

Lehrmaterial für das Fachschulfernstudium

CHEMIE

Allgemeine Chemie II

2

Institut für Fachschulwesen
der Deutschen Demokratischen Republik
Karl-Marx-Stadt

Lehrmaterial für das Fachschulfernstudium

Chemie

(5. Ausgabe)

Lehrbrief 2

Allgemeine Chemie

Teil II

**Chemisches Gleichgewicht,
Spannungsreihe, Elektrolyse**

Herausgeber:

Institut für Fachschulwesen der Deutschen Demokratischen Republik

Karl-Marx-Stadt 1966

Die 4. Ausgabe wurde verfaßt und bearbeitet von:

Dr. Karl-Heinz Lautenschläger, Institut für Fachschulwesen der
DDR, Karl-Marx-Stadt,

unter Verwendung von Teilen aus Lehrbriefen der 3. Ausgabe, die von
Johannes Kunisch, Ingenieurschule für Automatisierungstechnik,
Leipzig und

Günther Neumann, Riesa, verfaßt wurden.

Für die 5. Ausgabe überarbeitet von:

Ursula Keil, Institut für Fachschulwesen der DDR, Karl-Marx-Stadt

Abgeschlossen am 15. April 1966.

1. Chemisches Gleichgewicht

A. Einführung und Wiederholung

Nachdem Sie im Lehrbrief 1 gelernt haben, die chemischen Reaktionen vom Standpunkt der in den Elektronenhüllen ablaufenden Veränderungen zu betrachten, werden Sie in diesem Kapitel erfahren, in welcher Weise der Ablauf chemischer Reaktionen von den äußeren Bedingungen abhängig ist.

Zum Verständnis des neuen Lehrstoffs müssen Sie Klarheit besitzen über die bei chemischen Reaktionen auftretenden Volumenverhältnisse und Energieumsetzungen (vgl. Lbr. 1).

Da es sich bei den für die folgenden Kapitel gewählten Beispielen zum Teil um Ionenreaktionen handelt, müssen Sie Ionengleichungen verstehen und selbst aufstellen können (vgl. Lbf. 1).

Außerdem müssen Sie den Unterschied zwischen einem homogenen und einem heterogenen Gemenge kennen.

B. Stoffvermittlung

1.1. Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen

Wir sind im Lehrbrief 1 zunächst von der Annahme ausgegangen, daß chemische Reaktionen in einer bestimmten Richtung verlaufen: Aus den Ausgangsstoffen werden im Verlauf der Reaktion die Endprodukte gebildet. Ein Richtungspfeil verbindet die beiden Seiten der chemischen Gleichung und sagt Ihnen damit eindeutig, welches die Ausgangs- und welches die Endstoffe der Reaktion sind.

Bei der Behandlung der elektrolytischen Dissoziation haben wir aber bereits angedeutet, daß chemische Reaktionen umkehrbar sind. Wir wollen das jetzt in einem Versuch zeigen.

Versuch 1-1

Wir erhitzen in einem Reagenzglas, das durch einen Gummischlauch mit einer Gasmeßglocke verbunden ist, Magnesiumkarbonat. Nach kurzer Zeit zeigt das Absinken des Wasserspiegels in der Gasmeßglocke an, daß beim Erhitzen des Magnesiumkarbonats ein Gas entstanden ist. Es handelt sich um Kohlendioxid:



Lassen wir das Reagenzglas erkalten, so steigt der Wasserspiegel in der Gasmeßglocke wieder an, da sich das Kohlendioxid mit dem Magnesiumoxid zu Magnesiumkarbonat umsetzt:



Bei der Reaktion (1-1b) handelt es sich um eine Umkehrung der Reaktion (1-1a). Wir können beide Vorgänge in einer Gleichung zusammenfassen:

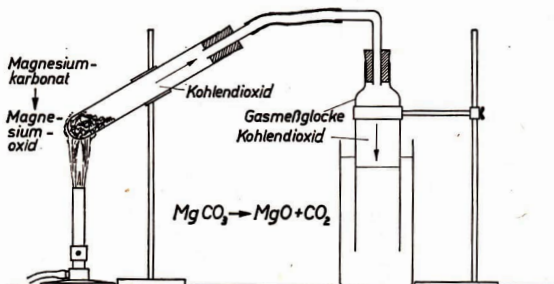


Bild 1-1. Zerlegung von Magnesiumkarbonat

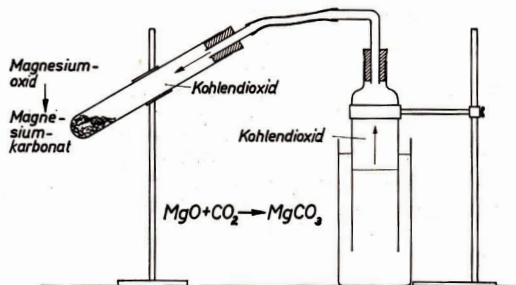


Bild 1-2. Bildung von Magnesiumkarbonat

Je nach den äußeren Bedingungen, in diesem Falle der Temperatur, verläuft die in Gleichung (1-1) wiedergegebene chemische Reaktion entweder nach rechts oder nach links.

Wenn gasförmiges Kohlendioxid unter Druck in Wasser eingeleitet wird (Herstellen von Selterswasser), so spielt sich neben dem physikalischen Vorgang des Lösens auch ein chemischer Vorgang ab. Ein geringer Teil des Kohlendioxids bildet mit dem Wasser Kohlensäure, die sich durch eine — allerdings schwache — Rotfärbung von Lackmuspapier nachweisen läßt:



Andererseits wissen Sie, daß die Kohlensäure wenig stabil ist und beim Öffnen einer Seltersflasche und noch stärker beim Erwärmen von Selterswasser in Kohlendioxid und Wasser zerfällt:



Auch diese beiden Gleichungen lassen sich zu einer Gleichung zusammenfassen:



Wie Sie bereits im Lehrbrief 1 erfuhren, sind auch die Dissoziationsreaktionen umkehrbar. In konzentrierter Schwefelsäure liegen nur Moleküle und keine Ionen vor. Wird konzentrierte Schwefelsäure durch vorsichtiges Eingießen in kaltes Wasser verdünnt, so dissoziieren die Moleküle:



Mit steigender Verdünnung nimmt bekanntlich der Anteil der dissoziierten Moleküle zu (vgl. Lbr. 1). Die Reaktion verläuft dabei in der durch die Gleichung (1-3a) angegebenen Richtung.

Wird jedoch einer verdünnten Schwefelsäurelösung durch Verdampfen Wasser entzogen, so nimmt die Konzentration zu und gleichzeitig der Anteil der dissoziierten Moleküle ab. Die Ionen treten in zunehmendem Maße zu undissoziierten Molekülen zusammen:



Die Reaktion nimmt also jetzt den umgekehrten Verlauf.

Wir können auch hier beide Reaktionen zu einer Gleichung zusammenfassen:



Diese drei Beispiele sollen genügen. Im allgemeinen gibt es zu jeder Reaktion eine Gegenreaktion:

Chemische Reaktionen sind im Prinzip umkehrbar.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Faktoren dafür maßgebend sind, ob eine Reaktion in der einen oder in der anderen Richtung verläuft. In unseren drei Beispielen war das abhängig von der Temperatur

(Gleichung 1-1), vom Druck (Gleichung 1-2) und von der Konzentration (Gleichung 1-3).

Allgemein läßt sich sagen:

Die Richtung, in der eine chemische Reaktion verläuft, hängt von den äußeren Bedingungen ab.

Es sei schon an dieser Stelle gesagt, daß eine beträchtliche Anzahl von Reaktionen praktisch nur in einer Richtung abläuft, da für den Ablauf in der entgegengesetzten Richtung extreme Reaktionsbedingungen nötig wären. Hierzu gehört z. B. die bekannte Umsetzung von Eisen und Schwefel zu Eisen(II)-sulfid:



Das Eisen(II)-sulfid läßt sich praktisch nur auf dem Umweg über andere Verbindungen wieder in Schwefel und Eisen zerlegen.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß der Ablauf einer chemischen Reaktion nur dann richtig eingeschätzt werden kann, wenn die äußeren Bedingungen berücksichtigt werden. Hier ist das Gesetz der Dialektik vom allseitigen Zusammenhang der Dinge und Erscheinungen wirksam (vgl. Lehrmaterial Marxismus-Leninismus, Thema: Der dialektische und historische Materialismus).

1.2. Das chemische Gleichgewicht

Für unsere weiteren Betrachtungen wählen wir eine wirtschaftlich außerordentlich wichtige Reaktion als Beispiel, die Synthese des Ammoniaks aus den Elementen:



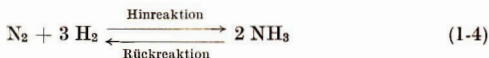
Diese Reaktion läuft nur unter bestimmten Bedingungen ab, auf die wir im nächsten Abschnitt eingehen werden.

Die Ammoniaksynthese ist unsere wichtigste Quelle für die Gewinnung von Stickstoffdüngemitteln und anderen Stickstoffverbindungen. Sie wird in unserer Republik im VEB Leunawerke „Walter Ulbricht“ durchgeführt.

Auch hier handelt es sich um eine umkehrbare Reaktion. Bei hohen Temperaturen zerfällt das Ammoniak wieder in seine Elemente:



Wenn wir beide Reaktionen zusammenfassen, erhalten wir:



Die durch den nach rechts gerichteten Pfeil wiedergegebene Reaktion wird als **Hinreaktion**, die durch den nach links gerichteten Pfeil wiedergegebene als **Rückreaktion** bezeichnet.

Hin- und Rückreaktion laufen nicht unabhängig voneinander ab, sondern stehen in engem Zusammenhang.

Wir wollen uns das an einem Gemisch aus einem Raumteil Stickstoff und drei Raumteilen Wasserstoff vergegenwärtigen, das sich in einem abgeschlossenen Reaktionsraum befindet. In diesem Gasgemisch setzen sich ständig Wasserstoffmoleküle und Stickstoffmoleküle zu Ammoniakmolekülen um (Hinreaktion: Bildung von Ammoniak). Sobald aber die ersten Ammoniakmoleküle entstanden sind, beginnen solche Moleküle in Stickstoffmoleküle und Wasserstoffmoleküle zu zerfallen (Rückreaktion: Zerfall von Ammoniak).

Der Hinreaktion wirkt also die Rückreaktion entgegen. Daher kann sich das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff (Bild 1-3, Ausgangszustand *A*) auch niemals restlos zu Ammoniak (Bild 1-3, Zustand *B*) umsetzen, sondern es entsteht in jedem Falle ein Gasgemisch, das neben Ammoniak auch noch Stickstoff und Wasserstoff enthält (Bild 1-3, Zustand *G*).

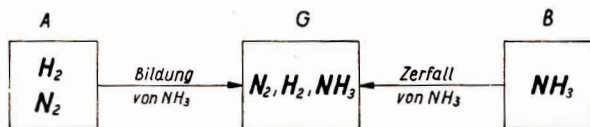


Bild 1-3. Der Gleichgewichtszustand *G* des Ammoniakgleichgewichts $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ stellt sich sowohl vom Ausgangszustand *A* (Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch) als auch vom Ausgangszustand *B* (Ammoniak) her ein.

Untersuchungen haben ergeben, daß in diesem Gemisch (*G*) bei einer Temperatur von 400 °C und einem Druck von 200 at — das sind Bedingungen, die für die großtechnische Ammoniaksynthese in Betracht kommen — 36 Vol.-% Ammoniak neben 64 Vol.-% Stickstoff und Wasserstoff vorliegen.

Im Bild 1-4 wird der Verlauf der Reaktion dargestellt.

Zu Beginn der Reaktion, Zeitpunkt t_A , sind 100 Vol.-% des Ausgangsgemisches (*A*) von Stickstoff und Wasserstoff (im Verhältnis 1 : 3) vorhanden. Während der Reaktion nimmt der Anteil des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches im gleichen Maße ab, wie der Anteil des Ammoniaks zunimmt. Zum Zeitpunkt t_G ist — bei 400 °C und 200 at — ein Gemisch aus 36 Vol.-% Ammoniak und 64 Vol.-% Stickstoff und Wasserstoff vorhanden. Wie das Diagramm zeigt, ändert sich nach dem Zeitpunkt t_G diese Zusammensetzung nicht mehr, solange Druck und Tem-

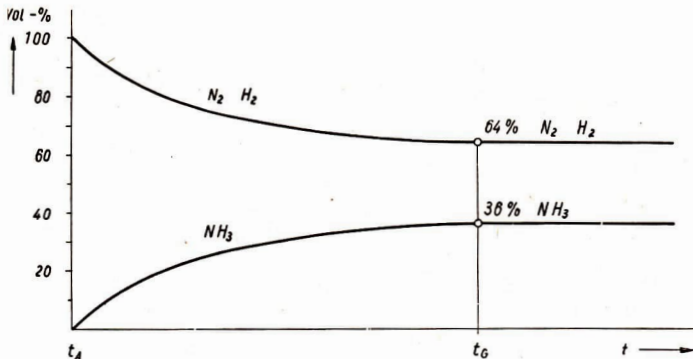


Bild 1-4. Ammoniakgleichgewicht bei 400 °C und 200 at (Ausgangszustand A: Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch)

peratur unverändert bleiben. Die Reaktion ist also offenbar zum Zeitpunkt t_G zum Stillstand gekommen.

Das erscheint aber nur nach außen so. In Wirklichkeit herrscht in dem Gasmisch keine Ruhe. Die Bildung von Ammoniak (Hinreaktion) und der Zerfall von Ammoniak (Rückreaktion) laufen weiterhin ab.

In der Anzahl der in der Sekunde entstehenden Ammoniakmoleküle haben wir ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion, in der Anzahl der in der Sekunde zerfallenden Ammoniakmoleküle dagegen ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion.

Als Reaktionsgeschwindigkeit gilt allgemein der in der Zeiteinheit erzielte Stoffumsatz.

Wie wir bereits betonten, setzt die Rückreaktion schon ein, sobald die ersten Ammoniakmoleküle gebildet wurden. Da anfangs sehr viele Stickstoff- und Wasserstoffmoleküle, aber sehr wenig Ammoniakmoleküle zur Verfügung stehen, ist zunächst die Geschwindigkeit der Hinreaktion viel größer als die Geschwindigkeit der Rückreaktion. *Durchdenken Sie das gründlich!* Das hat zur Folge, daß der Anteil des Stickstoff-Wasserstoff-Gemischs immer geringer und der Anteil des Ammoniaks immer größer wird (vgl. Bild 1-4). Dadurch stehen immer mehr Ammoniakmoleküle für einen Zerfall zur Verfügung, so daß die Geschwindigkeit der Rückreaktion zunimmt. Andererseits stehen immer weniger Stickstoff- und Wasserstoffmoleküle für die Bildung von Ammoniak zur Verfügung, so daß die Geschwindigkeit der Hinreaktion abnimmt.

Der Verlauf der Kurven in Bild 1-4 zeigt, daß die Ammoniakbildung zunächst rasch erfolgt und dann immer langsamer wird. Das beruht darauf, daß während des Gesamtablaufs die Geschwindigkeit der Hinreaktion (Bildung des Ammoniaks) ständig abnimmt, während die Geschwindigkeit der Rückreaktion (Zerfall des Ammoniaks) ständig zunimmt. *Betrachten Sie daraufhin genau den Verlauf der Kurven im Bild 1-4!*

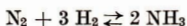
Wenn die Geschwindigkeit der Hinreaktion ständig abnimmt und die Geschwindigkeit der Rückreaktion ständig zunimmt, muß schließlich ein Zeitpunkt (t_G) erreicht werden, in dem die Geschwindigkeit der Rückreaktion gleich der Geschwindigkeit der Hinreaktion ist. Dann zerfallen in der Sekunde ebenso viele Ammoniakmoleküle wie gebildet werden. Die Zusammensetzung des Gasgemisches ändert sich dann nicht mehr (vgl. Bild 1-4).

Da Hin- und Rückreaktion einander die Waage halten, ist der Reaktionsablauf nach außen zum Stillstand gekommen. Dieser Zustand wird als Gleichgewichtszustand bezeichnet. Im Bild 1-4 ist t_G der Zeitpunkt, zu dem der Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Da Hin- und Rückreaktion auch weiterhin ablaufen, handelt es sich hier um ein dynamisches Gleichgewicht, im Gegensatz zum statischen Gleichgewicht, wie es beispielsweise von gleichmäßig belasteten Waagschalen bekannt ist.

Das chemische Gleichgewicht ist ein dynamisches Gleichgewicht.

Das von der Gleichung



wiedergegebene chemische System wird als Ammoniakgleichgewicht bezeichnet.

Das Verhältnis, in dem die auf den beiden Seiten der Gleichung stehenden Stoffe vorliegen, wird als Lage des Gleichgewichtes bezeichnet. Bei 400 °C und 200 at sind im Gleichgewichtszustand neben 36 Vol.-% Ammoniak noch 64 Vol.-% Stickstoff und Wasserstoff vorhanden. Das Gleichgewicht liegt also noch auf der Seite des Stickstoff-Wasserstoff-Gemischs, d. h. auf der linken Seite der Gleichung. (Es muß in diesem Zusammenhang betont werden, daß die Auffassung, im Gleichgewichtszustand sei die Menge der Ausgangsstoffe gleich der Menge der Endprodukte, falsch ist).

Derselbe Gleichgewichtszustand G wird — gleiche äußere Bedingungen vorausgesetzt — auch erreicht, wenn wir vom Ammoniak ausgehen, wenn also B der Ausgangszustand ist. *Vergleichen Sie hierzu Bild 1-3!* In diesem Falle zerfällt Ammoniak so lange in die Elemente, bis in dem Gasgemisch das gleiche Verhältnis von Stickstoff und Wasserstoff einerseits und Ammoniak andererseits vorliegt, das wir bei gleichen äußeren Bedingungen vom Ausgangszustand A her erhielten. Von

A ausgehend, läuft die Reaktion in Richtung auf B bis zum Gleichgewichtszustand G. Von B ausgehend, läuft die Reaktion in Richtung auf A ebenfalls bis zum Gleichgewichtszustand G. Im Bild 1-5 wird dargestellt, wie sich das Ammoniakgleichgewicht einstellt, wenn wir vom Ammoniak ausgehen.

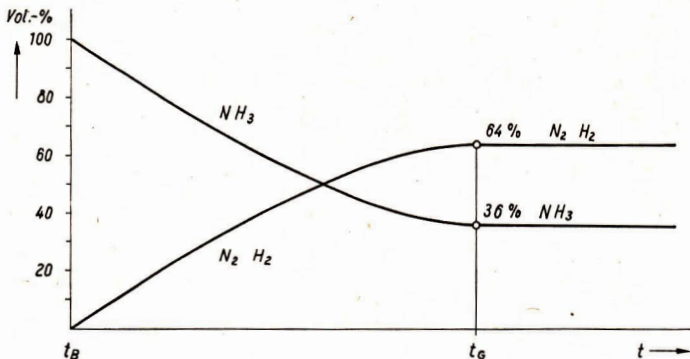


Bild 1-5. Ammoniakgleichgewicht bei 400 °C und 200 at
(Ausgangszustand B: Ammoniak)

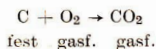
Durch einen Vergleich der Bilder 1-4 und 1-5 können Sie feststellen, daß sich zum Zeitpunkt t_G dasselbe Gleichgewicht eingestellt hat, unabhängig davon, ob der Ausgangszustand A (100% Stickstoff und Wasserstoff) oder der Ausgangszustand B (100% Ammoniak) vorlag. Während das Bild 1-5 nur von theoretischem Interesse ist, gibt Bild 1-4 den Verlauf der technischen Ammoniaksynthese wieder.

