im Alltag im Einsatz. Die bekanntesten Vertreter sind Nickel-Cadmium-Zellen oder Nickel-Metallhydrid-Zellen. Die **Metallhydridakkumulatoren** enthalten am negativen Pol eine Metalllegierung, welche Hydridverbindungen (H^-) enthält. Die Wasserstoffatome werden (zu H^+) oxidiert:

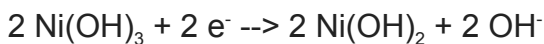
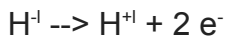
Nickel-Cadmium-Zelle:



Nickel-Metallhydrid-Zelle:

Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren gehören heutzutage zu den meist verwendeten Akkus. Sie wurden ab 1962 entwickelt und finden Einsatz in verschiedenen technischen, tragbaren Geräten wie Handys, MP3-Playern und Photoapparaten. Sie weisen bei einer Spannung von 1.2 Volt eine hohe Energiedichte auf und besitzen den grossen Vorteil keinen Memoryeffekt aufzuweisen. Damit erübrigt sich das volle Auf- resp. Entladen des Akkus und es kann trotzdem die volle Kapazität abgerufen werden. Trotzdem besteht ein grosser Nachteil, die Selbstentladung. Nickel-Metallhydridakkus besitzen eine hohe Selbstentladungsrate, welche den Einsatz in Geräten, in welchen die Batterie über Monate oder Jahre benutzt werden soll nicht fördert.

Die Anode eines Nickel-Metallhydrid-Akkus besteht aus einem Metallhydridpulver, resp. einer Metalllegierung, z. B. mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$. Der Separator enthält eine 20% ige Kalilauge mit einem pH-Wert von 14 und verhindert den Kontakt zur Kathode, welche aus einem Nickel(II)/Nickel(III) - Gemisch besteht.

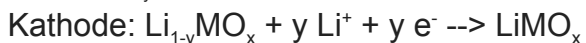
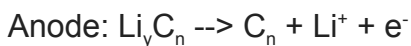


Wo hohe Leistungen gefragt sind, finden die Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren keinen Einsatz. So z. B. in ferngesteuerten Flugzeug-, Auto- oder Schiffmodellen. Hier werden **Lithium-Polymer-Akkumulatoren** eingesetzt:

Bei einem LiPo besteht die Anode aus Graphit, die Kathode aus einem Lithium-Metalloxid. Der Elektrolyt ist eine gelartige bis feste Masse. Bei einer Spannung von 3.7 Volt pro Zelle lassen sich preiswert mehrere Zellen schichtartig auf kleinstem Raum aufbauen und so die gewünschten Anforderungen erzielen.

Lithium bildet mit bestimmten Graphitsorten Einlagerungsverbindungen (Interkalation). Hierbei wird das Ion zwar entladen, es geht aber keine Bindungen zum Graphit ein. Auch an der Kathode geht das Lithiumion in Einlagerungsverbindungen ein, hier allerdings mit Magnesiumoxiden.

Die (etwas vereinfachten) Gleichungen zum Entladevorgang lauten:



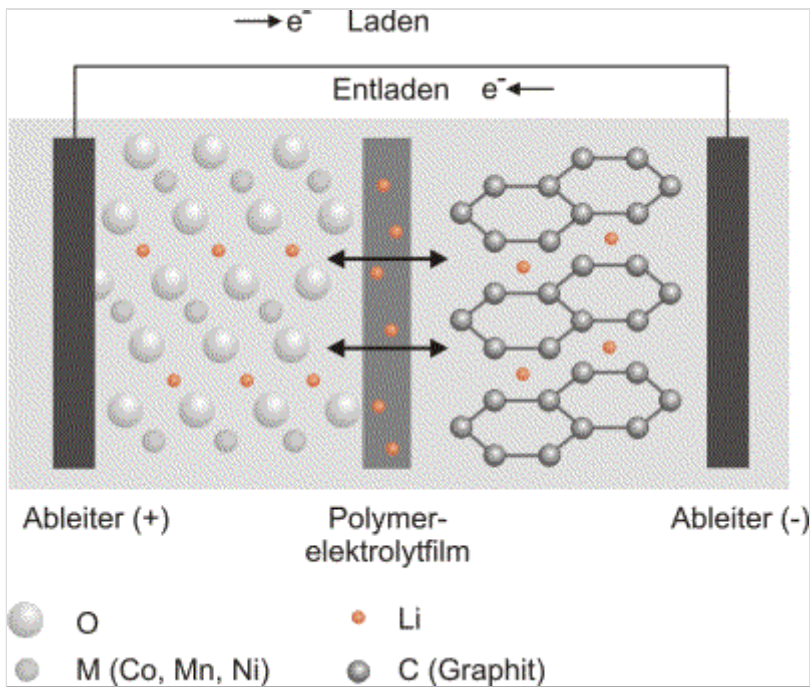


Bild 8.12: Der Litium-Polymer-Akkumulator

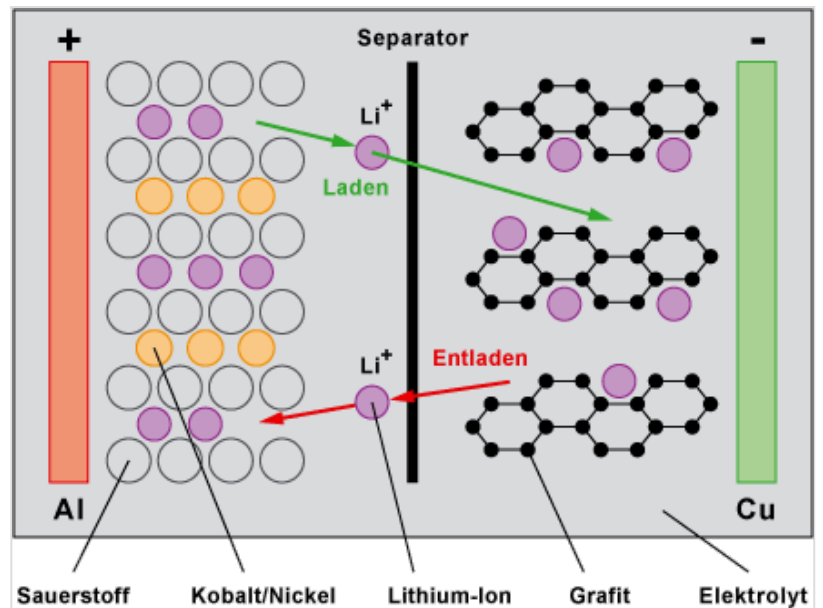
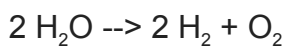


Bild 8.13: Der Litium-Polymer-Akkumulator

8.4 Elektrolysen

Elektrolysen sind **erzwungene Redoxreaktionen**. Es wird elektrischer Gleichstrom eingesetzt, um die Reaktion in Gang zu halten. Die negative Elektrode liefert dabei Elektronen und an ihr findet **stets eine Reduktion** statt. Die positive Elektrode entfernt Elektronen, **an ihr findet die Oxidation** statt. So lässt sich z. B. Wasser elektrolysieren :



oder:

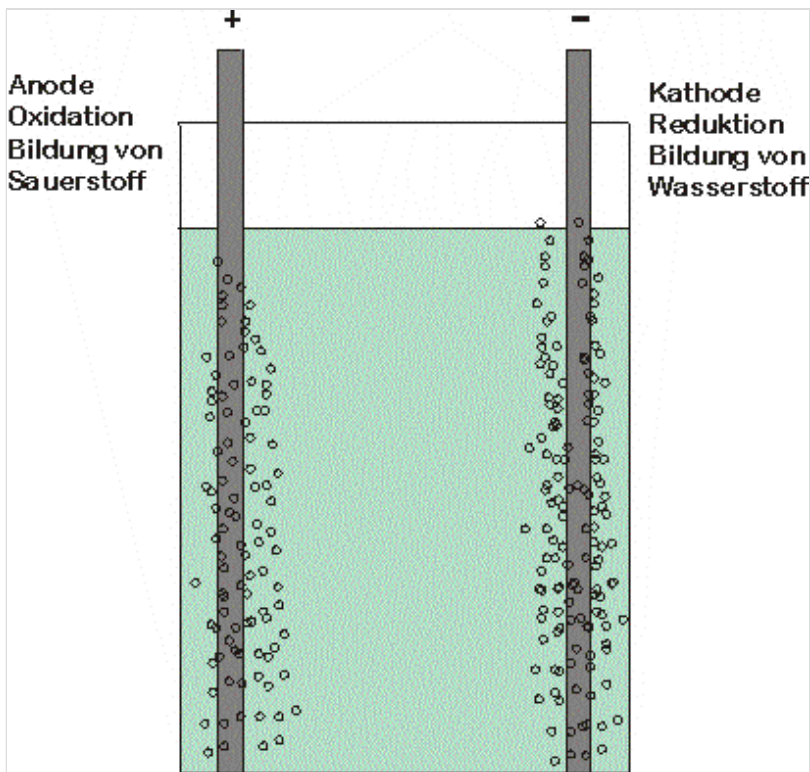


Bild 8.14: Die Elektrolyse von Wasser

$2 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{H}^0$	Reduktion, Kathode, Minuspol
$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^0 + 2 \text{e}^{-}$	Oxidation, Anode, Pluspol

Tabelle 8.10: Die Teilreaktionen der Elektrolyse von Wasser

Dieser [Prozess](#) lässt sich durch Anlegen einer Spannung von ca. 5 Volt erzeugen. Er könnte in Zukunft grosse Bedeutung erlangen, wenn grosse Mengen an Wasserstoffgas als Energieträger benötigt werden. Wird an Stelle von Wasser eine Lösung eines Übergangsmetallsalzes eingesetzt, so wird am negativen Pol das Übergangsmetallion zum elementaren Metall reduziert. Die Elektrode wird mit diesem Metall überzogen. Dieser Prozess heisst [Galvanisieren](#) und ist aus dem Alltag bekannt: Es werden silberne Gegenstände vergoldet, eiserne Gegenstände verzinkt. Für die Teilreaktion am negativen Pol lässt sich schreiben:



Beim [Galvanisieren](#) muss beachtet werden, dass sich, sobald man ein Metallblech in eine Lösung taucht, in der ein

edleres Metall gelöst ist, sich ein schwarzer [Metallschwamm](#) bildet. Dieser haftet sehr schlecht, beeinträchtigt die Reaktion und ist deshalb unerwünscht. Um diesen Vorgang zu unterdrücken, müssen die Ionen in Lösung deaktiviert werden. Dies geschieht oft durch den Zusatz hochgiftiger Cyanidionen (CN^{-}), wodurch sich Cyanidkomplexe in Lösung bilden.

Eine Elektrolyse wird durchgeführt, um aus Aluminiumerzen das Metall Aluminium zu gewinnen. Es ist die [Schmelzflusselektrolyse](#) von Aluminium.

8.5 Die Korrosion

Der Begriff "[Korrosion](#)" wird häufig im Zusammenhang mit Metallen genannt. Metalle [korrodieren](#), oxidieren, rosten oder laufen an. Unter Korrosion versteht man die Reaktion unedler Metalle mit Wasser und/oder Sauerstoff. Es bilden sich als Reaktionsprodukte Metalloxide, Hydroxide oder Oxihydroxide.

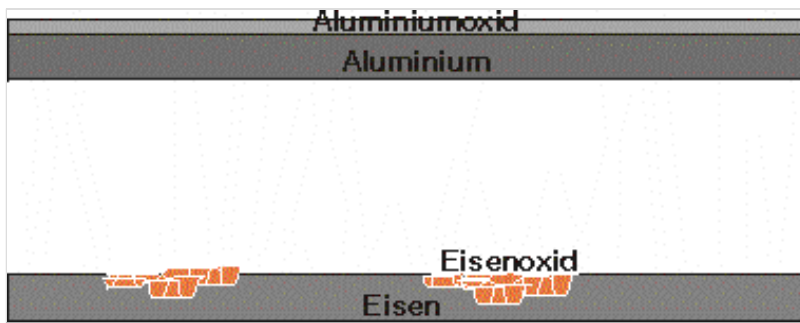


Bild 8.15: Die Korrosion

Bei einigen Metallen haften diese Oxidationsschichten sehr gut auf der Metalloberfläche, wie etwa bei Zink oder Aluminium. Sie schützen so das darunterliegende, unedle Metall vor weiterer Korrosion. Bei anderen Metallen wie beim Eisen haftet die Oxidationsschicht schlecht auf der Metalloberfläche.

Es bilden sich Rostschuppen, die sehr leicht zu entfernen sind. Man kennt das sehr gut, wenn man schon einen rostigen Gegenstand angefasst hat. Da diese Rostschicht nicht haftet, wird darunter das blanke Metall wieder zur Angriffsfläche für eine erneute Oxidation. Es kommt zum Durchrosten bzw. zum Lochfrass.