Was hier am Beispiel der Ammoniaksynthese dargestellt wurde, gilt im Prinzip für alle chemischen Reaktionen:

Bei einem chemischen Vorgang laufen Hinreaktion und Rückreaktion gleichzeitig ab, wobei schließlich ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, bei dem der durch die Hinreaktion und der durch die Rückreaktion verursachte Stoffumsatz gleich groß ist.

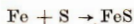
Allerdings gilt das in dieser allgemeinen Form nur für homogene Reaktionen, d. h. für Reaktionen, die innerhalb eines homogenen Systems ablaufen. Es gibt zwei homogene Systeme: die Gasgemische und die Lösungen. Beide erscheinen als einheitliche Stoffe, obwohl es sich um Gemenge handelt.

Davon müssen wir die heterogenen Reaktionen unterscheiden, d. h. die Reaktionen, die in heterogenen Systemen ablaufen. Um heterogene Systeme handelt es sich stets dann, wenn die an der Reaktion beteiligten Stoffe in verschiedenen Aggregatzuständen vorliegen, z. B. bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlendioxid:



Bei dieser Reaktion liegen eine feste Phase und eine gasförmige Phase vor. Da sich Gase unbegrenzt mischen lassen, kann in einem heterogenen System stets nur eine gasförmige Phase vorliegen. Dagegen können mehrere feste und mehrere flüssige Phasen nebeneinander vorliegen.

Zwei feste Phasen liegen z. B. in einem Eisen-Schwefel-Gemenge vor. Nach der Umsetzung zu Eisen(II)-sulfid



handelt es sich nur noch um eine Phase.

Um zwei flüssige Phasen handelt es sich, wenn zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten nebeneinander vorliegen. Dabei ist es gleichgültig, ob die beiden flüssigen Phasen durch eine Trennungsoberfläche voneinander abgegrenzt sind (z. B. Ölschicht auf Wasser) oder ob die eine in der anderen fein verteilt vorliegt (Emulsion, z. B. bei der Milch: Fetttropfen in Wasser).

Wenn Sie diese Ausführungen aufmerksam gelesen haben, werden Sie jetzt auch verstehen, welcher Inhalt hier dem Begriff Phase zukommt:

Phasen sind in sich homogene Bereiche eines heterogenen Systems, die sich in ihren Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden und durch scharfe Trennoberflächen (Phasengrenzflächen) voneinander abgegrenzt sind.

Homogene Systeme bestehen aus einer Phase, heterogene Systeme aus zwei oder mehr Phasen.

Auch bei den heterogenen Systemen liegen Gleichgewichte vor, jedoch sind die Zusammenhänge hier komplizierter.

Abschließend sei folgendes nochmals betont:

Wenn Sie eine mit dem Doppelpfeil geschriebene Gleichung betrachten, müssen Sie immer daran denken, daß sich bei der von dieser Gleichung wiedergegebenen Umsetzung ein Gleichgewichtszustand einstellt, bei dem Ausgangsstoffe und Endprodukte in einem ganz bestimmten — von den äußeren Bedingungen abhängigen — Verhältnis nebeneinander vorliegen.

In welcher Weise die äußeren Bedingungen die Lage chemischer Gleichgewichte beeinflussen, werden Sie im nächsten Abschnitt erfahren.

1.3. Die Verschiebung der Lage eines chemischen Gleichgewichts

Die Gleichgewichtslage hängt von drei Faktoren ab:

- a) von dem Druck, unter dem die Reaktionsteilnehmer stehen,
- b) von der Temperatur, bei der die Reaktion abläuft,
- c) vom Mengenverhältnis (von den Konzentrationen) der an der Reaktion beteiligten Stoffe.

In welcher Weise diese drei Faktoren die Lage des Gleichgewichts beeinflussen, wird durch das Prinzip vom kleinsten Zwang bestimmt:

Übt man auf ein System, das sich im Gleichgewichtszustand befindet, durch Änderung der äußeren Bedingungen einen Zwang aus, so verschiebt sich die Lage des Gleichgewichts derart, daß der äußere Zwang vermindert wird.

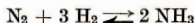
Das System weicht dem äußeren Zwang aus.

Es handelt sich hier um eine Gesetzmäßigkeit, die von dem französischen Chemiker Le Chatelier¹ und dem deutschen Physiker Braun² in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts erkannt wurde und daher auch als *Prinzip von Le Chatelier und Braun* bezeichnet wird.

Wir werden in den folgenden Beispielen dieses Prinzip heranziehen, wenn wir den Einfluß von Druck, Temperatur und Mengenverhältnis auf die Lage des Gleichgewichts betrachten.

1.3.1. Einfluß des Druckes

Als Beispiel wählen wir wieder die Synthese des Ammoniaks aus den Elementen:



Bei normalem Druck und normaler Temperatur liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Stickstoff-Wasserstoff-Gemischs. Dies wird in der vorstehenden Gleichung dadurch zum Ausdruck gebracht, daß für die Rückreaktion ein starker Pfeil verwendet wurde. Unter normalen Bedingungen ist in einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff praktisch gar kein Ammoniak enthalten.

Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, daß mit zunehmendem Druck das Gleichgewicht dieser Reaktion immer mehr auf die rechte Seite der Gleichung, d. h. zugunsten des Ammoniaks, verschoben wird. Aus Tafel 1-1 entnehmen Sie, wie mit steigendem Druck der Anteil des Ammoniaks in einem im Gleichgewicht befindlichen Gasgemisch von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak zunimmt.

¹ H. L. Le Chatelier (1850 bis 1936), Professor der Chemie in Paris.

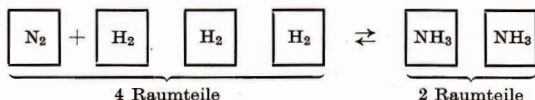
² K. F. Braun (1850 bis 1918), Professor der Physik, zuletzt in Straßburg.

Tafel 1-1

Ammoniakanteile im Gleichgewicht mit Stickstoff und Wasserstoff in Abhängigkeit vom Druck bei einer konstanten Temperatur von 400 °C

Druck	Ammoniakanteil im Gasgemisch
1 at	0,4 Vol.-%
100 at	26 Vol.-%
200 at	36 Vol.-%
300 at	46 Vol.-%
600 at	66 Vol.-%
1000 at	80 Vol.-%

Diese experimentell ermittelten Tatsachen lassen sich mit Hilfe des Prinzips vom kleinsten Zwang erklären. Dazu müssen wir ermitteln, welche Volumenverhältnisse bei dieser Reaktion auftreten. Nach dem Gesetz von Avogadro (vgl. Lbr. 1) nimmt ein Mol eines jeden Gases unter gleichen Bedingungen das gleiche Volumen ein. Danach entstehen aus einem Raumteil Stickstoff und drei Raumteilen Wasserstoff zwei Raumteile Ammoniak:



Die Ausgangsstoffe nehmen also insgesamt vier Raumteile, das Reaktionsprodukt nimmt dagegen nur zwei Raumteile ein. Die Reaktion verläuft von links nach rechts unter Volumenverminderung.

Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges wird bei einer Erhöhung des Druckes diejenige Reaktion begünstigt, die unter Volumenverminderung abläuft, also bei unserem Beispiel die Hinreaktion, die Bildung von Ammoniak. Das System Stickstoff-Wasserstoff-Ammoniak weicht dem Zwang (Druckerhöhung) aus, indem ein Stoff mit kleinerem Volumen (Ammoniak) gebildet wird.

Die Rückreaktion, der Zerfall des Ammoniaks, wird durch die Druckerhöhung gehemmt, weil diese Reaktion unter Volumenvergrößerung abläuft und damit der äußere Zwang noch vergrößert würde.

Durch Druckerhöhung wird also die Lage des chemischen Gleichgewichts nach der Seite des Ammoniaks verschoben. Um bei der Ammoniaksynthese eine hohe Ausbeute zu erhalten, muß demnach ein möglichst hoher Druck angewendet werden. In der Technik wird mit mindestens 200 at gearbeitet.

Übereinstimmend mit dem Prinzip vom kleinsten Zwang können wir sagen:

Die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion wird durch Änderung des Druckes verschoben, wenn das Volumen der Reaktionsprodukte von dem der Ausgangsstoffe verschieden ist.

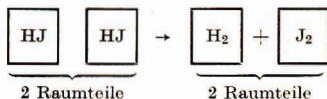
Durch Druckerhöhung wird das Gleichgewicht nach der Seite der Stoffe mit dem geringeren Volumen, durch Druckerniedrigung nach der Seite der Stoffe mit dem größeren Volumen verschoben.

Es gibt auch Reaktionen, auf die die Veränderung des Druckes keinen Einfluß hat. Jodwasserstoff HJ, ein dem Chlorwasserstoff ähnliches farbloses Gas, zerfällt beim Erwärmen nach der Gleichung



in Wasserstoff und Joddampf.

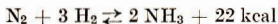
Aus zwei Raumteilen des Ausgangsstoffes (HJ) entstehen hier zwei Raumteile der Endprodukte (H_2 , J_2).



Das Gesamtvolumen bleibt also bei dieser Reaktion unverändert, und daher kann sie durch Veränderung des Druckes nicht beeinflußt werden.

1.3.2. Einfluß der Temperatur

Auch für den Einfluß der Temperatur auf die Lage eines chemischen Gleichgewichts können wir die Ammoniaksynthese als Beispiel wählen. Wir müssen hierzu zunächst die thermochemische Gleichung (vgl. Lbr. 1) niederschreiben:



Aus der Gleichung ist abzulesen, daß es sich bei der Bildung des Ammoniaks um eine exotherme Reaktion handelt, während die Spaltung des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff endotherm, d. h. unter Aufnahme von Wärmeenergie, verläuft. In Tafel 1-2 wurden einige Werte zusammengestellt, die zeigen, wie der Ammoniakanteil im Gasgemisch von der Temperatur beeinflußt wird.

Tafel 1-2

Ammoniakanteile im Gleichgewicht mit Stickstoff und Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem konstanten Druck von 200 at

Temperatur	Ammoniakanteil im Gasmisch
300 °C	63 Vol.-%
400 °C	36 Vol.-%
500 °C	18 Vol.-%
600 °C	8 Vol.-%
700 °C	4 Vol.-%

Sie erkennen, daß sich bei Temperaturerhöhung das Gleichgewicht nach der Seite des Zerfalls verschiebt, da hierbei Wärme verbraucht wird.

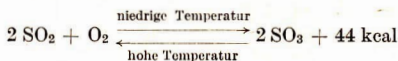
Um eine hohe Ausbeute an Ammoniak zu erhalten, muß also bei möglichst niedrigen Temperaturen gearbeitet werden. In der Technik kann man allerdings kaum unter 400 °C herabgehen, da sonst die Umsetzung zu langsam abläuft. Wir werden darauf noch zurückkommen.

Da sämtliche chemische Reaktionen mit Energieumsetzungen verbunden sind, übt die Temperatur auf alle chemischen Reaktionen einen derartigen Einfluß aus. Wir können daher allgemein sagen:

Bei Erhöhung der Temperatur wird ein chemisches Gleichgewicht nach der Seite der Stoffe verschoben, zu deren Bildung Wärmeenergie verbraucht wird. Die endotherme Reaktion wird begünstigt.

Bei Erniedrigung der Temperatur verlagert sich das Gleichgewicht nach der Seite der Stoffe, bei deren Entstehung Wärmeenergie frei wird. Die exotherme Reaktion wird begünstigt.

Wir wollen das auf eine weitere Gleichgewichtsreaktion anwenden, auf die für die Schwefelsäuregewinnung wichtige Synthese des Schwefeltrioxids SO_3 aus Schwefeldioxid und Sauerstoff, die exotherm verläuft.



Bei niedrigen Temperaturen ist das Gleichgewicht nach der Seite des Schwefeltrioxids verschoben, und damit ist die Ausbeute an Schwefeltrioxid relativ hoch. Übermäßig hohe Temperaturen verschieben das Gleichgewicht in Richtung des Zerfalls in Schwefeldioxid SO_2 und Sauerstoff O_2 und verschlechtern daher die Ausbeute an Schwefeltrioxid SO_3 .

1.3.3. Einfluß der Konzentration

Im Lehrbrief 1 haben Sie erfahren, daß die Stoffe nur in bestimmten Massenverhältnissen chemisch miteinander reagieren. Sie kennen auch den Weg, wie diese Massenverhältnisse aus einer chemischen Gleichung mit Hilfe der Atom- bzw. Molekülmassen errechnet werden können. Für die Synthese von Schwefeltrioxid ergibt sich folgendes:



Bei der großtechnischen Durchführung dieser Synthese bringt man jedoch nicht ein Gemisch von 64 Massenteilen Schwefeldioxid und 16 Massenteilen Sauerstoff in den Reaktionsofen, sondern verwendet ein Gemisch mit weit höherem Sauerstoffanteil. Man erreicht damit eine wesentlich größere Ausbeute an dem erstrebten Schwefeltrioxid. Ursache dieser Ausbeutesteigerung ist eine Verschiebung des Gleichgewichts der Reaktion nach rechts zugunsten des Endproduktes. Die gleiche Wirkung ließe sich mit einem Überschuß an Schwefeldioxid erreichen; das wäre jedoch nicht sinnvoll, da es gerade darum geht, das Schwefeldioxid, dessen Gewinnung erhebliche Kosten verursacht, wirtschaftlich auszunutzen. Der in der Luft enthaltene Sauerstoff steht dagegen in jeder Menge zur Verfügung.

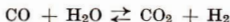
Mit Hilfe des Prinzips vom kleinsten Zwang läßt sich das wiederum leicht erklären. Die 64 Massenteile Schwefeldioxid und die 16 Massenteile Sauerstoff setzen sich nicht vollständig miteinander um. Beim Erreichen des Gleichgewichtszustandes liegen noch beträchtliche Anteile an Schwefeldioxid und Sauerstoff im Gemisch mit dem entstandenen Schwefeltrioxid vor. Ist jedoch Sauerstoff (oder auch Schwefeldioxid) im Überschuß vorhanden, so weicht das chemische System dem äußeren Zwang (Erhöhung der Konzentration eines Ausgangsstoffes) aus. Weiteres Schwefeldioxid wird zu Schwefeltrioxid umgesetzt, bis eine neue, jetzt weiter nach rechts verschobene Gleichgewichtslage erreicht ist. Die Ausbeute an Schwefeltrioxid steigt.

Diese Tatsache trifft für alle chemischen Reaktionen zu:

Die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion wird bei Erhöhung der Konzentration eines der Ausgangsstoffe auf die Seite der Endprodukte verschoben, d. h., die Ausbeute an Endprodukten steigt.

Praktisch erhöht man immer die Konzentration des billigeren Ausgangsstoffes, während man den teureren in geringerer Konzentration anwendet, um ihn möglichst vollständig umzusetzen.

Bei der technisch wichtigen *Konvertierung* des Kohlenmonoxids



wendet man einen Überschuß von Wasserdampf an, um das teure Kohlenmonoxid möglichst vollständig umzusetzen und eine hohe Ausbeute an Wasserstoff zu erhalten. An einer möglichst vollständigen Umsetzung des Kohlenmonoxids CO ist man auch deshalb interessiert, weil dieses bei der Verwendung des Wasserstoffs als Synthesegas, z. B. für die Ammoniaksynthese, sehr stören würde.

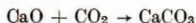
Sie haben in den vorangegangenen Abschnitten erfahren, daß Druck, Temperatur und Konzentration die Lage eines chemischen Gleichgewichts beeinflussen. Um eine Gleichgewichtslage zu erreichen, die eine möglichst hohe Ausbeute ergibt, nutzt man in der Praxis nicht nur den Einfluß einer der drei angegebenen Faktoren aus, sondern wählt die günstigste Kombination von Druck, Temperatur und Konzentrationsverhältnissen.

1.4. Störungen des Gleichgewichtszustandes

Sie müssen beachten, daß sich ein chemisches Gleichgewicht nur in einem geschlossenen System einstellt. Was das heißt, sei am Beispiel des technisch wichtigen Brennens von Kalkstein erläutert. Dabei wird Kalziumkarbonat (*Kalkstein*) CaCO_3 in Kalziumoxid (*gebrannten Kalk*) CaO und Kohlendioxid CO_2 zerlegt:



Andererseits wird Kohlendioxid, wenn wir es über Kalziumoxid leiten, von diesem gebunden, wobei Kalziumkarbonat entsteht:



Es handelt sich also um eine umkehrbare Reaktion, die wir als Gleichgewichtsreaktion niederschreiben können:



Würde es sich um ein geschlossenes System handeln, d. h., würden wir das Brennen des Kalksteins in einem geschlossenen Gefäß durchführen, so käme die Reaktion zum Stillstand, lange bevor sämtliches Kalziumkarbonat verbraucht wäre. Es würde sich ein Gleichgewichtszustand einstellen.

Ebenso wenig kommt es zu einer vollständigen Umsetzung, wenn wir in einem geschlossenen Gefäß Kohlendioxid auf Kalziumoxid einwirken lassen. Auch hier stellt sich ein den herrschenden Bedingungen entsprechender Gleichgewichtszustand ein.

Bei dem technischen Prozeß des Kalkbrennens sind wir aber daran interessiert, daß sich das Kalziumkarbonat vollständig zu Kalziumoxid umsetzt. Das ist sehr leicht zu erreichen, indem man die Reaktion nicht in einem geschlossenen, sondern in einem offenen System ablaufen läßt, d. h. in einem Schacht- oder Ringofen, aus dem die Gasphase ständig abgeführt wird. Durch einen senkrecht nach oben gerichteten Pfeil bringen wir das in der Gleichung zum Ausdruck:



Da einer der Stoffe ständig aus dem System entweicht, kann sich hier kein chemisches Gleichgewicht einstellen. Die Reaktion verläuft daher vollständig.

Auch bei solchen Reaktionen wie der Umsetzung von Zink und Salzsäure in einem offenen Gefäß



kann sich kein Gleichgewicht einstellen, da der entstehende Wasserstoff ständig aus dem System austritt. Solange das eine Endprodukt (H_2) entweicht, reagieren die Ausgangsstoffe (Zn , HCl) immer weiter miteinander, um den auf der Seite der Endprodukte eintretenden Verlust auszugleichen, bis schließlich einer der Ausgangsstoffe verbraucht ist.

Zusammenfassend können wir feststellen:

In einem heterogenen System stellt sich kein chemisches Gleichgewicht ein, wenn einer der entstehenden Stoffe ständig aus dem System austritt. Die Reaktion verläuft in diesem Falle vollständig in der Richtung, die zur Bildung dieses Stoffes führt.