Um den Lochfrass zu verhindern, werden einige eiserne Gegenstände verzinkt, z. B. Autokarosserien, Maschendraht. Obwohl Zink ein unedleres Metall ist als das Eisen, ist es gegen Korrosion resistenter, da die Zinkoxidschicht auf dem Metall gut haftet. Sie schützt das darunterliegende Zink wie auch das Eisen vor weiterer Korrosion.



Bild 8.17: Ein Lokalelement

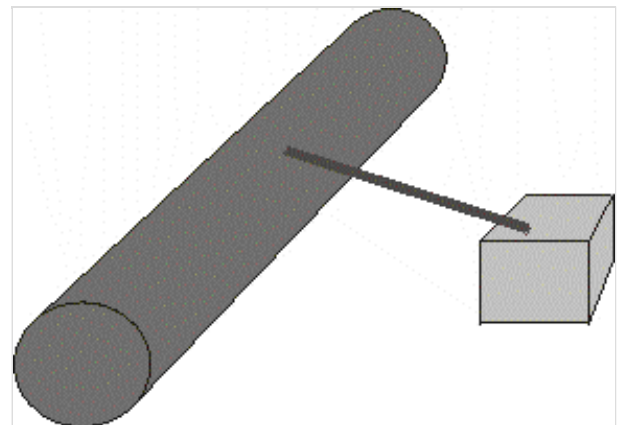


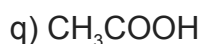
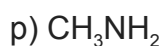
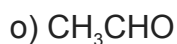
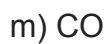
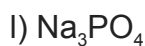
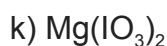
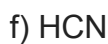
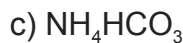
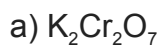
Bild 8.16: Korrosionsschutz

Meist ungewollt und ungeachtet spielen sich andere Korrosionsprozesse im Alltag ab, die bedeutend schneller sind. Wenn sich zwei verschiedene Metalle berühren, kann eine elektrochemische Korrosion einsetzen. Es bildet sich ein Lokalelement. Durch das Berühren der Metalle besteht dieselbe Situation wie in einer kurzgeschlossenen galvanischen Zelle: Dem unedleren Metall werden sofort Elektronen entzogen und dem Edleren zugeführt. Als Folge davon oxidiert das unedlere Metall relativ schnell, während am edleren Metall eine Reduktion stattfindet. Oft kommt es hier zur Entstehung von Wasserstoffgas aus Wasserspuren der Umgebung. Das Metall selbst kann ja nicht reduziert werden (!), wenn es in elementarer Form vorliegt. Diese Korrosionsprozesse sind ebenfalls im Alltag anzutreffen, zum Teil werden sie bewusst herbeigeführt: Beim Berühren einer Amalgamplombe mit einem anderen Metall (z. B. Alufolie) oder beim unexakten Verlöten eines Kabels. Die elektrochemische Korrosion kann aber auch für nützliche Zwecke verwendet werden: Silberne Gegenstände können gereinigt werden, indem man sie mit Alufolie umwickelt und in heisses Salzwasser legt. **Im Boden verlegte Eisenrohre können vor Korrosion geschützt werden, indem sie leitend mit**

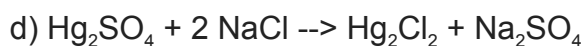
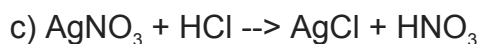
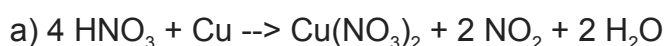
Magnesiumblöcken verbunden werden. Das Bild links zeigt ein typisches Lokalelement. In einer eingedickten Lösung ist ein Eisennagel mit Kupferdraht umwickelt. Das unedlere Eisen beginnt rasch zu oxidieren. Die entstehenden Eisen (II) - Ionen färben die Lösung blau (Berlinerblaureaktion). Am edleren Kupfer wird Wasser reduziert. Die dabei entstehenden Hydroxidionen (OH^-) sind verantwortlich für die Rotfärbung.

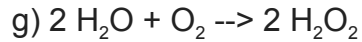
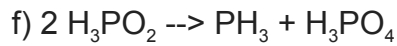
8.6 Übungsaufgaben

1. Ermitteln Sie in den nachfolgenden Stoffen die Oxidationszahlen der Elemente

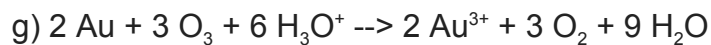
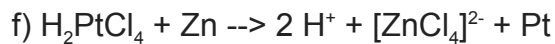
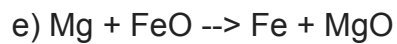
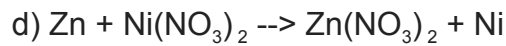
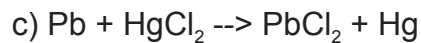
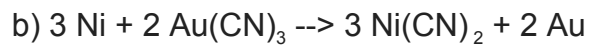
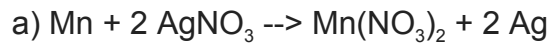


2. Handelt es sich bei den nachfolgenden Reaktionen um Redoxreaktionen? Bei Redoxreaktionen sind die Teilreaktionen anzugeben!





3. Berechnen Sie von den nachfolgenden Reaktionen die zu erwartende Spannung (EMK).



8.7 Lernkontrolle

1. Beim Verbrennen eines Stoffes

- a) ☐ werden Elektronen ausgetauscht
- b) ☐ wird Kohlendioxid gebildet
- c) ☐ entsteht Sauerstoff

2. Beim Rosten von Eisen

- a) ☐ entsteht Sauerstoff
- b) ☐ entstehen Eisenionen
- c) ☐ wird Eisen Sauerstoff entzogen

3. Eine Reduktion ist

- a) ☐ eine Elektronenaufnahme
- b) ☐ eine Elektronenabgabe
- c) ☐ eine Verbrennungsreaktion

4. Die Oxidationszahl beschreibt

- a) ☐ formale Ladungen von Molekülen
- b) ☐ formale Ladungen von Atomen
- c) ☐ formale Ladungen von Ionen

5. Die Oxidationszahl von Elementen im elementaren Zustand

- a) ☐ ist nicht definiert
- b) ☐ ist gleich Null
- c) ☐ ist gleich eins

6. In Wasser hat das Element Sauerstoff die Oxidationszahl

- a) ☐ 0

- b) ☐ - I
- c) ☐ - II

7. Die elektrochemische Spannungsreihe ist eine Reihenfolge

- a) ☐ der Stabilität von Stoffen
- b) ☐ der Edelheit von Stoffen
- c) ☐ der Reaktivität von Stoffen

8. Das Daniell-Element besteht aus den Metallen

- a) ☐ Gold und Silber
- b) ☐ Kupfer und Silber
- c) ☐ Kupfer und Zink

9. An der edleren Elektrode eines galvanischen Elements

- a) ☐ findet die Reduktion statt
- b) ☐ findet die Oxidation statt
- c) ☐ werden Elektronen abgegeben

10. Die Anode

- a) ☐ ist immer der positive Pol
- b) ☐ ist der Pol, an welchem die Oxidation stattfindet
- c) ☐ ist der Pol, an welchem die Reduktion stattfindet

11. Um die Spannung eines galvanischen Elements zu vergrößern,

- a) ☐ müssen edlere Stoffe als Elektroden eingesetzt werden
- b) ☐ müssen grössere Elektroden eingesetzt werden
- c) ☐ muss der Edelheitsunterschied der als Elektroden eingesetzten Stoffe vergrößert werden

12. Um die Leistung eines galvanischen Elements zu vergrößern,

- a) ☐ muss die Oberfläche der Elektroden vergrößert werden
- b) ☐ müssen edlere Stoffe als Elektroden eingesetzt werden
- c) ☐ müssen sehr reaktive Stoffe als Elektroden eingesetzt werden

13. Als Referenz zur Bestimmung von Reduktionspotenzialen von Elementen

- a) ☐ dient eine Goldelektrode
- b) ☐ dient eine Platinelektrode, umflossen von Wasserstoffgas bei $\text{pH} = 0$ und 25°C
- c) ☐ dient eine Platinelektrode, umflossen von Wasserstoffgas bei $\text{pH} = 7$ und 25°C

14. Akkumulatoren sind

- a) ☐ wiederaufladbare Batterien
- b) ☐ Geräte, die eine Spannung vergrößern
- c) ☐ Einwegbatterien

15. Die Elektroden einer Autobatterie bestehen aus

- a) ☐ Blei
- b) ☐ Blei und Bleioxid
- c) ☐ Blei und Bleisulfat

16. Beim Wiederaufladen einer Autobatterie

- a) ☐ entsteht Kohlensäure
- b) ☐ findet eine Säure - Base - Reaktion statt
- c) ☐ findet eine Elektrolyse statt