1.5. Einflüsse auf die Geschwindigkeit, mit der sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt

Nachdem wir bisher von der Lage des chemischen Gleichgewichts und von den Möglichkeiten, die Lage des Gleichgewichts zu verschieben, gesprochen haben, wollen wir in diesem Abschnitt zeigen, wie die Geschwindigkeit beeinflußt werden kann, mit der sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt.

Aus Abschnitt 1.2. (Bild 1-4) wissen Sie, daß in einem Gemisch von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak bei 200 at und 400 °C im Gleichgewichtszustand 36 Vol.-% Ammoniak vorliegen. Es vergeht allerdings eine ziemlich lange Zeit, bis sich dieses Gleichgewicht eingestellt hat. Mit anderen Worten: Ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff müßte stundenlang unter einem Druck von 200 at und einer Temperatur von 400 °C gehalten werden, ehe sich diese 36 Vol.-% Ammoniak gebildet haben.

Es kann aber auf zweierlei Art erreicht werden, daß sich ein chemisches Gleichgewicht beschleunigt einstellt:

1. durch Temperaturerhöhung,
2. durch Katalysatoren.

Beschäftigen wir uns zunächst mit dem Einfluß der Temperatur. Durch Erwärmen des Reaktionsgemisches stellt sich das chemische Gleichgewicht schneller ein. Alle chemischen Reaktionen verlaufen in der Kälte langsamer als in der Wärme. Beim absoluten Nullpunkt, d. h. bei $-273,16^\circ\text{C}$, fände überhaupt keine Umsetzung mehr statt.

Wir können diesen Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Ablaufs einer chemischen Reaktion an einem einfachen Versuch beobachten:

Versuch 1-2

Wir geben die gleiche Menge Zink in drei Reagenzgläser, die
eiskühlte verdünnte Salzsäure (Glas 1),
verdünnte Salzsäure von Zimmertemperatur (Glas 2),
heiße verdünnte Salzsäure (Glas 3)

enthalten (Bild 1-6). Im Glas 1 ist die Wasserstoffentwicklung kaum wahrzunehmen, im Glas 2 dagegen ist sie deutlich zu erkennen und im Glas 3 schließlich verläuft sie ausgesprochen stürmisch.

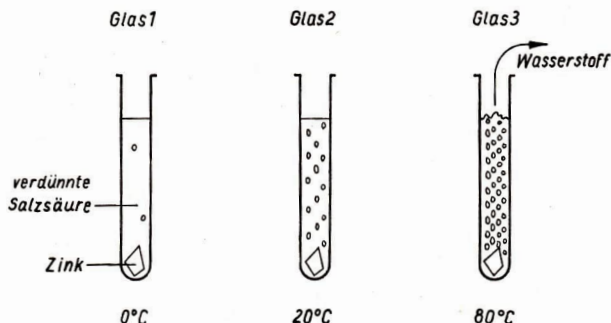


Bild 1-6. Mit zunehmender Temperatur wird die Geschwindigkeit einer Reaktion beschleunigt.

Was wir mit diesem Versuch erläutert haben, gilt für alle chemischen Reaktionen:

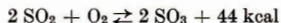
Je höher die Temperatur ist, um so heftiger verläuft eine chemische Reaktion.

Für alle Gleichgewichtsreaktionen ergibt sich daraus:

Je höher die Temperatur ist, bei der eine Gleichgewichtsreaktion abläuft, um so schneller wird der Gleichgewichtszustand erreicht.

Beachten Sie, daß die Temperatur in zweifacher Hinsicht Einfluß auf das chemische Gleichgewicht ausübt. Es wird die Lage des Gleichgewichts verschoben (Abschn. 1.3.2.), und es wird die Zeit beeinflußt, in der sich das Gleichgewicht einstellt.

Die bereits im Abschnitt 1.3.2. besprochene Oxydation des Schwefeldioxids zu Schwefeltrioxid ist ein anschauliches Beispiel für diese doppelte Auswirkung der Temperatur:

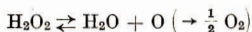


Um bei dieser Reaktion eine günstige Ausbeute an Schwefeltrioxid SO_3 zu erhalten, besteht einerseits die Forderung, mit möglichst niedrigen Temperaturen zu arbeiten, da die Hinreaktion exotherm verläuft. Andererseits stellt sich der Gleichgewichtszustand bei niedrigen Temperaturen so langsam ein, daß sich nach angemessener Zeit erst ein kleiner Teil des Schwefeldioxids SO_2 und des Sauerstoffs O_2 umgesetzt haben. Bei hohen Temperaturen stellt sich zwar das Gleichgewicht rascher ein, gleichzeitig wird aber die Gleichgewichtslage, d. h. der Schwefeltrioxidanteil im Gasgemisch, ungünstig beeinflusst. Bei der technischen Synthese des Schwefeltrioxids wird mit Temperaturen von 400 bis 600 °C gearbeitet, bei denen das Gleichgewicht noch weit auf der Seite des Schwefeltrioxids liegt (bei 400 °C 98% SO_3 , bei 600 °C 76% SO_3).

Aber selbst bei diesen verhältnismäßig hohen Temperaturen wäre die Reaktionsgeschwindigkeit für eine brauchbare technische Synthese noch zu gering, wenn man nicht gleichzeitig einen **Katalysator** (*Reaktionsbeschleuniger*) einsetzte. Die Wirkung eines Katalysators läßt sich an einem einfachen Versuch zeigen.

Versuch 1-3

Wasserstoffperoxid zerfällt bei Zimmertemperatur sehr langsam in Wasserstoff und Sauerstoff:



Es ist daher kaum möglich, in einem Reagenzglas, das einige Milliliter Wasserstoffperoxid enthält, mit Hilfe eines glimmenden Holzspanes Sauerstoff nachzuweisen. Geben wir aber eine Spatelspitze Mangan-(IV)-oxid (*Braunstein*) zu, so setzt sofort eine heftige Sauerstoffentwicklung ein.

Versuch 1-4

Nachdem die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat, wird der Braunstein abfiltriert und getrocknet. Geben wir ihn dann in ein zweites Reagenzglas mit Wasserstoffperoxid, so löst er hier erneut eine heftige Sauerstoffentwicklung aus.

Der Braunstein wurde also durch den Versuch 1-3 nicht verbraucht, sondern er beschleunigte lediglich die Reaktion und ging unverändert wieder aus ihr hervor.

Was hier an einem Beispiel gezeigt wurde, gilt im Prinzip für alle Katalysatoren. Merken Sie sich also:

Katalysatoren sind Stoffe, die die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen und dadurch bewirken, daß sich das Gleichgewicht beschleunigt einstellt.

Katalysatoren gehen aus der Reaktion unverändert wieder hervor.

Katalysatoren haben also keinen Einfluß auf die Lage eines chemischen Gleichgewichts; ihre Anwesenheit führt lediglich dazu, daß die Gleichgewichtslage schneller erreicht wird.

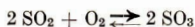
Eine bemerkenswerte Erscheinung ist, daß ein Stoff, der eine bestimmte Reaktion katalysiert, bei den meisten anderen Reaktionen wirkungslos ist. Mit anderen Worten: Wie ein Schlüssel nur zu einem bestimmten Schloß (oder zu wenigen Schlössern) paßt, so wirkt ein Katalysator nur auf bestimmte Reaktionen ein. Die Wirkungsweise der verschiedenen Katalysatoren erwies sich, soweit sie bisher aufgeklärt werden konnte, als sehr kompliziert. Wir können auf diese Frage nicht näher eingehen.

Bei den technisch verwendeten Katalysatoren handelt es sich meist um Stoffe, die auf Grund von vielen praktischen Versuchen ausgewählt wurden. Sehr oft sind solche Katalysatoren Gemenge verschiedener Stoffe (sog. Mischkatalysatoren). In der Erforschung der katalytischen Vorgänge wurden aber vor allem im letzten Jahrzehnt so bedeutende Fortschritte erzielt, daß heute von einer Theorie der Katalyse gesprochen werden kann.

Katalysatoren spielen in der chemischen Technik eine sehr große Rolle, weil mit ihrer Hilfe Reaktionen bei relativ niedrigen Temperaturen mit ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt werden können. Ohne Katalysator würden viele technische Reaktionen Temperaturen verlangen, bei denen die Apparaturen oder die an der Reaktion beteiligten Stoffe Schaden erlitten. Besondere Bedeutung besitzen Katalysatoren für die exothermen Reaktionen, bei denen eine Temperaturerhöhung eine ungünstige Gleichgewichtsverschiebung (in Richtung der Ausgangsstoffe) bewirkt, z. B. für die bereits erwähnte Synthese von Schwefeltrioxid SO_3 aus Schwefeldioxid SO_2 und Sauerstoff O_2 . Hier kann durch Katalysatoren erreicht werden, daß die Reaktion schon bei einer Temperatur, die eine einigermaßen günstige Gleichgewichtslage zeigt, mit hinreichender Geschwindigkeit abläuft.

Im Bild 1-7 wird am Beispiel der Schwefeltrioxidsynthese der Einfluß veranschaulicht, den Temperatur und Katalysator auf die Zeit ausüben, in der sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt. *Verfolgen Sie die nachstehenden Überlegungen Schritt für Schritt anhand dieses Diagramms!*

Bei 400 °C liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite der Schwefeltrioxidbildung:



Bei dieser Temperatur stellt sich aber das Gleichgewicht so langsam ein, daß bis zum Zeitpunkt t_G eine für die technische Nutzung des Verfahrens viel zu lange Zeit vergehen würde. Durch Temperaturerhöhung auf 600 °C kann zwar erreicht werden, daß sich das Gleichgewicht wesentlich rascher (schon zum Zeitpunkt t'_G) einstellt, dabei wird aber

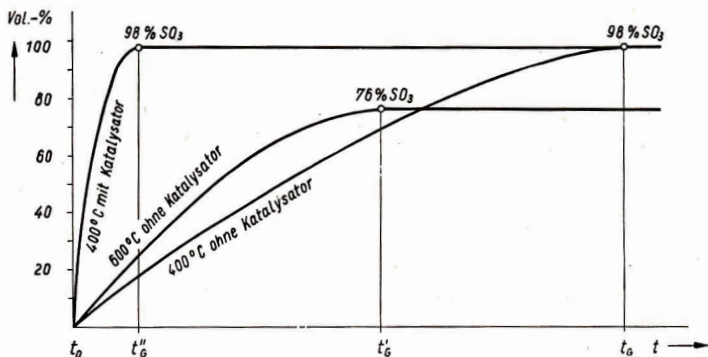


Bild 1-7. Einfluß von Temperatur und Katalysator auf die Lage des Gleichgewichts $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$ und auf die Geschwindigkeit, mit der sich dieses Gleichgewicht einstellt.

die Lage des Gleichgewichts erheblich in Richtung der Ausgangsstoffe verschoben, wodurch die Ausbeute an Schwefeltrioxid beträchtlich sinkt. Außerdem ist auch bei 600 °C die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung für eine wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens noch zu gering.

Durch Einsatz eines Katalysators (heute meist Vanadiumpentoxid V_2O_5) wird die Geschwindigkeit der Reaktion so stark beschleunigt, daß man schon bei der für die Ausbeute günstigen Temperatur von 400 °C arbeiten kann. Der Gleichgewichtszustand ist dann zum Zeitpunkt t''_G erreicht, während er ohne Katalysator bei dieser Temperatur erst zum Zeitpunkt t_G erreicht würde.

Durch Einsatz eines Katalysators kann also bewirkt werden, daß eine chemische Reaktion schon bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur genügend schnell abläuft.

Das ist für exotherme Reaktionen wichtig, da sie bei niedrigen Temperaturen eine wirtschaftlich günstige Gleichgewichtslage zeigen.

Den Einfluß eines Katalysators auf die für eine Reaktion erforderliche Mindesttemperatur können wir gleichfalls im Versuch zeigen.

Versuch 1-5

Es ist nicht möglich, mit Hilfe einer Streichholzflamme ein Stück Würfelzucker in Brand zu setzen. Bringen wir jedoch eine Spur Zigarettenasche an den Zucker, so läßt er sich ohne weiteres mit der Streichholzflamme entzünden. Die in der Zigarettenasche enthaltenen Metall-

oxide wirken als Katalysatoren. Ohne Katalysator ist die Temperatur der Streichholzflamme zu niedrig, um die Verbrennungsreaktion mit nennenswerter Geschwindigkeit ablaufen zu lassen. Bei Anwesenheit des Katalysators genügt diese Temperatur, um Zucker zu entzünden. Durch die bei seiner Verbrennung (Oxydation) entstehende Wärme wird die erforderliche Temperatur auch dann aufrechterhalten, wenn das Streichholz verbraucht ist, d. h., der Zucker brennt allein weiter.

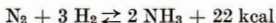
Es ist interessant zu wissen, daß auch im lebenden Organismus Katalysatoren eine bedeutende Rolle spielen. Sie werden als *Fermente* oder *Enzyme* bezeichnet. Die Oxydation des mit der Nahrung aufgenommenen Zuckers zu Kohlendioxid und Wasser erfolgt unter der katalytischen Wirkung solcher Fermente im menschlichen Organismus bereits bei der Temperatur von $+37^{\circ}\text{C}$.

1.6. Das Zusammenwirken der verschiedenen Faktoren in der Technik

Am Beispiel der Ammoniaksynthese (Haber-Bosch-Verfahren) wollen wir nun noch zeigen, wie die verschiedenen Faktoren zusammenwirken, die ein Gleichgewicht in seiner Lage oder in der Geschwindigkeit, mit der es sich einstellt, beeinflussen.

Bild 1-8 zeigt, wie der Anteil des (im Gleichgewicht mit Stickstoff und Wasserstoff vorliegenden) Ammoniaks von Druck und Temperatur abhängt. Eine derartige graphische Darstellung wird als Nomogramm bezeichnet. Sie können daraus ablesen, daß z. B. bei 200 at und 500°C etwa 18 Vol.-% und bei 300 at und 450°C etwa 36 Vol.-% Ammoniak im Gasegemisch vorliegen. Ganz allgemein geht aus Bild 1-8 hervor, daß der Ammoniakanteil mit zunehmendem Druck und mit abnehmender Temperatur steigt. *Vergegenwärtigen Sie sich das anhand des Bildes 1-8!*

Wie müssen nun die Bedingungen gewählt werden, damit die Reaktion



so verläuft, daß eine möglichst hohe Ausbeute an Ammoniak erreicht wird?

1. Die Lage des chemischen Gleichgewichts muß möglichst weit nach rechts, d. h. zugunsten der Bildung von Ammoniak, verschoben werden.

- a) Aus Abschnitt 1.3.1. wissen Sie, daß steigender Druck das Gleichgewicht dieser Reaktion zugunsten der Ammoniakbildung verschiebt, da das Volumen der Ausgangsstoffe (H_2 , N_2) größer ist als das des entstehenden Ammoniaks.

Der Druckerhöhung sind allerdings bei der technischen Durchführung der Synthese dadurch Grenzen gesetzt, daß dabei nicht

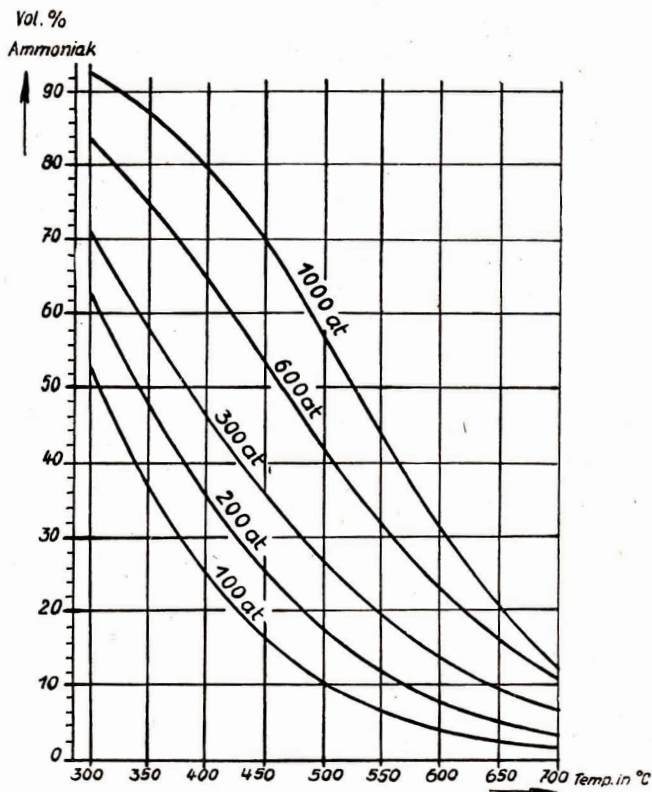


Bild 1-8. Abhängigkeit des im Gleichgewichtszustand vorliegenden Ammoniakanteils von Druck und Temperatur

nur die Anforderungen an die Druckbeständigkeit der Apparaturen, sondern auch die Ansprüche an die chemische Widerstandsfähigkeit der verwendeten Werkstoffe (hochlegierte Stähle) sehr rasch wuchsen. Da außerdem der Ammoniakanteil — wie aus dem Bild 1-8 abgelesen werden kann — keineswegs propor-

tional dem Druck steigt (z. B. bei 100 at 10 Vol.-% NH_3 , bei 600 at 42 Vol.-% NH_3 , jeweils auf 500 °C bezogen), wird das Verfahren bei sehr hohen Drücken wieder unwirtschaftlich.

- b) Im Abschnitt 1.3.2. wurde mitgeteilt, daß bei niedriger Temperatur das Gleichgewicht auf seiten des Ammoniaks liegt, da bei der Bildung von Ammoniak Wärme frei wird. Höhere Temperaturen begünstigen den Zerfall des Ammoniaks.

Die Temperatur kann aber nicht beliebig tief gehalten werden, da die Reaktion bei niedrigen Temperaturen — wie wir unter Punkt 2 näher betrachten werden — zu langsam abläuft.

2. Das chemische Gleichgewicht muß sich möglichst rasch einstellen.

- a) Aus Abschnitt 1.5. wissen Sie, daß sich ein chemisches Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung beschleunigt einstellt. Dem steht aber bei der Ammoniaksynthese — wie Sie unter Punkt 1b erfahren haben — eine Verschlechterung der Gleichgewichtslage entgegen.
- b) Aber auch durch Katalysatoren kann — wie Sie aus Abschnitt 1.5. wissen — erreicht werden, daß sich ein chemisches Gleichgewicht beschleunigt einstellt. Im Bild 1-9 wurde graphisch dargestellt, wie ein Katalysator die Geschwindigkeit beeinflusst, mit der sich das Ammoniakgleichgewicht einstellt. Durch den Einsatz eines Katalysators wird der Gleichgewichtszustand nicht erst zum Zeitpunkt t_G , sondern bereits zum Zeitpunkt t'_G erreicht. Mit etwa 500 °C wurde eine Temperatur gefunden, bei der sich mit Hilfe des Katalysators das Gleichgewicht noch hin-

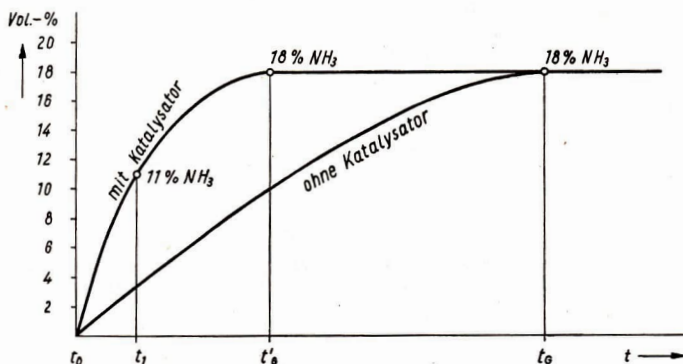


Bild 1-9. Bedeutung des Katalysators für die Ammoniaksynthese.

reichend rasch einstellt, ohne daß die Lage des Gleichgewichts schon allzusehr nach der Seite der Ausgangsstoffe (H_2 , N_2) verschoben wird.

- c) Wie aus Bild 1-8 hervorgeht, liegen bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 200 at allerdings nur 18% Ammoniak im Gleichgewicht vor. Daher ist es notwendig, das Verfahren in einem Kreisprozeß durchzuführen. Das Ammoniak, dessen Kondensationspunkt (= Siedepunkt) mit $-33,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ wesentlich höher liegt als der von Wasserstoff und Stickstoff, wird durch Tiefkühlung aus dem Reaktionsgemisch entfernt, und das Restgas (N_2 , H_2) wird immer wieder dem Syntheseeofen zugeführt (vgl. Bild 1-10).

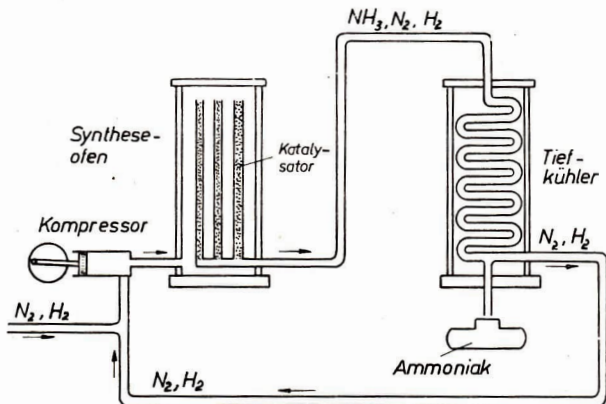


Bild 1-10. Kreisprozeß bei der Ammoniaksynthese

- d) Im Bild 1-9 können Sie aus dem Verlauf der Kurve zwischen t_0 und t'_G entnehmen, daß die Bildung des Ammoniaks zunächst rasch und dann immer langsamer erfolgt, bis schließlich der Gleichgewichtszustand erreicht ist. *Vergleichen Sie hierzu auch den Verlauf der Kurve des Ammoniakanteils im Bild 1-4!* Um die Ammoniaksynthese möglichst wirtschaftlich zu gestalten, wird bei ihrer Durchführung nicht abgewartet, bis der Gleichgewichtszustand (t'_G) erreicht ist, sondern die Reaktion wird schon bei t_1 unterbrochen. Bei 200 at und $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ enthält das Gasgemisch zu diesem Zeitpunkt (t_1) etwa 11% Ammoniak.

Dieser Zustand ist bereits nach etwa $\frac{1}{2}$ Minute erreicht. Bis sich der Gleichgewichtszustand (18% NH_3) eingestellt hat,

würde ein Vielfaches dieser Zeit vergehen. Wenn man sich mit der Gewinnung von 11% Ammoniak pro Durchgang durch den Synthesofen begnügt, so kann man die Durchgangsgeschwindigkeit des Synthesegases auf ein Vielfaches erhöhen. Die Tagesleistung einer Syntheseanlage liegt dabei viel höher, als wenn man bei wesentlich geringerer Durchgangsgeschwindigkeit pro Durchgang 18% Ammoniak gewinnen würde.

Wir haben an diesem einen Beispiel, das selbstverständlich die Zusammenhänge bei weitem nicht in ihrer vollen Kompliziertheit erfassen konnte, zu zeigen versucht, wie bei der Lösung technischer Probleme alle Bedingungen in ihrer gegenseitigen Bezogenheit beachtet werden müssen.

C. Schwerpunkte für die Zusammenfassung

1. Das Wesen des chemischen Gleichgewichts.
2. Der Einfluß von Temperatur, Druck und Konzentration auf die Gleichgewichtslage.
3. Einfluß von Katalysatoren und erhöhter Temperatur auf die Zeit, in der sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt.

D. Zusammenfassung

Alle homogenen Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, d. h., die Ausgangsstoffe werden nicht vollständig zu den Reaktionsprodukten umgesetzt, sondern die Reaktion kommt zum Stillstand, sobald sich ein Gleichgewicht, d. h. ein bestimmtes Verhältnis zwischen Ausgangsstoffen und Endprodukten, eingestellt hat. Im Gleichgewichtszustand laufen Hin- und Rückreaktion zwar weiterhin ab, sie halten sich aber genau die Waage, so daß nach außen kein Reaktionsablauf mehr festzustellen ist (dynamisches Gleichgewicht).

Die Lage des Gleichgewichts, d. h. das Verhältnis, in dem die Stoffe im Gleichgewichtszustand vorliegen, hängt von den äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) und den Konzentrationen der Ausgangsstoffe ab. Jedes chemische Gleichgewicht verändert bei Änderung dieser Bedingungen seine Lage entsprechend dem Prinzip des kleinsten Zwanges. So verschiebt sich das Gleichgewicht bei Druck- bzw. Temperaturerhöhung auf die Seite der Stoffe mit kleinerem Volumen bzw. auf die Seite des Wärmeverbrauchs. Bei Erhöhung der Konzentration eines beteiligten Stoffes wird diejenige Reaktion begünstigt, bei der dieser Stoff verbraucht wird.

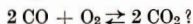
Die Geschwindigkeit, mit der sich ein Gleichgewicht einstellt, steigt mit zunehmender Temperatur. Eine solche beschleunigende Wirkung besitzen auch die Katalysatoren. Während jedoch die Temperatur zugleich einen — häufig unerwünschten — Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts ausübt, ist dies bei Katalysatoren nicht der Fall.

E. Übungen und Kontrollfragen

- 1-1. Welchen Einfluß hat eine erhöhte Temperatur auf eine endotherme Reaktion, z. B.



- 1-2. Welchen Einfluß hat erhöhter Druck auf eine Reaktion, die unter Volumenverminderung verläuft, z. B.



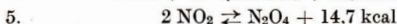
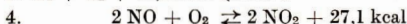
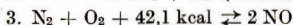
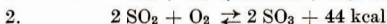
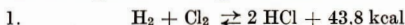
- 1-3. Wodurch ist bei der Synthese von Ammoniak eine hohe Ausbeute zu erzielen ?

- 1-4. Erläutern Sie

a) den Einfluß des Drucks,

b) den Einfluß der Temperatur

auf die folgenden Gleichgewichtsreaktionen:



- 1-5. Flüchtige Säuren werden aus ihren Salzen beim Erwärmen mit nichtflüchtigen Säuren ausgetrieben. Erklären Sie diese Tatsache am Beispiel der folgenden Reaktion:



- 1-6. Erklären Sie, warum sich bei der Umsetzung von

a) Natronlauge mit Ammoniumsalzen und

b) Salzsäure mit Sulfiten

kein chemisches Gleichgewicht einstellt! Geben Sie je ein Beispiel mit Gleichung an!

2. Dissoziationsgleichgewicht des Wassers

A. Einführung und Wiederholung

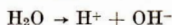
Viele chemische Reaktionen — insbesondere der anorganischen Chemie — laufen in wäßrigen Lösungen ab. Dabei spielt die Tatsache, daß auch das Wasser der elektrolitischen Dissoziation unterliegt, eine wichtige Rolle. Wir müssen uns in diesem Kapitel mit einigen Zusammenhängen und Erscheinungen beschäftigen, die sich aus der elektrolitischen Dissoziation des Wassers ergeben.

Sie werden dabei erfahren, daß auch der Neutralisation ein chemisches Gleichgewicht zugrunde liegt, und müssen daher in der Lage sein, die Neutralisation vom Standpunkt der Ionentheorie zu erläutern (vgl. Lbr. 1). Weiterhin müssen Sie wissen, welcher Unterschied zwischen einer starken und einer schwachen Säure (bzw. Base) besteht. Die wichtigsten Säuren und Basen müssen Sie nach ihrer Stärke einordnen können (vgl. Lbr. 1).

B. Stoffvermittlung

2.1. Elektrolytische Dissoziation des Wassers

Im Lehrbrief 1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß auch destilliertes Wasser eine äußerst geringe, aber mit empfindlichen Meßgeräten noch deutlich feststellbare elektrische Leitfähigkeit besitzt. Selbst chemisch reines Wasser, das praktisch keinerlei gelöste Substanzen enthält (sogenanntes Leitfähigkeitswasser), leitet den elektrischen Strom. Das kann nur darauf zurückzuführen sein, daß die Moleküle des Wassers, deren Atombindungen — wie Sie im Lehrbrief 1 erfuhren — polarisiert sind, zum Teil in Ionen zerfallen, und zwar in Wasserstoffionen H^+ und Hydroxidionen OH^- :



Sie werden sofort erkennen, daß es sich hier um die Umkehrung der für jede Neutralisation gültigen Ionenreaktion



handelt, die Sie bereits im Lehrbrief 1 kennengelernt haben. Beide Reaktionen lassen sich zu einer Gleichgewichtsreaktion zusammenfassen



die als Dissoziationsgleichgewicht des Wassers bezeichnet wird. Wie der starke Pfeil ausdrückt, liegt das Gleichgewicht weit auf der linken Seite, also auf der Seite der undissoziierten Moleküle.

In einem Liter Wasser sind (bei 22 °C) nur 10^{-7} Mol Wasser in Wasserstoffionen und Hydroxidionen dissoziiert. In einem Liter Wasser sind also (bei 22 °C) nur 10^{-7} Mol Wasserstoffionen H^+ und 10^{-7} Mol Hydroxidionen OH^- enthalten¹.

¹ Mol kennen Sie als Abkürzung von Grammolekül (vgl. Lbr. 1). Daneben ist Ihnen auch der Begriff Grammatom geläufig. In Analogie dazu wird die der Formelmasse zahlenmäßig gleiche Grammange eines Ions als Grammion bezeichnet. Unter Formelmasse verstehen wir die Summe der Atommassen der in der Bruttoformel des Ions enthaltenen Atome. Ein Grammion Wasserstoffionen H^+ ist also 1 g, ein Grammion Hydroxidionen OH^- (16 g + 1 g =) 17 g. Da Ionen und Moleküle in Be-

Der Wert von 10^{-7} Mol/Liter wurde durch Leitfähigkeitsmessungen experimentell ermittelt.

Wir wollen versuchen, Ihnen eine Vorstellung davon zu geben, wie außerordentlich gering dieser Anteil ist. Dazu müssen wir zunächst ermitteln, wieviel Mole Wasser in einem Liter Wasser enthalten sind. Da die Masse eines Liters Wasser bei 22°C 998 g und die Masse eines Mols Wasser 18 g beträgt, sind in einem Liter (998 g : 18 g =) ca. 55,4 Mole Wasser enthalten. Von dieser Menge sind nach obigen Angaben nur 10^{-7} Mol (0,000 000 1 Mol = 1 Zehnmillionstel Mol) dissoziiert. Von 55,4 Millionen Wassermolekülen ist also nur eins in Ionen zerfallen (= $55,4 \cdot 10^7$).

Wenn in einem Liter Wasser 10^{-7} Mol Wassermoleküle dissoziiert sind, so ist in 10^7 Litern Wasser ein Mol Wassermoleküle dissoziiert. In ungefähr 10 000 t Wasser (= 10 Millionen Liter) ist also die verschwindend geringe Menge von 18 g Wasser dissoziiert.

Mit Hilfe der Avogadroschen Zahl können wir andererseits errechnen, daß in einem Liter Wasser ($6 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-7} = 6 \cdot 10^{16} =$) 60 000 Billionen Wassermoleküle dissoziiert sind. Das sind im Kubikmillimeter immer noch 60 Milliarden dissoziierte Wassermoleküle. Der Wert 10^{-7} Mol/Liter darf Sie also nicht zu der Vorstellung verleiten, daß es sich hier um sehr wenige Moleküle handelt. Lediglich der Anteil der dissoziierten Moleküle an der Gesamtzahl der Moleküle ist sehr gering.

2.2. Ionenprodukt des Wassers

Nach dem Massenwirkungsgesetz, einem wichtigen Grundgesetz der Chemie, das Sie hier nur in einer seiner Anwendungen kennenlernen, besteht in wäßrigen Lösungen zwischen der Konzentration der Wasserstoffionen und der Konzentration der Hydroxidionen ein einfacher Zusammenhang, der sich (für konstante Temperatur) durch die Gleichung

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \text{konstant} \quad (2-2)$$

wiedergeben läßt. Dabei bedeuten:

$[\text{H}^+]$ = Konzentration der Wasserstoffionen

$[\text{OH}^-]$ = Konzentration der Hydroxidionen.

Nach Gleichung (2-2) sind die Konzentration der Wasserstoffionen $[\text{H}^+]$ und die Konzentration der Hydroxidionen $[\text{OH}^-]$ einander umgekehrt proportional.

rechnungen häufig nebeneinander auftreten, würde eine strenge Unterscheidung von Grammion und Mol solche Berechnungen erheblich komplizieren. Es ist daher üblich, den Begriff Mol zugleich als Oberbegriff für Grammatom und Grammion zu verwenden. Wir sprechen daher hier und in den folgenden Abschnitten auch dort von Mol, wo strenggenommen von Grammion gesprochen werden müßte. Es handelt sich dabei um eine in der Fachliteratur verbreitete Vereinfachung.

Setzen wir in die Gleichung (2-2) die für das Wasser genannten Werte für $[H^+]$ und $[OH^-]$ ein, so erhalten wir:

$$10^{-7} \text{ Mol/Liter} \cdot 10^{-7} \text{ Mol/Liter} = 10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{Liter}^2 \quad (2-3)$$

Dieser Wert $10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{Liter}^2$ wird als **Ionenprodukt des Wassers** bezeichnet. Er gilt genau für 22°C , kann aber allgemein für Zimmertemperaturen angewandt werden. Setzen wir ihn in Gleichung (2-2) ein, so erhalten wir:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{Liter}^2 \quad (2-4)$$

Das Ionenprodukt des Wassers gilt für alle wäßrigen Lösungen, also auch für die Lösungen von Säuren, Basen und Salzen. Sie werden sich fragen, wie das möglich ist.

In destilliertem Wasser betragen $[H^+]$ und $[OH^-]$ gleichermaßen $10^{-7} \text{ Mol/Liter}$. Leiten wir nun in destilliertes Wasser Chlorwasserstoff ein, so bildet sich Salzsäure. Dadurch wird selbstverständlich die Konzentration der Wasserstoffionen $[H^+]$ erhöht. Da das Ionenprodukt des Wassers aber auf jeden Fall den Wert $10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{Liter}^2$ behält, muß gleichzeitig die Konzentration der Hydroxidionen $[OH^-]$ abnehmen. Steigt die Konzentration der Wasserstoffionen $[H^+]$ auf $10^{-3} \text{ Mol/Liter}$, so muß nach Gleichung (2-4) die Konzentration der Hydroxidionen $[OH^-]$ auf $10^{-11} \text{ Mol/Liter}$ sinken:

$$10^{-3} \text{ Mol/Liter} \cdot 10^{-11} \text{ Mol/Liter} = 10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{Liter}^2$$

Diese Abnahme der Konzentration der Hydroxidionen kommt dadurch zustande, daß der größte Teil der Hydroxidionen mit den im Überschuß vorhandenen Wasserstoffionen zu undissoziierten Wassermolekülen zusammentritt.

Bringen wir dagegen Natriumhydroxid in destilliertes Wasser, so muß jetzt der Anteil der Hydroxidionen größer werden. Nehmen wir an, daß dabei die Konzentration der Hydroxidionen $[OH^-]$ auf $10^{-2} \text{ Mol/Liter}$ ansteigt, so muß nach Gleichung (2-4) die Konzentration der Wasserstoffionen $[H^+]$ auf $10^{-12} \text{ Mol/Liter}$ sinken:

$$10^{-12} \text{ Mol/Liter} \cdot 10^{-2} \text{ Mol/Liter} = 10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{Liter}^2$$

Wir kommen hier also zu der erstaunlichen Feststellung, daß jede Säure neben viel Wasserstoffionen auch eine geringe Menge an Hydroxidionen und jede Lauge neben viel Hydroxidionen auch eine geringe Menge an Wasserstoffionen enthält.

2.3. Verhältnis von Wasserstoffionen- und Hydroxidionenkonzentration bei der Neutralisation

Auch bei der Neutralisation setzen sich die Wasserstoffionen und die Hydroxidionen nicht vollständig zu Wassermolekülen um, sondern es stellt sich der von der Gleichung (2-1) wiedergegebene Gleichgewichtszustand ein, bei dem nur ein geringer Anteil an Wasserstoffionen und Hydroxidionen vorhanden ist.

Versuch 2-1

Wir gießen in einen Erlenmeyerkolben 10 ml einer 0,1-molaren Salzsäure und füllen in eine Bürette 0,1-molare Natronlauge (Bild 2-1). Der Salzsäure fügen wir einige Tropfen einer Lösung von Bromthymolblau zu. (Bromthymolblau ist ein Indikator, der in saurer Lösung gelb und in basischer Lösung blau aussieht).

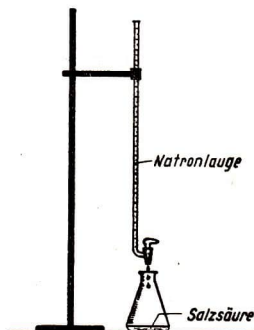


Bild 2-1
Neutralisation von Salzsäure
mit Natronlauge

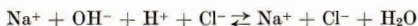
Die Salzsäure als sehr starke Säure ist bei dieser geringen Konzentration fast vollständig dissoziiert. Wir können daher eine Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ von $0,1 \text{ Mol/Liter} = 10^{-1} \text{ Mol/Liter}$ annehmen. Daraus errechnet sich nach Gleichung (2-4) eine Hydroxidionenkonzentration $[OH^-]$ von $10^{-13} \text{ Mol/Liter}$.

Da das Natriumhydroxid eine sehr starke Base ist, ist auch die Natronlauge bei dieser geringen Konzentration fast vollständig dissoziiert. Wir können für sie daher eine Hydroxidionenkonzentration $[OH^-]$ von $0,1 \text{ Mol Liter} = 10^{-1} \text{ Mol/Liter}$ annehmen, der nach Gleichung (2-4) eine Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ von $10^{-13} \text{ Mol/Liter}$ gegenübersteht.