17. Bei einer Elektrolyse findet am negativen Pol

- a) ☐ eine Oxidation
- b) ☐ eine Reduktion
- c) ☐ eine Abscheidung statt

18. Um einen silbernen Gegenstand galvanisch zu vergolden, braucht es eine Spannungsquelle und

- a) ☐ eine Lösung, die Goldionen enthält
- b) ☐ eine Lösung, die Goldatome enthält
- c) ☐ eine Lösung, die Silberionen aufnehmen kann

19. Bei der elektrochemischen Korrosion

- a) ☐ berühren sich zwei identische Metalle unter leitenden Bedingungen
- b) ☐ wird das edlere Metall oxidiert
- c) ☐ berühren sich zwei verschiedene Metalle unter leitenden Bedingungen

20. Um Eisenrohre vor Korrosion zu schützen, können sie

- a) ☐ leitend mit Gold verbunden werden
- b) ☐ leitend mit Eisen verbunden werden
- c) ☐ leitend mit Magnesium verbunden werden

[korrigieren](#)

8.8 Literatur

W. Christen

Chemie

Diesterweg/Salle, Sauerländer, 1984

Div. Autoren

Lexikon der Naturwissenschaftler

Spektrum, 1996

Div. Autoren

Chemie heute, Sekundarbereich II

Schroedel, 1998

G. Kortüm

Lehrbuch der Elektrochemie

Verlag Chemie, 1972

R. E. Dickerson, I. Geis

Chemie

Verlag Chemie, 1981

P. W. Atkins

Physical Chemistry 2nd Edition

Oxford University Press, 1982

P. W. Atkins, J. A. Beran

Chemie einfach alles

VCH, 1992

Div. Autoren

Chemie Sekundarstufe I

Diesterweg/Salle, 1984

R. Stein

Kursheft Redoxreaktionen und Elektrochemie

Klett, 1984

8.9 Web-Links

Die Oxidationszahl

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

Luigi Galvani

[Biographie](#) 

Alessandro Volta

[Biographie](#) 

Galvanische Elemente

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

Trockenelemente

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

Autobatterie

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

Brennstoffzelle

[Theorie](#) 

Akkumulatoren

[Theorie](#) 

Elektrolyse

[Theorie](#) 

Schmelzflusselektrolyse

[Theorie](#) 

Hochofen

[Theorie](#) 

Eloxieren

[Theorie](#) 

[Theorie](#) 

Korrosion

8.10 Tabelle Elektrochemische Spannungsreihe

Oxidationsmittel Elektronenempfänger	Anzahl verschobener Elektronen		Reduktionsmittel Elektronenspender	Standardreduktionspotential V
Li^+	$+ e^-$	\rightleftharpoons	Li	- 3.03
K^+	$+ e^-$	\rightleftharpoons	K	- 2.93
Ba^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Ba	- 2.90
Ca^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Ca	- 2.87
Na^+	$+ e^-$	\rightleftharpoons	Na	- 2.71
Ce^{3+}	$+ e^-$	\rightleftharpoons	Ce	- 2.48
Mg^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Mg	- 2.40
Al^{3+}	$+ 3 e^-$	\rightleftharpoons	Al	- 1.69
Mn^+	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Mn	- 1.18
Zn^+	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Zn	- 0.76
Cr^{3+}	$+ 3 e^-$	\rightleftharpoons	Cr	- 0.74
Se^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Se	- 0.67
Cr^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Cr	- 0.56
S^0	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	$\text{S}^{-\text{II}}$	- 0.48
Fe^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Fe	- 0.44
Cd^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Cd	- 0.40
PbSO_4	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	- 0.36
Co^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Co	- 0.28
Ni^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Ni	- 0.25
Sn^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Sn	- 0.14
Pb^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	Pb	- 0.13
Fe^{3+}	$+ 3 e^-$	\rightleftharpoons	Fe	- 0.04
$2 \text{H}_3\text{O}^+$	$+ 2 e^-$	\rightleftharpoons	$2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	0.00 (pH=0)
Cu^{2+}	$+ e^-$	\rightleftharpoons	Cu^{1+}	+ 0.17