Lassen wir zu der Salzsäure zunächst rasch, dann immer langsamer und schließlich nur noch tropfenweise Natronlauge zufließen, so errei-

chen wir schließlich einen Punkt, an dem das Bromthymolblau eine grüne Farbe annimmt (Mischfarbe aus gelb und blau!). Damit ist der Neutralisationspunkt erreicht. Die Lösung im Erlenmeyerkolben reagiert jetzt nicht mehr sauer, sondern neutral.

Da eine 0,1-molare Natronlauge einer 0,1-molaren Salzsäure äquivalent ist, müssen zur Neutralisation der 10 ml Salzsäure genau 10 ml Natronlauge verbraucht worden sein. Nach der Gleichung



ist dann eine wäßrige Natriumchloridlösung entstanden, deren Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+]$ und Hydroxidionenkonzentration $[\text{OH}^-]$ je 10^{-7} Mol/Liter beträgt.

Da im Erlenmeyerkolben ursprünglich eine Säure mit der Wasserstoffionenkonzentration 10^{-1} Mol/Liter enthalten war, müssen während des Versuchs folgende Wasserstoffionen- und Hydroxidionenkonzentrationen durchlaufen worden sein:

$$[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ Mol/Liter};$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ Mol/Liter};$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ Mol/Liter};$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ Mol/Liter};$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ Mol/Liter};$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-6} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-8} \text{ Mol/Liter};$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ Mol/Liter}.$$

Betrachten Sie diese Gegenüberstellung der jeweils zusammengehörenden Wasserstoffionen- und Hydroxidionenkonzentrationen genau!

Sie erkennen, daß die Konzentration der Hydroxidionen $[\text{OH}^-]$ infolge der Zugabe von Natronlauge immer mehr zugenommen hat, so daß die Konzentration der Wasserstoffionen $[\text{H}^+]$ entsprechend der Gleichung (2-4) immer mehr abnehmen mußte.

Geben wir zu der neutralisierten Lösung im Erlenmeyerkolben einen weiteren Tropfen Natronlauge zu, so schlägt die Farbe des Indikators nach blau um. Die Lösung reagiert jetzt basisch, d. h., die Konzentration der Hydroxidionen ist nun größer als die Konzentration der Wasserstoffionen. Sie sehen an diesem Versuch, daß zwischen der sauren und der basischen Reaktion einer Lösung ein Übergang besteht. Wie die graphische Darstellung dieses Neutralisationsvorganges im Bild 2-2 zeigt, erfolgt bei Zugabe von Natronlauge zu Salzsäure der Übergang aus dem sauren in den basischen Bereich sprunghaft. Eine quantitative Veränderung (Veränderung der Konzentration) führt an einem bestimmten Punkt (am Neutralisationspunkt) zu einer neuen Qualität (basische Reaktion). (Vgl. Lehrmaterial Marxismus-Leninismus, Thema: Der dialektische und historische Materialismus).

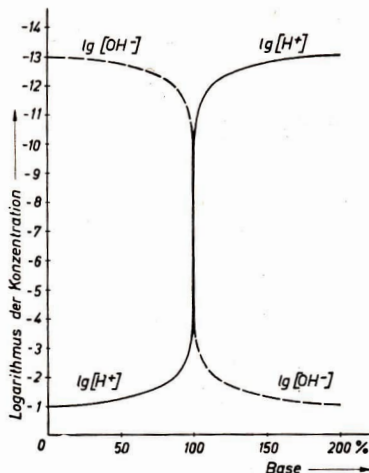


Bild 2-2
Verlauf der Neutralisation
einer starken Säure mit
einer starken Base

Geben wir weiterhin Natronlauge zu, so steigt die Konzentration der Hydroxidionen $[\text{OH}^-]$ weiter an (vgl. Bild 2-2), so daß in Fortsetzung der auf Seite 33 abgedruckten Reihe folgende Wasserstoff- und Hydroxidionenkonzentrationen durchlaufen werden:

$$[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ Mol/Liter};$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ Mol/Liter};$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ Mol/Liter};$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-11} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ Mol/Liter};$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-12} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ Mol/Liter};$$

und schließlich werden fast die Werte

$$[\text{H}^+] = 10^{-13} \text{ Mol/Liter}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ Mol/Liter}$$

erreicht, die für die 0,1-molare Natronlauge selbst gelten.

Überzeugen Sie sich davon, daß das Produkt der Ionenkonzentrationen nach Gleichung (2-4) in der vorstehenden Reihe stets $10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{Liter}^2$ beträgt!

Daraus ergibt sich:

Mit der Konzentration der einen Art von Ionen ist stets auch die Konzentration der anderen Art von Ionen festgelegt. Man hat sich daher entschlossen, sowohl den sauren als auch den basischen Charakter einer Lösung durch die Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+]$ anzugeben.

Dabei gilt allgemein:

In sauren Lösungen ist die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ größer als 10^{-7} Mol/Liter.

In neutralen Lösungen ist die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ gleich 10^{-7} Mol/Liter.

In basischen Lösungen ist die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ kleiner als 10^{-7} Mol/Liter.

Beachten Sie dabei, daß der Wert dieser Zehnerpotenzen um so größer ist, je kleiner der absolute Wert der negativen Exponenten ist:

$$10^{-1} > 10^{-7} > 10^{-13}$$

2.4. pH-Wert

Da die Angabe der Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ in Zehnerpotenzen unpraktisch ist, werden heute nur noch die Exponenten angegeben, wobei man gleichzeitig die negativen Vorzeichen und die Maßeinheit Mol/Liter wegläßt. Wir erhalten auf diese Weise den sogenannten **pH-Wert**¹.

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$:

$$\text{pH} = -\lg [H^+]$$

 (2-5)

Die Umrechnung der Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ in den pH-Wert lernen Sie an folgenden Beispielen kennen:

Für Wasser gilt:

$$\begin{aligned} [H^+] &= 10^{-7} \text{ Mol/Liter} \\ \text{pH} &= -\lg 10^{-7} \text{ Mol/Liter} \\ \text{pH} &= 7 \end{aligned}$$

Für eine Säure mit $[H^+] = 10^{-3}$ Mol/Liter gilt:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg 10^{-3} \text{ Mol/Liter} \\ \text{pH} &= 3 \end{aligned}$$

Für eine Lauge mit $[OH^-] = 10^{-4}$ Mol/Liter gilt:

$$\begin{aligned} [H^+] &= 10^{-10} \text{ Mol/Liter} \\ \text{pH} &= -\lg 10^{-10} \text{ Mol/Liter} \\ \text{pH} &= 10 \end{aligned}$$

¹ Sprich: pe-ha-Wert. Der pH-Wert wird aus dem lateinischen „pondus hydrogenii“ (Masse des Wasserstoffs), von anderer Seite auch aus dem lateinischen „potentia hydrogenii“ (Wirksamkeit des Wasserstoffs), abgeleitet. Ursprünglich wurde das H als Index zu p geschrieben, also p_H . An Stelle dieser drucktechnisch etwas schwierigen Schreibweise setzt sich immer mehr die einfachere Schreibweise pH durch.

Für die Umrechnung des pH-Wertes in die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ müssen wir die Gleichung (2-5) umwandeln:

$$pH = -\lg [H^+]$$

$$\lg [H^+] = -pH$$

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (2-6)$$

Die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ einer Lösung, für die der pH-Wert 11 ermittelt wurde, beträgt demnach 10^{-11} Mol/Liter. Die Lösung ist also basisch.

Die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ einer Lösung, für die der pH-Wert 4 ermittelt wurde, beträgt demnach 10^{-4} Mol/Liter. Die Lösung ist also sauer.

In der Tafel 2-1 und im Bild 2-3 sind die Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxidionen, dem pH-Wert und der sauren, neutralen oder basischen Reaktion der Lösung nochmals übersichtlich zusammengestellt.

Merken Sie sich:

Lösungen mit einem pH-Wert kleiner als 7 reagieren sauer.

Lösungen mit dem pH-Wert 7 reagieren neutral.

Lösungen mit einem pH-Wert größer als 7 reagieren basisch.

Tafel 2-1

pH-Wert-Skala

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$[H^+]$	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$[OH^-]$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0
	sauer						neutral		basisch						

Die Salzsäure, die wir im Versuch 2-1 verwendeten, hatte den pH-Wert 1, die Natronlauge den pH-Wert 13. *Rechnen Sie das nach!*

Dabei handelt es sich schon um eine Säure und um eine Lauge von sehr geringer Konzentration (0,1-molar). Vom pH-Wert 1 bis zum pH-Wert 7 nimmt der saure Charakter weiterhin ab. Ebenso wird vom pH-Wert 13 bis zum pH-Wert 7 der basische Charakter immer geringer. In der Nähe des Neutralisationspunktes liegt eine Säure bzw. eine Lauge von äußerst geringer Konzentration vor.

Der pH-Wert ist also ein Maß für den schwach sauren oder schwach basischen Charakter von wäßrigen Lösungen.

Schon für 1-molare Säuren ($\cong$ pH-Wert 0) und 1-molare Laugen ($\cong$ pH-Wert 14) eignet sich der pH-Wert nicht mehr als Konzentrationsangabe, da diese Säuren bzw. Basen nicht mehr als praktisch vollständig dissoziiert aufgefaßt werden können, so daß statt mit der tatsächlichen mit der wirksamen Konzentration gerechnet werden müßte. Die Konzentration dieser Säuren bzw. Laugen wird daher entweder nach dem Prozentgehalt oder nach der Molarität bzw. nach der Normalität angegeben (vgl. Lbr. 1).

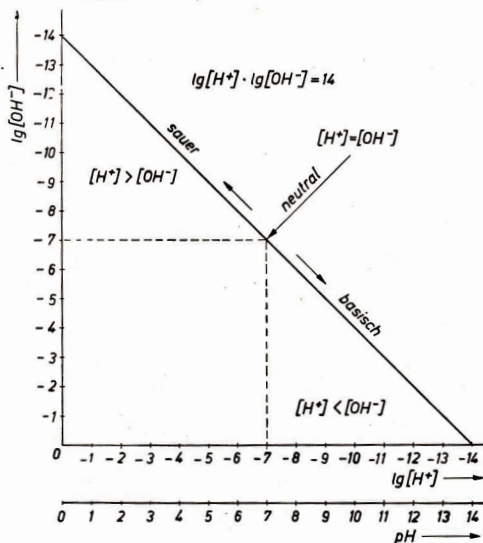


Bild 2-3. Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxidionen, dem pH-Wert und der sauren, neutralen oder basischen Reaktion einer wässrigen Lösung

Sehr schwach basische oder sehr schwach saure Lösungen spielen in Natur, Produktion und Wissenschaft eine wichtige Rolle. Viele Produktionsprozesse laufen nur in schwach sauren, andere nur in schwach basischen Lösungen in der gewünschten Weise ab. Das gilt über die chemische Industrie hinaus unter anderem auch für Verfahren der Textilindustrie, der Papierfabrikation, der Zucker- und Nahrungsmittelindustrie, der Gerberei, der Filmindustrie und der Galvanotechnik. Auch Trinkwasser und Kesselspeisewasser müssen laufend auf ihren pH-Wert kontrolliert werden.

Die chemischen Vorgänge im lebenden Organismus sind zum großen Teil an bestimmte pH-Werte gebunden. Abweichungen von diesen pH-Werten führen zu schweren Störungen in der Lebenstätigkeit der Körperzellen. Das menschliche Blut soll z. B. einen pH-Wert von etwa 7,3 besitzen, Magensaft dagegen einen pH-Wert von etwa 1,8. Die verschiedenen Pflanzenarten benötigen verschiedene pH-Werte des Bodens, um gut gedeihen zu können. Den höchsten Ertrag beim Anbau von Zuckerrüben ermöglicht ein Boden mit dem pH-Wert 7,5. Bei Kartoffeln und Roggen ist der pH-Wert 6 am günstigsten. Um die richtige Düngergabe für einen Boden festlegen zu können, muß sein pH-Wert bekannt sein.

Aus diesen wenigen Beispielen geht hervor, daß pH-Wert-Messungen eine vielfältige Bedeutung haben. Es stehen dafür zwei Verfahren zur Verfügung, die sich grundsätzlich voneinander unterscheiden:

1. das elektrometrische Verfahren,
2. das Indikatorverfahren.

Das elektrometrische Verfahren ist verhältnismäßig kompliziert und erfordert kostspielige Apparate. Wir können hier nicht näher auf dieses Verfahren eingehen.

Wesentlich einfacher ist die Ermittlung des pH-Wertes mit Hilfe von **Indikatoren**. Sie wissen bereits, daß sich der Lackmusfarbstoff — der bekannteste Indikator — im sauren Bereich rot und im basischen Bereich blau färbt. Der Umschlag von rot nach blau und umgekehrt erfolgt nicht schlagartig bei einem bestimmten pH-Wert, sondern in einem Umschlagsbereich, der sich vom pH-Wert 5 bis zum pH-Wert 8 erstreckt (vgl. Bild 2-4). In diesem Umschlagsbereich ist der Lackmusfarbstoff violett (Mischfarbe aus rot und blau!).

Als weiteren Indikator haben Sie das Bromthymolblau kennengelernt, das in einer sauren Lösung gelb und in einer basischen Lösung blau ist. Sein Umschlagsbereich erstreckt sich vom pH-Wert 6 bis zum pH-Wert 7,6 (vgl. Bild 2-4); in diesem Bereich ist das Bromthymolblau grün (Mischfarbe von blau und gelb!).

Sowohl in den Umschlagsbereich des Lackmusfarbstoffs als auch in den des Bromthymolblaus fällt also der Neutralisationspunkt (pH-Wert 7). Es gibt aber auch Indikatoren, deren Umschlagsbereich ganz im sauren Bereich oder ganz im basischen Bereich liegt. Durch Mischen mehrerer Indikatoren lassen sich Lösungen herstellen, die über einen größeren pH-Wert-Bereich wiederholt ihre Farbe wechseln, so daß durch Vergleich mit einer Farbenskala der pH-Wert einer Lösung sehr rasch bestimmt werden kann. Diese Indikatorgemische sind als Universalindikatoren im Handel. Besonders praktisch sind die Universalindikatorpapiere, die mit solchen Indikatorgemischen getränkt sind.

Unter der Bezeichnung *Unitest* liefert *Feinchemie Sebnitz* ein Universalindikatorpapier in vier Ausführungen, und zwar für die Meßbereiche pH 1 ... 11, pH 1 ... 5, pH 5 ... 9, pH 9 ... 13. Für etwas genauere pH-Wert-Bestimmungen wird vom gleichen Betrieb *Stuphanpapier*

pH-Bereiche des Farbumschlages einiger Indikatoren															
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Alizarinengelb									gelb						rotbraun
Phenolphthalein								farblos			rot				
Kresolrot								gelb			rot				
Bromthymolblau							gelb			blau					
Lackmus					rot					blau					
Methylrot					rot			gelb							
Methylorange				rot		gelb									
Thymolblau	rot			gelb					gelb		blau				
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
s a u e r b a s i s c h															

Bild 2-4. Umschlagsbereiche einiger wichtiger Indikatoren

hergestellt, das mit Schritten von 0,3 bis 0,5 pH-Werten jeweils nur einen Meßbereich von 1 bis 2 pH-Werten umfaßt. Die erste Stelle nach dem Komma bleibt auch in diesem Falle noch unsicher, während bei der elektrometrischen pH-Wert-Bestimmung zwei Stellen nach dem Komma mit Sicherheit angegeben werden können.

Lassen Sie sich die pH-Wert-Bestimmung mit Universalindikatorpapier in der nächsten Lehrveranstaltung zeigen!

Die gegenseitige Umrechnung von Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ und pH-Wert nach den Gleichungen (2-5) und (2-6) ist verhältnismäßig einfach, solange es sich nur um ganzzahlige pH-Werte handelt und die Zehnerpotenzen der Wasserstoffionen keinen Koeffizienten aufweisen. Schwieriger ist es beispielsweise, die dem pH-Wert 9,3 entsprechende Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ oder der der Wasserstoffionenkonzentration $[H^+] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ entsprechenden pH-Wert zu errechnen. An zwei Lehrbeispielen¹ sollen Sie den hierzu einzuschlagenden Weg kennenlernen.

Lehrbeispiel 2-1

Für eine Lösung wurde der pH-Wert 9,3 gemessen. Aus dieser Angabe ist die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ der Lösung zu berechnen.

Da der pH-Wert der negative Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration ist, gilt nach Gleichung (2-6):

$$[H^+] = 10^{-9,3} \text{ Mol/l}$$

Zur Angabe der Wasserstoffkonzentration kommen aber nur Zehnerpotenzen mit ganzzahligen Exponenten in Betracht. Wir müssen den Ausdruck $10^{-9,3}$ daher umwandeln:

$$[H^+] = 10^{-9,3} \text{ Mol/l} = 10^{0,7} \cdot 10^{-10} \text{ Mol/l}$$

Dabei haben wir die Zehnerpotenz so zerlegt, daß der gebrochene Exponent 0,7 positiv ist. Für 0,7 können wir in einer Logarithmentabelle den Numerus aufsuchen. Er beträgt 5,01. Daraus ergibt sich eine Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ von $5,01 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/l}$.

Lehrbeispiel 2-2

Die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ einer Lösung beträgt $5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$. Wie groß ist der pH-Wert?

Nach der Gleichung 2-5 ist der pH-Wert der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg [H^+] \\ \text{pH} &= -\lg 5 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Zur Lösung dieser Aufgabe suchen wir den Logarithmus des Ausdrucks $5 \cdot 10^{-4}$ in einer Tafel auf:

$$\begin{aligned} \lg 5 \cdot 10^{-4} &= 0,6990 - 4 \\ \lg 5 \cdot 10^{-4} &= -3,3010 \end{aligned}$$

¹ Zur Lösung solcher Aufgaben müssen Sie das Rechnen mit Logarithmen beherrschen.

Da der pH-Wert der negative Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration ist, ergibt sich in diesem Falle:

$$\text{pH} = -(-3,3)$$

$$\text{pH} = 3,3$$

Es handelt sich also um eine saure Lösung.

Die nach der Gleichung (2.5) bestehende funktionale Abhängigkeit zwischen der Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+]$ und dem pH-Wert

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

kann auch graphisch dargestellt werden, und zwar in der in der Beilage 1 wiedergegebenen Weise. Mit Hilfe dieses Diagramms können $[\text{H}^+]$ und pH-Wert ohne Verwendung einer Logarithmentafel ineinander umgerechnet werden.

Lehrbeispiel 2-3

Wir wollen zunächst die Aufgabe des Lehrbeispiels 2-1 auch auf graphischem Wege lösen. Für den gemessenen pH-Wert 9,3 war die Wasserstoffionenkonzentration zu berechnen. Wir suchen auf der Ordinate des Diagramms (Beilage 1) den Wert $n + 0,3$ auf. (n ist in diesem Falle gleich 9.) Nun gehen wir waagerecht bis zur Kurve und von hier senkrecht bis zur Abszisse und können dort für die Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+]$ den Wert $0,5 \cdot 10^{-n}$ Mol/l ablesen. Da $n = 9$, erhalten wir

$$[\text{H}^+] = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ Mol/l}$$

Es ist üblich, dafür zu schreiben

$$[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/l.}$$

Diese Lösung stimmt mit der des Lehrbeispiels 2-1 überein. Die Lösung mit Hilfe der Logarithmentafel wird zwar etwas genauer, aber in den meisten Fällen genügt die Genauigkeit der graphischen Lösung.

Lehrbeispiel 2-4

Für eine Lösung mit der Wasserstoffionenkonzentration $6,5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l ist der pH-Wert zu ermitteln.

Wir wandeln den Wert $6,5 \cdot 10^{-6}$ so um, daß wir im Koeffizienten vor dem Komma eine Null erhalten:

$$6,5 \cdot 10^{-6} = 0,65 \cdot 10^{-5}$$

Nun suchen wir auf der Abszisse den Wert $0,65 \cdot 10^{-n}$ auf, gehen von hier senkrecht zur Kurve und von da waagerecht zur Ordinate und finden hier den Wert $n + 0,19$. Da n in diesem Falle für 5 steht, beträgt der pH-Wert dieser Lösung 5,19. Mit Logarithmentafel würden wir 5,187 erhalten. Die graphische Lösung ergibt also einen hinreichend genauen Wert.

2.5. Hydrolyse

Sie haben im Lehrbrief 1 erfahren, daß die Salze in wäßriger Lösung in Metallionen und Säurerestionen dissoziiert vorliegen:



Bei der elektrolytischen Dissoziation der Salze treten also — im Gegensatz zur elektrolytischen Dissoziation der Basen und der Säuren — keine Wasserstoffionen und keine Hydroxidionen auf. Man sollte daher annehmen, daß Salzlösungen grundsätzlich weder sauer noch basisch, sondern neutral reagieren. Wir wollen das in einem Versuch überprüfen:

Versuch 2-2

Wir stellen in drei Reagenzgläsern Lösungen folgender Salze her:

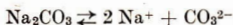
Glas 1: Natriumkarbonat (Soda) Na_2CO_3

Glas 2: Natriumchlorid (Kochsalz) NaCl

Glas 3: Aluminiumchlorid AlCl_3

Geben wir in diese Gläser je einige Tropfen Lackmuslösung, so bleibt deren Farbe im Glas 2 unverändert violett, im Glas 1 ergibt sich dagegen eine deutliche Blaufärbung und im Glas 3 eine deutliche Rotfärbung. Die Sodalösung reagiert also basisch, die Aluminiumchloridlösung dagegen sauer, während die Kochsalzlösung neutral ist.

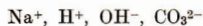
Diese zunächst überraschende Feststellung, daß Salzlösungen basisch oder sauer reagieren können, läßt sich mit Hilfe der Ionentheorie erklären. Soda liegt in verdünnter wäßriger Lösung praktisch vollständig in Ionen gespalten vor:



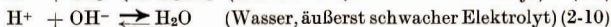
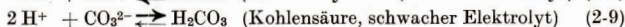
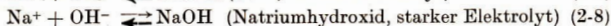
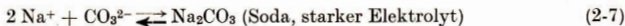
In sehr geringem Maße dissoziiert aber auch das Wasser:



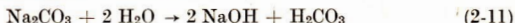
In der Sodalösung sind damit vier Arten von Ionen vorhanden:



Diese Ionen können sich nach folgenden Gleichungen miteinander vereinigen:



Die Ausgangsstoffe Soda und Wasser können sich demnach zu Natriumhydroxid und Kohlensäure umsetzen:

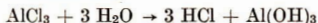


Aus Salz und Wasser entstehen also Base und Säure. Das Natriumhydroxid ist als starke Base weitgehend in Ionen gespalten. Dagegen liegt die Kohlensäure als schwache Säure nahezu ausschließlich in Form von Molekülen vor. Vergleichen Sie hierzu die Gleichungen (2-7) bis (2-10), bei denen die Lage des Gleichgewichts durch starke Pfeile angedeutet wurde. Als Ionengleichung müßten wir daher die Gleichung (2-11) wie folgt wiedergeben:

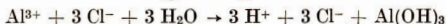


Dabei haben wir die nur in sehr geringem Maße dissoziierten Reaktionspartner (Wasser und Kohlensäure) in Form ihrer Moleküle angegeben. In der Lösung liegen also viele Hydroxidionen, aber kaum Wasserstoffionen vor. Sie reagiert demnach basisch.

In der gleichen Weise können wir auch die saure Reaktion der Aluminiumchloridlösung (Glas 3) erklären. Durch Umsetzung mit Wasser können aus dem Aluminiumchlorid Salzsäure und Aluminiumhydroxid entstehen:



Die Salzsäure ist als starke Säure zum größten Teil in Ionen gespalten. Das Aluminiumhydroxid als schwache Base liegt dagegen nahezu undissoziiert vor. Als Ionengleichung können wir daher schreiben:



Eine Aluminiumchloridlösung enthält also viele Wasserstoffionen, aber kaum Hydroxidionen. Damit erklärt sich die saure Reaktion.

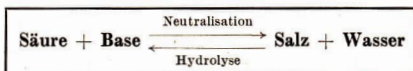
Solche Umsetzungen zwischen Salzen und Wasser werden als **Hydrolyse** (d. h. Zerlegung durch Wasser) bezeichnet. Sie lassen sich in einer allgemeinen Gleichung wiedergeben:



Der Hydrolyse unterliegen allerdings nur jene Salze, an deren Aufbau eine schwache Base oder eine schwache Säure beteiligt ist.

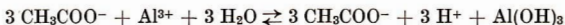
Das Natriumchlorid (Glas 2) wird nicht hydrolytisch gespalten, da es sich hier um das Salz einer starken Base (Natriumhydroxid) und einer starken Säure (Salzsäure) handelt.

Sicher haben Sie schon bemerkt, daß die Hydrolyse eine Umkehrung der Neutralisation ist. Beide Vorgänge lassen sich als Gleichgewichtsreaktion zusammenfassen:



Beim Zusammentreffen einer starken Säure und einer starken Base kommt es zur Neutralisation. In der Lösung liegt dann ein Salz vor (rechte Seite der Gleichung). Ist jedoch eine schwache Säure oder eine schwache Base beteiligt, so kommt es zur Hydrolyse. In der Lösung sind dann eine Säure und eine Base nebeneinander vorhanden (linke Seite der Gleichung), wobei der stärkere Elektrolyt weitgehend dissoziiert, der schwächere Elektrolyt dagegen praktisch undissoziiert ist. Mit Hilfe der im Lehrbrief 1 enthaltenen Tafel 6-2 können Sie nun für eine ganze Reihe von Salzen ohne weiteres voraussagen, ob deren Lösungen sauer, neutral oder basisch reagieren werden. Das Aluminiumnitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ergibt als Salz einer sehr schwachen Base und einer sehr starken Säure (HNO_3) eine sauer reagierende Lösung. Eine Lösung von Natriumazetat CH_3COONa als Salz einer sehr starken Base (NaOH) und der schwachen Essigsäure CH_3COOH reagiert dagegen basisch¹. Eine Lösung von Natriumnitrat NaNO_3 reagiert neutral, da es sich um ein Salz einer sehr starken Base und einer sehr starken Säure handelt.

Salze, bei denen beide Komponenten, d. h. Base und Säure, schwache Elektrolyte sind, unterliegen gleichfalls der Hydrolyse. Dabei richtet sich die Reaktion der wäßrigen Lösung nach der Komponente, die relativ am stärksten ist. So reagiert z. B. eine Lösung von Aluminiumazetat (*essigsaurer Tonerde*) $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ sauer.



Die Essigsäure ist zwar eine schwache Säure. Sie ist aber doch ein bedeutend stärkerer Elektrolyt als das Aluminiumhydroxid, bei dem es sich um eine sehr schwache Base handelt.

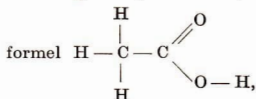
Auch die Stärke eines Elektrolyts ist also eine Eigenschaft, die stets im Zusammenhang mit dem Charakter des Reaktionspartners betrachtet werden muß. Von den wäßrigen Lösungen der Azetate (Salze der Essigsäure) reagiert

die des Natriumazetats basisch,

die des Aluminiumazetats sauer.

Gegenüber der Natronlauge, einer sehr starken Base, ist die Essigsäure der schwächere Elektrolyt. Gegenüber dem Aluminiumhydroxid, einer sehr schwachen Base, ist die Essigsäure der stär-

¹ Die Essigsäure (Äthansäure) ist eine organische Säure mit der Struktur-



kurz CH_3COOH geschrieben. Wie bei allen organischen Säuren steht hier das durch ein Metall ersetzbare Wasserstoffatom am Ende der Formel.

kere Elektrolyt. Hier ist wiederum das philosophische Gesetz des allseitigen Zusammenhangs der Dinge und Erscheinungen wirksam (vgl. Lehrmaterial Marxismus-Leninismus, Thema: Der dialektische und historische Materialismus).

Ganz allgemein müssen Sie sich merken:

Von den beiden Elektrolyten, die am Aufbau eines Salzes beteiligt sind, bestimmt stets der stärkere den Charakter der wäßrigen Lösung dieses Salzes.

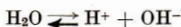
Dabei ist aber zu beachten, daß nur die Salze der Hydrolyse unterliegen, von denen mindestens eine Komponente, Base oder Säure, ein schwacher Elektrolyt ist.

C. Schwerpunkte für die Zusammenfassung

1. Dissoziationsgleichgewicht des Wassers
2. Ionenprodukt des Wassers
3. Wasserstoffionenkonzentration und pH-Wert
4. Hydrolyse

D. Zusammenfassung

Das Wasser unterliegt in äußerst geringem Maße der elektrolytischen Dissoziation:



In jeder wäßrigen Lösung stellt sich zwischen den Wassermolekülen einerseits und den Wasserstoffionen H^+ und Hydroxidionen OH^- andererseits ein chemisches Gleichgewicht ein, das weit auf der Seite der undissoziierten Wassermoleküle liegt.

Dabei hat das Produkt aus der Konzentration der Wasserstoffionen $[\text{H}^+]$ und der Konzentration der Hydroxidionen $[\text{OH}^-]$ bei gleichen äußeren Bedingungen einen konstanten Wert, der als Ionenprodukt des Wassers bezeichnet wird. Für 22 °C gilt

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{Liter}^2.$$

Da mit der Konzentration der Wasserstoffionen $[\text{H}^+]$ stets auch die Konzentration der Hydroxidionen $[\text{OH}^-]$ gegeben ist, wird die Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+]$ als Maß sowohl für den sauren als auch für den basischen Charakter einer wäßrigen Lösung verwendet. Dabei bedient man sich aber meist des negativen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration, der als pH-Wert bezeichnet wird:

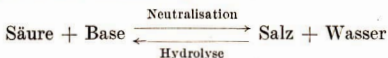
$$-\lg [\text{H}^+] = \text{pH}$$

Saure Lösungen haben einen pH-Wert < 7 .

Neutrale Lösungen haben den pH-Wert 7.

Basische Lösungen haben einen pH-Wert > 7 .

Die Hydrolyse ist die Umkehrung der Neutralisation:



Alle Salze, an deren Aufbau mindestens ein schwacher Elektrolyt (Säure oder Base) beteiligt ist, unterliegen in wäßrigen Lösungen der Hydrolyse. Ist die Base schwächer, reagiert die Lösung sauer, ist die Säure schwächer, reagiert die Lösung basisch.

E. Übungen und Kontrollfragen

- 2-1. Berechnen Sie, in wieviel Litern Wasser von 22 °C ein Mol (Grammion) Wasserstoffionen enthalten ist!
- 2-2. Wie groß ist der pH-Wert einer 0,01-normalen Kalilauge KOH und einer 0,001-normalen Salzsäure HCl?
- 2-3. Welche Wasserstoffionen- und Hydroxidionenkonzentration besitzt eine Lösung mit dem pH-Wert 9? Welche Farbe weisen der Lackmusfarbstoff, das Kresolrot und das Alizarin gelb in dieser Lösung auf? Verwenden Sie Bild 2-4! Wie reagiert diese Lösung?
- 2-4. Welchen pH-Wert besitzt eine Lösung, die im Liter 10^{-4} Mol Hydroxidionen OH^- enthält? Wie reagiert diese Lösung?
- 2-5. Wie reagieren die wäßrigen Lösungen folgender Salze: Ammoniumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumkarbonat, Aluminiumchlorid und Natriumazetat? Die Stärke der zugrunde liegenden Säuren bzw. Basen können Sie aus Lbr. 1, Tafel 6-2, entnehmen.
- 2-6.* Wie groß ist die Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+]$ einer Lösung, die den pH-Wert 2,8 besitzt?
- 2-7.* Die Wasserstoffionenkonzentration einer Lösung beträgt $8,79 \cdot 10^{-12}$ Mol/l. Wie groß ist der pH-Wert der Lösung? Wie reagiert sie?
- 2-8.* Mit dem pH-Messer Typ 7007 des VEB Funkwerk Erfurt sind Messungen in folgenden Bereichen möglich:

pH 0 ... 14

pH 0 ... 4

pH 4 ... 8

pH 8 ... 12

In welchem Bereich würden Sie arbeiten, wenn eine Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+]$ zu erwarten ist, die zwischen $5,1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und $2,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/l liegt?

* Diese Aufgaben gehören zu den nicht für alle Fachrichtungen verbindlichen Kleindruckabschnitten.

3. Elektrochemische Spannungsreihen

A. Einführung und Wiederholung

Viele chemische Reaktionen sind untrennbar mit Umsetzungen von Elektroenergie verbunden. Mit diesen Reaktionen beschäftigt sich ein wichtiges Teilgebiet der Chemie, die Elektrochemie. In diesem und im folgenden Kapitel werden die wichtigsten elektrochemischen Vorgänge behandelt. Zunächst lernen Sie mit der elektrochemischen Spannungsreihe eine Anordnung der Metalle nach ihrer chemischen Beständigkeit kennen, die wesentlich genauer ist als die Ihnen bekannte Einteilung in edle und unedle Metalle. In diesem Zusammenhang erfahren Sie, wie der unterschiedliche Charakter der Metalle zur Erzeugung elektrischer Spannungen ausgenutzt werden kann.

Um dieses Kapitel verstehen zu können, müssen Sie vor allem folgende im Lehrbrief 1 behandelten Lehrstoffe sicher beherrschen:

Elektrolytische Dissoziation;

Eigenschaften der Elektrolyte (Basen, Säuren, Salze);

Ionenreaktionen;

Redoxvorgänge.

B. Stoffvermittlung

3.1. Chemische Umsetzungen zwischen Metallen und Salzlösungen

Versuch 3-1

In drei kleinen Bechergläsern (vgl. Bild 3-1) werden Metallbleche in Salzlösungen getaucht, und zwar in den Zusammenstellungen, die in Tafel 3-1 angegeben sind.

Nach kurzer Zeit können wir auf den Eisenblechen eine rotbraune Schicht erkennen, die so locker sitzt, daß sie sich abwischen läßt. Es handelt sich um Kupfer. Auf dem Kupferblech ist kein Niederschlag entstanden. Wir können also zunächst feststellen:

Eisen reagiert mit Kupfer(II)-sulfat und Kupfer(II)-chlorid,
Kupfer reagiert nicht mit Eisen(II)-sulfat.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Metalle in den Salzlösungen läßt sich damit erklären, daß Eisen ein unedles, Kupfer dagegen ein halbedles Metall ist. Das unedle und deshalb leicht reagierende Metall Eisen führt in den Gläsern 1 und 2 eine chemische Reaktion herbei. Das halbedle Metall Kupfer, das chemisch sehr beständig ist, reagiert im Glas 3 nicht. Im Glas 1 hat das unedle Metall Eisen das edlere Metall Kupfer aus seinem Salz (CuSO_4) verdrängt und ist selbst als Salz (FeSO_4) in Lösung gegangen:



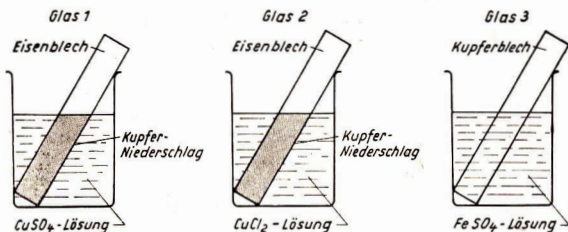


Bild 3-1. Eisen verdrängt Kupfer aus seinen Verbindungen

Tafel 3-1

Chemische Umsetzungen zwischen Metallen und Salzlösungen

Glas	Metall	Salzlösung	Abscheidung	Gleichungen
1	Eisen	Kupfer(II)-sulfat	Kupfer (rotbraun)	$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$
2	Eisen	Kupfer(II)-chlorid	Kupfer (rotbraun)	$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$
3	Kupfer	Eisen(II)-sulfat	keine	

Durch einen weiteren Versuch läßt sich zeigen, daß bei dieser Reaktion tatsächlich ein Eisensalz entsteht:

In ein Reagenzglas geben wir etwa 5 ml sehr verdünnte Kupfer(II)-sulfatlösung, deren Blaufärbung gerade noch deutlich zu erkennen ist, und eine große Spatelspitze Eisenpulver. Wir verschließen das Reagenzglas mit dem Daumen und schütteln es kräftig. Wenn eine ausreichende Menge an Eisenpulver verwendet wurde, wird die Kupfersulfatlösung dabei farblos. Besonders deutlich ist das zu erkennen, wenn wir zur Kontrolle einige Milliliter der Ausgangslösung in einem zweiten Reagenzglas aufbewahrt haben.

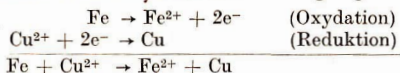
In der farblos gewordenen Lösung lassen sich Eisenionen nachweisen. Bei Zugabe von Ammoniumhydroxid entsteht ein grüner Niederschlag, bei dem es sich um ein Gemenge von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid handelt. In der zur Kontrolle aufbewahrten Kupfersulfatlösung bilden sich dagegen, sobald wir Ammoniumhydroxid zugeben, Tetramminkupfer(II)-komplexionen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, die an einer kräftigen Blaufärbung der Lösung zu erkennen sind.

Besonders übersichtlich werden die im Versuch 3-1 abgelaufenen Vorgänge durch die Ionengleichung wiedergegeben:



Aus dieser Gleichung ist zu entnehmen, daß das Sulfation nicht an der Reaktion beteiligt ist. Die Umsetzung erfolgt nur zwischen den Kupfer-

ionen und den Eisenatomen, aus denen Kupferatome und Eisenionen entstehen. Da hierbei Elektronen abgegeben bzw. aufgenommen werden, handelt es sich um einen Redoxvorgang:



Im Versuch 3-1 war der chemische Vorgang im Glas 2 der gleiche wie im Glas 1. Die Chloridionen sind ebenso wenig an der Umsetzung beteiligt wie die Sulfationen.

Als Ergebnis können wir festhalten:

Eisen verdrängt die Kupfer(II)-ionen aus den wäßrigen Lösungen von Kupfer(II)-salzen.

Wie wir im Glas 3 feststellen mußten, wird umgekehrt das Eisen aus wäßrigen Lösungen von Eisensalzen durch das Kupfer nicht verdrängt.