Cu^{2+}	$+ 2 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	Cu^0	+ 0.35
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$+ 4 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	4OH^-	+ 0.40
I_2	$+ 2 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	2I^-	+ 0.58
Fe^{3+}	$+ \text{e}^-$	\rightleftharpoons	Fe^{2+}	+ 0.75
Ag^+	$+ \text{e}^-$	\rightleftharpoons	Ag	+ 0.81
Pd^{2+}	$+ 2 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	Pd	+ 0.83
Hg^{2+}	$+ 2 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	Hg	+ 0.86
Br_2	$+ \text{e}^-$	\rightleftharpoons	Br^-	+ 1.03
Pt^{2+}	$+ 2 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	Pt	+ 1.20
$\text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}_3\text{O}^+$	$+ 3 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	$12 \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}^{3+}$	+ 1.30
Cl_2	$+ 2 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	2Cl^-	+ 1.36
Au^{3+}	$+ 3 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	Au	+ 1.38
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+$	$+ 5 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	$12 \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+}$	+ 1.50
Pb^{4+}	$+ 2 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	Pb^{2+}	+ 1.67
$\text{O}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	$+ 2 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	$3 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	+ 1.90
F_2	$+ 2 \text{e}^-$	\rightleftharpoons	F^-	+ 2.87

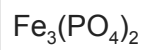
Tabelle 8.11: Tabelle Redox

8.11 Zusatzaufgaben

1. Ergänzen Sie die nachfolgende Tabelle



Formel	Oxidationszahlen	Oxidationszahlen	Oxidation
NaClO_3	...?...	...?...	...?...
MnPO_3	...?...	...?...	...?...
$\text{Mg}(\text{ClO})_2$...?...	...?...	...?...
KClO_3	...?...	...?...	...?...
LiH_2PO_4	...?...	...?...	...?...
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$...?...	...?...	...?...
H_2SO_4	...?...	...?...	...?...
CaCrO_4	...?...	...?...	...?...
$\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$...?...	...?...	...?...
FePO_4	...?...	...?...	...?...



...?...

...?...

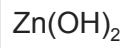
...?...



...?...

...?...

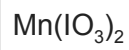
...?...



...?...

...?...

...?...



...?...

...?...

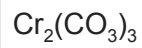
...?...



...?...

...?...

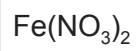
...?...



...?...

...?...

...?...



...?...

...?...

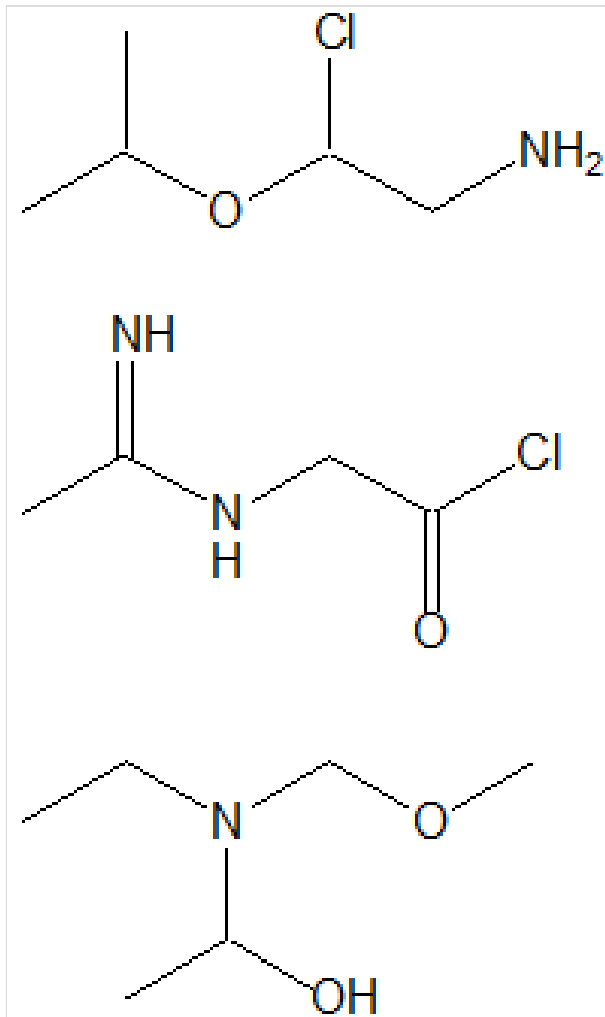
...?...



...?...

...?...

...?...



...?...

...?...

...?...

Bild 8.18: weitere Beispiele