Versuch 3-3

In einem weiteren Versuch wollen wir unsere Untersuchungen auf andere Metalle ausdehnen (vgl. Bild 3-2 und Tafel 3-2):

Beachten Sie, daß die im Bild 3-2 untereinanderstehenden Gläser jeweils zusammengehören. Dabei liegt stets das Element, das in dem einen Glas als Salz auftritt, im anderen Glas elementar vor und umgekehrt.

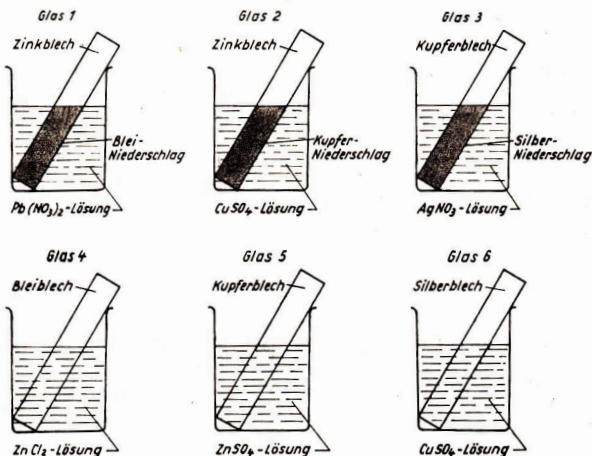


Bild 3-2. Die unedleren Metalle verdrängen die edleren Metalle aus deren Verbindungen.

Nach einigen Minuten haben sich auf den Metallen in den Gläsern 1, 2 und 3 die in der Tafel 3-2 angegebenen Niederschläge abgeschieden. Wegen der feinen Verteilung der abgeschiedenen Metallteilchen weisen die Niederschläge keinen metallischen Glanz auf.

In den Gläsern 4 bis 6 sind dagegen keine Abscheidungen festzustellen.

Tafel 3-2

Umsetzungen zwischen Metallen und Salzlösungen

Glas	Metall	Salzlösung	Abscheidung	Gleichungen
1	Zink	Blei(II)-nitrat	Blei (grau)	$\text{Pb}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Pb} + \text{Zn}^{2+}$
4	Blei	Zinkchlorid	keine	—
2	Zink	Kupfer(II)-sulfat	Kupfer (rotbraun)	$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$
5	Kupfer	Zinksulfat	keine	—
3	Kupfer	Silbernitrat	Silber (grau)	$2\text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$
6	Silber	Kupfer(II)-sulfat	keine	—

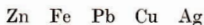
Auf Grund der Versuche 3-1 bis 3-3 können wir nun allgemein sagen:

In der Regel verdrängen die unedleren, also chemisch aktiveren Metalle die edleren, also schwächer reagierenden Metalle, aus den Salzlösungen und gehen selbst als Ionen in Lösung.

Umgekehrt sind die edleren Metalle nicht in der Lage, die unedleren aus ihren Verbindungen zu verdrängen. *Betrachten Sie hierzu die Gläser 4 bis 6 (Bild 3-2), in denen keine Abscheidung erfolgt ist!*

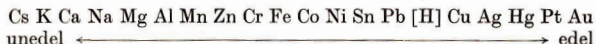
3.2. Spannungsreihe der Metalle

Die Versuche 3-1 bis 3-3 zeigen, daß die Metalle ein unterschiedliches Bestreben aufweisen, in den Ionenzustand überzugehen. Ordnen wir die in den Versuchen 3-1 bis 3-3 betrachteten Metalle danach, wie dieses Bestreben abnimmt, so erhalten wir folgende Reihe:



Dabei steht links das unedelste und rechts das edelste dieser Metalle.

In ähnlicher Weise könnten wir durch Versuche die Einordnung weiterer Metalle ermitteln. Wir erhalten dann die sog. Spannungsreihe der Metalle:



Der Wasserstoff, der — in Klammern gesetzt — in diese Reihe aufgenommen wurde, ist zwar kein Metall, kann aber wie die Metalle positiv geladene Ionen H^+ bilden.

Wenn wir die Ergebnisse der Versuche 3-1 bis 3-3 verallgemeinern, können wir zu der Spannungsreihe der Metalle sagen:

Jedes Metall dieser Reihe hat ein stärkeres Bestreben, in Ionenform aufzutreten, als die rechts von ihm stehenden Metalle und ist daher imstande, diese aus den Lösungen ihrer Salze¹ zu verdrängen.

Das läßt sich leicht vom Atombau her erläutern:

Jedes Metall dieser Reihe gibt seine Valenzelektronen an die Kationen der rechts von ihm stehenden Metalle ab, mit denen es in einer Lösung zusammentrifft. Dabei geht das links stehende Metall selbst in Form von Kationen in Lösung, während sich das rechts stehende Metall elementar abscheidet. Das abgeschiedene Metall wurde dabei reduziert, das in Ionenform übergegangene dagegen oxydiert. Das folgende Schema gibt das anschaulich wieder:

links stehendes Metall
(unedleres Metall)

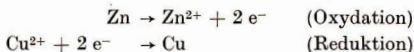
Atom
(ungeladen)
wird ↓ oxydiert
Ion
(positiv geladen)

rechts stehendes Metall
(edleres Metall)

Ion
(positiv geladen)
wird ↓ reduziert
Atom
(ungeladen)

Elektronen-
übergang →

Durchdenken Sie dieses Schema gründlich an einem Beispiel aus dem Versuch 3-3:



¹ Das gilt allerdings nur für die Salze, in denen das betreffende Metall als Kation auftritt, wie z. B. das Mangan im Mangansulfat MnSO_4 . Es gilt nicht für solche Salze, in denen das Metall im Säurerestion steht, wie z. B. das Mangan im Kaliumpermanganat KMnO_4 .

Aus diesem Schema geht hervor:

Taucht ein Metall in die Lösung eines Salzes eines anderen Metalls, so tritt nur dann eine Reaktion ein, wenn das edlere Metall in Form von Ionen, das unedlere Metall dagegen in Form von ungeladenen Atomen vorliegt.

Vergleichen Sie unter diesem Gesichtspunkt die im Versuch 3-3 untersuchten sechs verschiedenen Kombinationen von Metall und Salzlösung mit der Stellung der beteiligten Metalle in der Spannungsreihe!

In den Gläsern 4 bis 6 lag jeweils das edlere Metall schon in Form ungeladener Atome und das unedlere Metall schon in Form von Ionen vor. Deshalb konnte es hier zu keinen chemischen Reaktionen kommen.

Über die Stellung, die der Wasserstoff in der Spannungsreihe einnimmt, wird uns ein Versuch Aufschluß geben:

Versuch 3-4

Fünf Reagenzgläser werden mit verdünnter Salzsäure gefüllt. Dann geben wir in die Gläser annähernd gleichgroße Stücke folgender Metalle (vgl. Bild 3-3):

Zink, Eisen, Blei, Kupfer, Silber.

Beachten Sie, daß diese Reihenfolge mit der Spannungsreihe übereinstimmt!

Im Glas 1 (Zink) setzt sofort eine heftige Wasserstoffentwicklung ein. Im Glas 2 (Eisen) ist die Wasserstoffentwicklung etwas geringer und

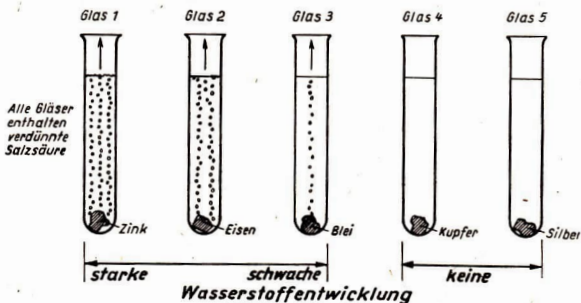
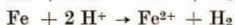
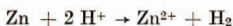


Bild 3-3. Die Heftigkeit, mit der sich Metalle mit verdünnter Salzsäure umsetzen, nimmt in der Spannungsreihe von links nach rechts ab. Metalle, die in der Spannungsreihe rechts vom Wasserstoff stehen, reagieren nicht mit verdünnter Salzsäure.

im Glas 3 überzieht sich das Blei nur langsam mit Gasblasen, die dann allmählich auch emporsteigen:



In den Gläsern 4 (Kupfer) und 5 (Silber) ist keine Reaktion zu beobachten.

Die Reaktionsfähigkeit der Metalle gegenüber verdünnter Salzsäure nimmt also offenbar in der Spannungsreihe von links nach rechts ab. Das gleiche könnten wir mit anderen verdünnten Säuren beobachten. Alle Metalle, die in der Spannungsreihe links vom Wasserstoff stehen, sind imstande, den Wasserstoff aus verdünnten Säuren zu verdrängen. Die rechts vom Wasserstoff stehenden Metalle reagieren dagegen nicht mit verdünnten Säuren.

Die links vom Wasserstoff stehenden Metalle werden als unedle Metalle bezeichnet, die rechts vom Wasserstoff stehenden als edle Metalle. Der unedle Charakter nimmt in der Reihe nach rechts fortschreitend ab. Der edle Charakter nimmt in der gleichen Richtung zu. Zäsium ist das unedelste, Gold das edelste Metall dieser Reihe.

3.3. Galvanische Elemente

Wenn Sie aufmerksam diese Ausführungen verfolgt haben, wird bei Ihnen bereits die Frage aufgetaucht sein, weshalb wir von einer Spannungsreihe sprechen. Bei den bisherigen Versuchen war nie von Spannung die Rede. Durch folgenden Versuch wird diese Frage beantwortet:

Versuch 3-5

Von zwei verschiedenen Metallen, die als Elektroden in ein Glasgefäß hineinragen, gehen zwei Kabel zu einem Voltmeter (Bild 3-4 und 3-5). In dem Gefäß befindet sich als Elektrolytlösung sehr verdünnte Salzsäure. Zuerst tauchen wir die Metalle Zink und Kupfer in die Elektrolytlösung. Dabei schlägt das Voltmeter — je nach seinem Meßbereich — mehr oder weniger stark aus. Es ist also eine Spannung vorhanden, die das Fließen eines elektrischen Stromes bewirkt. Im Gegensatz zu dem Versuch, mit dem wir im Lehrbrief 1 die Leitfähigkeit von Lösungen untersuchten, befindet sich jetzt in unserer Versuchsanordnung keine zusätzliche Spannungsquelle. Die Spannung muß daher durch die zwei verschiedenen Metalle und den Elektrolyten hervorgerufen worden sein, d. h., zwischen den beiden Metallen muß eine Spannung bestehen.

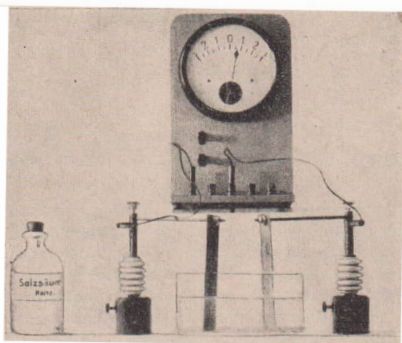


Bild 3-4

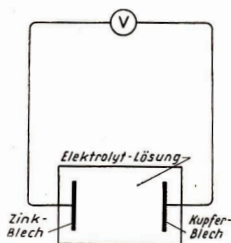


Bild 3-5

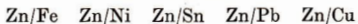
Bild 3-4. Zwischen zwei verschiedenen Metallen, die in eine Elektrolytlösung tauchen, besteht eine Spannung. Eine solche Kombination Metall I/Elektrolytlösung/Metall II wird als galvanisches Element oder galvanische Kette bezeichnet.

Bild 3-5. Schaltskizze eines galvanischen Elements

Versuch 3-6

Ersetzen wir in unserer Versuchsanordnung das Metall Kupfer durch Eisen, so ist der Zeigerausschlag am Voltmeter erheblich geringer. Zwischen Zink und Eisen besteht also eine geringere Spannung als zwischen Zink und Kupfer. Auch wenn wir nacheinander die Metalle Nickel, Zinn und Blei gemeinsam mit dem unedlen Metall Zink in die verdünnte Salzsäure eintauchen lassen, können wir aus dem — allerdings stark unterschiedlichen — Zeigerausschlag des Voltmeters erkennen, daß eine Spannung vorhanden ist und ein elektrischer Strom fließt.

Bei den betrachteten fünf Kombinationen zwischen zwei Metallen nimmt der Zeigerausschlag des Voltmeters, also die abzulesende Spannung, in der nachstehenden Reihenfolge zu:



Die Reihenfolge, in der die mit dem Zink kombinierten fünf Metalle hier auftreten

Fe Ni Sn Pb Cu,

stimmt mit der Anordnung überein, die wir diesen Elementen im Abschnitt 3-2 auf Grund ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit gaben und die wir bereits dort als Spannungsreihe der Metalle bezeichneten.

Bisher haben wir diese fünf Metalle stets mit dem unedlen Metall Zink kombiniert. Wir können aber auch zwischen allen anderen Metallpaaren, z. B. Zinn/Blei, Eisen/Nickel und Blei/Kupfer, am Zeigerausschlag des Voltmeters eine Spannung feststellen.

Eine solche Kombination von zwei verschiedenen Metallen, die in eine Elektrolytlösung tauchen, wird nach dem italienischen Arzt und Naturforscher Luigi Galvani (1737 bis 1798) als **galvanisches Element** bezeichnet. Galvani entdeckte 1789, daß bei solchen Kombinationen elektrische Spannungen auftreten.

Ihnen ist der Ausdruck Element bisher als Bezeichnung für die chemischen Grundstoffe bekannt. In diesem Falle wird er in einem ganz anderen Sinne verwendet, und zwar für eine Kombination

Metall I/Elektrolytlösung/Metall II.

(Die Schrägstriche / symbolisieren die Grenzflächen zwischen den einzelnen Bestandteilen.)

Da hier drei Bestandteile zu einem System *verkettet* sind, wird heute statt von einem galvanischen Element häufig auch von einer **galvanischen Kette** gesprochen.

Eine galvanische Kette entsteht, wenn zwischen zwei verschiedenen Metallen durch eine Elektrolytlösung eine leitende Verbindung hergestellt wird.

Die dabei auftretende Spannung ist um so größer, je weiter die zwei Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle voneinander entfernt stehen.

Eines der bekanntesten galvanischen Elemente ist das **Daniell-Element**¹: Bei ihm tauchen ein Zylinder aus Zinkblech in eine Zinksulfatlösung und eine Kupferplatte in eine Kupfersulfatlösung

$\text{Zn}/\text{ZnSO}_4/\text{CuSO}_4/\text{Cu},$

wobei die beiden Lösungen durch einen porösen Tonzylinder voneinander getrennt sind (vgl. Bild 3-6). Eine solche poröse Scheidewand, die die Vermischung zweier Lösungen verhindert, aber die elektrische

¹ Erfunden von dem englischen Naturforscher John Frederic Daniell (1790 bis 1845).

Leitfähigkeit zwischen diesen beiden Lösungen aufrechterhält, wird als *Diaphragma*¹ bezeichnet. Die Spannung eines Daniell-Elementes beträgt reichlich 1 Volt. Dabei bildet das Zink den Minuspol und das Kupfer den Pluspol.

Das galvanische Element mit der größten praktischen Bedeutung ist das **Leclanché-Element**². Sie kennen es in der Form der Taschenlampenbatterien. Bei diesem sogenannten *Trockenelement* (vgl. Bild 3-7) ist das unedle Metall Zink nicht mit einem edleren Metall kombiniert, sondern mit dem Nichtmetall Kohlenstoff (Graphit).

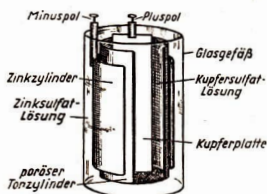


Bild 3-6. Daniell-Element
(zum Teil im Schnitt)

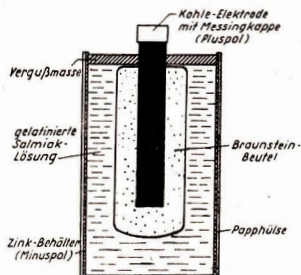


Bild 3-7. Trockenelement
(sogenannte Monozelle)

Als Elektrolyt dient eine konzentrierte Lösung von Ammoniumchlorid NH_4Cl (*Salmiak*), die mit Hilfe eines saugfähigen oder gelatinierenden Zusatzes (z. B. Holzmehl, Weizenmehl, kolloide Kieselsäure) eingedickt wurde. Die Graphitelektrode ist von einem Gemisch aus Mangan(IV)-oxid MnO_2 (*Braunstein*) und Graphit umgeben, das sich in einem Gazebeutel befindet. Die Zinkelektrode ist beim Trockenelement zugleich Behälter für die Elektrolytllösung. Hier liegt also die galvanische Kette



vor. Sie ergibt eine Spannung von etwa 1,5 V.

In den sogenannten Flachbatterien (vgl. Bild 3-8) sind drei Trockenelemente, d. h. drei galvanische Ketten, hintereinandergeschaltet, wodurch eine Spannung von etwa 4,5 V erreicht wird. Sicher haben Sie schon einmal eine verbrauchte Taschenlampenbatterie auseinandergenommen und dabei festgestellt, daß das unedle Metall Zink weit-

¹ *diaphragma* (griech.) Scheidewand.

² Erfunden von dem Franzosen Leclanché (1839 bis 1882).

gehend zerstört war. Auch bei den in den Versuchen 3-5 und 3-6 zusammengestellten galvanischen Elementen könnten wir nach längerem Fließenlassen des elektrischen Stromes eine Zerstörung des unedleren der beiden Metalle feststellen, während das edlere erhalten bleibt. Wir können also sagen:

Bei den galvanischen Elementen fließt der elektrische Strom unter Zerstörung des unedleren Metalls.

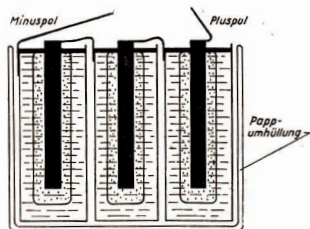


Bild 3-8
Flachbatterie

Normalelemente

Normalelemente sind galvanische Elemente mit einer von der Zeit und der Temperatur weitgehend unabhängigen Ursprungsspannung¹. Wegen der Beständigkeit ihres Potentials werden sie als Standardelemente zur Messung der Ursprungsspannung anderer galvanischer Elemente benutzt. Die für Meßzwecke zulässige Stromentnahme ist sehr gering. Normalelemente werden daher nur in Kompensationsschaltungen (Bild 3-17) verwendet.

Als internationales Standardelement benutzt man heute das Weston-Normalelement (Kadmium-Normalelement). Seinen Aufbau zeigt Bild 3-9.

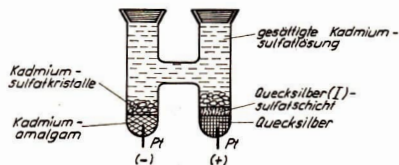
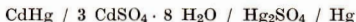


Bild 3-9
Weston-Normalelement

Es besteht aus einem H-förmigen Glasgefäß, in dessen untere Schenkel Platindrähte eingeschmolzen sind. Als Pluspol besitzt es reines Quecksilber, das mit einer Paste aus Quecksilber(I)-sulfat und Quecksilber überschichtet ist. Der Minuspol besteht aus Kadmiumamalgam mit einem Kadmiumgehalt von 10 ... 13% Cd. Gemeinsamer Elektrolyt ist eine gesättigte Kadmiumsulfatlösung, in der sich Kristalle von $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ befinden.

¹ vgl. Abschn. 3.6.

Die Zusammensetzung des Weston-Elements wird durch die galvanische Kette veranschaulicht:



Anodenvorgang: $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{++} + 2\text{e}^-$

Katodenvorgang: $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Hg}$

Die Urspannung beträgt bei 20 °C 1,01865 V.

Der Temperaturkoeffizient, d. h. die Spannungsänderung bei Temperaturänderung um 1 °C, ist sehr klein $0,000038 \frac{\text{V}}{\text{grad}}$ bei 20 °C).

3.4. Elektrochemische Korrosion

Um eine Zerstörung des unedleren von zwei Metallen handelt es sich auch bei der sogenannten elektrochemischen Korrosion. Als Korrosion wird jede „Zerstörung von Metall durch chemische oder elektrochemische Reaktion mit seiner Umgebung“ bezeichnet (TGL 0-50900). In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns nur mit der elektrochemischen Korrosion.

Wir wollen von zwei praktischen Beispielen ausgehen. Sie haben sicher schon erlebt, daß eine Außenantenne ohne sichtbaren Anlaß zerrissen ist. Bei näherer Betrachtung zeigte sich, daß die Antenne dort gerissen war, wo zwei verschiedene Metalle einander berührten. Wird die Antenne in der gleichen Weise wieder angebracht, so kann man damit rechnen, daß sie innerhalb von 1 bis 2 Jahren wieder reißt. Vielleicht haben Sie auch schon beobachtet, daß eine elektrische Leitung plötzlich keinen Strom mehr führte, obwohl das Netz Spannung aufwies und die Sicherungen in Ordnung waren. Bei näherer Untersuchung stellte sich dann heraus, daß in einer Verteilerdose oder in einem Schalter zwischen einem Aluminiumdraht und einer Messingklemme kein Kontakt mehr bestand. An Fahrradbeleuchtungen treten solche Störungen besonders häufig auf.

Sobald zwei verschiedene Metalle zusammentreffen, ist die eine Voraussetzung für ein galvanisches Element gegeben. Es fehlt nur noch der Elektrolyt. Bei der Außenantenne und bei der Fahrradbeleuchtung wirkt das Regenwasser als Elektrolyt. In der Luft sind Nichtmetalloxide wie Schwefeldioxid SO_2 und Kohlendioxid CO_2 enthalten. Mit dem Regenwasser verbinden sie sich zu schwefliger Säure und Kohlensäure. Damit ist das galvanische Element vollständig. Da sich die beiden Metalle berühren, ist das galvanische Element kurzgeschlossen, wir sprechen in diesem Falle von einem *Lokalelement* (vgl. Bild 3-11). Es fließt ein elektrischer Strom, wobei der unedlere Bestandteil allmählich zerstört wird.

Die an den Berührungsstellen unterschiedlicher Metalle auftretende elektrochemische Korrosion wird als *Kontaktkorrosion* bezeichnet.

Im Bild 3-10 zeigen wir mit dem Zusammentreffen von Eisen und Kupfer ein besonders krasses Beispiel einer elektrochemischen Korrosion.

Das Eisen, als das unedlere der beiden Metalle, schickt Ionen in die Lösung, es wird allmählich zerstört:



Die auf dem Eisen zurückbleibenden Elektronen wandern zum Kupfer und entladen dort Wasserstoffionen:



Der entstehende elementare Wasserstoff wird durch den im Wasser gelösten Luftsauerstoff zu Wasser oxydiert:



Da der Lösung nach Gleichung (3-2) ständig Wasserstoffionen entzogen werden, zeigt sich in der Lösung bald ein Überschuß an Hydroxidionen. Die Lösung reagiert dann basisch. Die Hydroxidionen und die Eisenionen ergeben unter dem Einfluß von Luft und Wasser Rost.

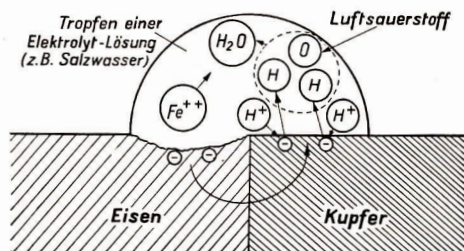


Bild 3-10. Elektrochemische Korrosion an einer Berührungsstelle von Eisen und Kupfer

Eine elektrochemische Korrosion tritt aber auch dann ein, wenn die beiden sich berührenden Metalle in der Spannungsreihe weniger weit voneinander entfernt stehen als Eisen und Kupfer. Die elektrochemische Korrosion schreitet dann langsamer voran.

Theoretisch sind die durch *Kontaktkorrosion* eintretenden Schäden leicht zu verhüten. Man muß dafür sorgen, daß kein galvanisches Element zustande kommt. Mit anderen Worten, wir dürfen nie zwei verschiedene Metalle so zusammenbringen, daß eine Elektrolytlösung (z. B. Regenwasser oder Luftfeuchtigkeit) an die Berührungsfläche dieser Metalle gelangen kann.

Das ist einmal zu erreichen, indem wir nur gleiche oder doch sehr ähnliche Metalle bzw. Metallegierungen miteinander verbinden. Dies gilt besonders für Nieten, Schrauben und ähnliches. Die andere Möglichkeit, eine elektrochemische Korrosion zu verhüten, liegt im Fernhalten des Elektrolyten. Das wird besonders dann anzuwenden sein, wenn es sich aus bestimmten Gründen nicht vermeiden läßt, daß sich zwei verschiedene Metalle berühren. Hierzu können die verschiedensten Schutzüberzüge — sowohl metallischer als auch nichtmetallischer Art — dienen.

In Verteilerdosen, Schaltern usw. kann eine elektrochemische Korrosion nur eintreten, wenn sie dem Einfluß von Feuchtigkeit ausgesetzt sind. Das gilt besonders für Kellerräume, Waschräume, aber auch für viele Industrieanlagen. In solchen Fällen sind daher luftdicht schließende Verteilerdosen, Schalter usw. vorgeschrieben.

Eine elektrochemische Korrosion tritt auch ein, wenn Metalle an der Oberfläche Fremdeinschlüsse aufweisen. Solche Fremdeinschlüsse treten bei den Gebrauchsmetallen häufig auf. Sie können verschiedenen Ursprungs sein. Ein großer Teil rührt vom Gewinnungsprozeß her. Es können aber auch Bearbeitungsverfahren — besonders bei weichen Oberflächen — nachträglich zu solchen Fremdeinschlüssen führen. Auch hier ist die Möglichkeit zur Bildung eines kurzgeschlossenen galvanischen Elementes, eines sogenannten Lokalelementes, gegeben. Im Bild 3-11 haben wir ein solches auf einem Fremdeinschluß beruhendes Lokalelement mit einem galvanischen Element verglichen. Eisen ist das unedlere Metall, das aufgelöst wird. In der Praxis kann diese auf Fremdeinschlüssen beruhende elektrochemische Korrosion zum sogenannten *Lochfraß* führen, der z. B. bei Kesselblechen bedeutend gefährlicher werden kann als eine dünne, zusammenhängende Rostschicht.

Leider gibt es in der Praxis unzählige Stellen, an denen eine elektrochemische Korrosion auftreten kann. Unserer Volkswirtschaft gehen

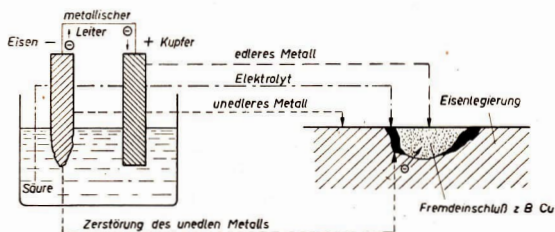


Bild 3-11. Ein Lokalelement ist ein kurzgeschlossenes galvanisches Element auf kleinstem Raum

auf diese Weise — oft durch Unkenntnis — in jedem Jahr erhebliche Werte verloren.

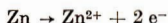
Versuchen Sie selbst, Beispiele für die elektrochemische Korrosion — vor allem aus Ihrem Betrieb — zu finden! Wenn Sie künftig aufmerksam beobachten, werden auch Sie Fälle entdecken, in denen eine elektrochemische Korrosion droht. Sie können dann, indem Sie geeignete Maßnahmen ergreifen oder Ihre Kollegen auf die Korrosionsgefahr hinweisen, unser Volkseigentum schützen helfen.

3.5. Elektrolytischer Lösungsdruck und osmotischer Druck

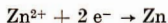
Es drängt sich nun die Frage auf, wieso innerhalb einer galvanischen Kette das unedlere Metall in Form von Ionen in Lösung geht, während das bei dem edleren Metall nicht der Fall ist.

Taucht ein Metall in die Lösung eines seiner Salze (z. B. Zink in eine Zinksulfatlösung), so laufen gleichzeitig zwei Vorgänge ab:

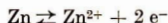
1. Das Metall schickt positiv geladene Metallionen in die Lösung:



2. Aus der Lösung werden positiv geladene Metallionen an dem Metall abgeschieden:



Diese beiden Vorgänge wirken — wie Sie sehen — einander entgegen:



Dabei wird schließlich ein Gleichgewichtszustand erreicht, in dem sich die beiden Vorgänge die Waage halten. In diesem Gleichgewichtszustand werden in der Zeiteinheit ebensoviele Metallionen abgeschieden, wie in Lösung gehen.

Eine vergleichbarer Gleichgewichtszustand herrscht in einem geschlossenen Gefäß zwischen einer Flüssigkeit und dem darüberliegenden Gasraum. Hier treten ständig Moleküle aus der Flüssigkeit in den Gasraum über — die Flüssigkeit verdampft —, während sich gleichzeitig die gleiche Anzahl Moleküle aus dem Gasraum an der Flüssigkeitsoberfläche kondensiert.

Dabei herrscht im Gasraum ein ganz bestimmter — von der Temperatur abhängiger — Druck, der für die betreffende Flüssigkeit charakteristisch ist und als Dampfdruck dieser Flüssigkeit bezeichnet wird. Leicht verdampfende Flüssigkeiten, wie Äther und Azeton, haben einen hohen Dampfdruck.

Dem Dampfdruck der Flüssigkeit entspricht der elektrolytische Lösungsdruck p der Metalle. Der Lösungsdruck hat — bei konstanter Temperatur — für jedes Metall einen charakteristischen Wert. Er ist

ein Maß für das Bestreben der Metalle, in Form von Ionen in Lösung zu gehen. Die unedlen Metalle, die ein starkes Bestreben zeigen, in Form von Ionen in Lösung zu gehen, haben einen hohen Lösungsdruck, während die edlen Metalle einen niedrigen Lösungsdruck aufweisen.

Dem Lösungsdruck wirkt der **osmotische Druck** π entgegen. Der osmotische Druck einer Lösung beruht darauf, daß sich die Teilchen (Ionen bzw. Moleküle) eines gelösten Stoffes in der Lösung ähnlich verhalten, wie die Moleküle eines Gases in einem Gasraum. Wie der Druck, den ein Gas auf die Wandungen eines Gefäßes ausübt, von der Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit, d. h. von der Konzentration abhängt, so hängt der osmotische Druck einer Lösung von der Zahl der in der Volumeneinheit gelösten Teilchen ab, d. h. von der Konzentration des gelösten Stoffes. Der osmotische Druck bewirkt in unserem Falle, daß sich Metallionen aus der Lösung am Metall abscheiden, wobei sie entladen werden. Wir können den osmotischen Druck hier auffassen als das Bestreben einer Lösung, sich zu verdünnen. Verdünnen kann sich die Lösung dadurch, daß sie Metallionen an das Metall abgibt. Auf unser Beispiel angewandt, werden also auf Grund des osmotischen Druckes der Zinksulfatlösung Zinkionen auf dem Zinkblech abgeschieden. Der osmotische Druck steigt — bei konstanter Temperatur — proportional der Konzentration. Je mehr Zinkionen in der Lösung enthalten sind, um so größer ist das Bestreben der Lösung, sich zu verdünnen, d. h., um so größer ist der osmotische Druck.

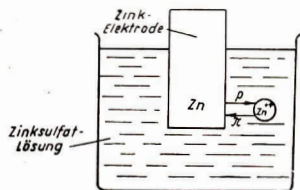


Bild 3-12

Lösungsdruck p und osmotischer Druck π wirken einander entgegen

Während der Lösungsdruck von der Art des Metalles abhängt, ist der osmotische Druck von der Konzentration abhängig, von der Art der Ionen aber — im Idealfall — unabhängig.

Lösungsdruck und osmotischer Druck wirken einander entgegen:



Der Lösungsdruck bewirkt ein Inlösungsgehen des Metalls in Form seiner Ionen, der osmotische Druck bewirkt ein Abscheiden der Metallionen als Metall (Bild 3-12).

Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn der Lösungsdruck und der osmotische Druck gleich groß sind:

$$p = \pi$$

Auch in diesem Gleichgewichtszustand tritt das philosophische Gesetz von der Einheit der Gegensätze in Erscheinung.

Wenn nun ein Metall infolge seines Lösungsdruckes ein positives Metallion in Lösung schickt, so bleiben Elektronen auf dem Metall zurück, deren Zahl der Zahl der positiven Ladungen des Metallions entspricht. Wird ein Zinkion Zn^{2+} in die Lösung abgegeben, so bleiben zwei Elektronen auf dem Zink zurück. Der Lösungsdruck des Zinks ist, seiner Stellung in der Spannungsreihe entsprechend, beträchtlich hoch. Er ist höher als der osmotische Druck einer verdünnten Zinksalzlösung $p > \pi$. Deshalb ist hier der erste Vorgang, das Inlösunggehen von Ionen, stärker als der zweite Vorgang, das Abscheiden von Ionen auf dem Metall. Das Zink gibt also mehr Ionen an die Lösung ab, als gleichzeitig auf ihm abgeschieden werden, und lädt sich damit in zunehmendem Maße negativ auf (Bild 3-13a). Infolge der elektrostatischen Anziehung wird es den positiven Zinkionen immer schwerer möglich, das negativ aufgeladene Zink zu verlassen. An der Oberfläche des Zinks bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus (vgl. Bild 3-14a). Das Zink ist gegenüber der Lösung seines Salzes negativ aufgeladen.

Wie das Zink, so könnten wir nun auch jedes andere Metall in die Lösung eines seiner Salz tauchen. Wenn wir dabei in der Spannungsreihe nach rechts fortschreiten, so nimmt — wie Sie wissen — der Lösungsdruck des Metalls immer mehr ab, während der osmotische Druck — gleiche Konzentration der Salzlösung vorausgesetzt — unverändert bleibt. War beim Zink der Lösungsdruck größer als der osmotische Druck, so wird, wenn wir in der Spannungsreihe nach rechts fortschreiten, der Lösungsdruck schließlich unter den Wert des osmotischen Drucks absinken. Dann überwiegt der in Gleichung (3-4) nach links gerichtete Vorgang. Es scheiden sich mehr Metallionen auf dem Metall ab, als gleichzeitig in Lösung gehen. Damit lädt sich das Metall gegenüber der Lösung positiv auf. Das wird z. B. — eine hinreichende Konzentration der Lösung vorausgesetzt — der Fall sein, wenn Kupfer in eine Kupfersalzlösung taucht (vgl. Bild 3-13b). Da das positiv aufgeladene Kupfer die positiven Kupferionen abstößt und gleichzeitig einen Teil der in der Lösung vorhandenen (negativ geladenen) Anionen (z. B. Sulfationen SO_4^{2-}) anzieht, bildet sich auch an der Oberfläche des Kupfers eine elektrische Doppelschicht aus (vgl. Bild 3-14b).

Infolge der elektrischen Doppelschichten (Bild 3-14) herrscht am unedlen Metall (Zink) ein starker Elektronenüberschuß, am edleren Metall (Kupfer) ein starker Elektronenmangel. Wenn wir

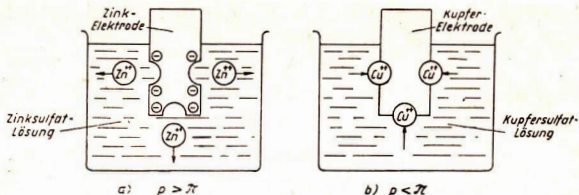


Bild 3-13

- a) Überwiegt der Lösungsdruck p , so gehen mehr Ionen in Lösung, als abgeschieden werden
- b) Überwiegt der osmotische Druck π , so werden mehr Ionen abgeschieden, als in Lösung gehen

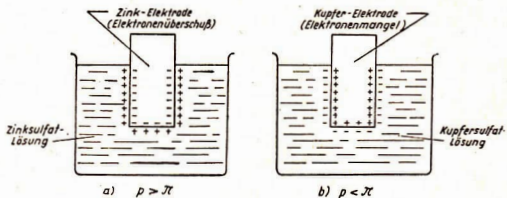


Bild 3-14. Elektrische Doppelschichten

- a) Überwiegt der Lösungsdruck p , so lädt sich das Metall gegenüber der Lösung negativ auf. Am Metall herrscht Elektronenüberschuß.
- b) Überwiegt der osmotische Druck π , so lädt sich das Metall gegenüber der Lösung positiv auf. Am Metall herrscht Elektronenmangel.

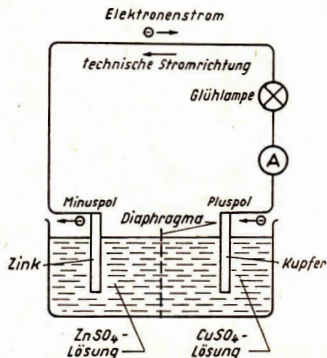


Bild 3-15

Der Elektronenstrom fließt vom unedleren zum edleren Metall

nun die beiden Metalle leitend miteinander verbinden, so fließt durch den Leitungsdraht ein Elektronenstrom vom unedleren Metall zum edleren Metall. Um diesen Strom aufrechtzuerhalten, muß allerdings auch zwischen den beiden Elektrolytlösungen eine leitende Verbindung bestehen (z. B. durch ein Diaphragma), da erst dadurch ein Stromkreis zustande kommt (Bild 3-15). Das Fließen des Stromes kann am Zeigerausschlag eines Amperemeters oder am Aufleuchten einer Glühlampe erkannt werden. Es handelt sich dann um ein galvanisches Element $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4/\text{CuSO}_4/\text{Cu}$, das Sie unter der Bezeichnung Daniell-Element bereits kennenlernten. Die beiden Metalle mit der zugehörigen Lösung (Zn/ZnSO_4 und Cu/CuSO_4) werden als Halbelemente bezeichnet (vgl. Bild 3-16).

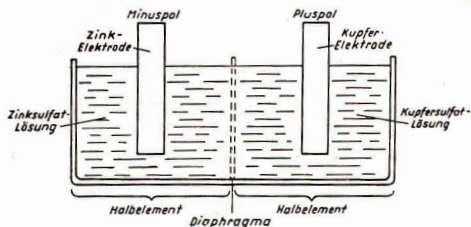


Bild 3-16
Daniell-Element
(schematisch)

Das unedlere Metall, an dem ein Überschuß an (negativ geladenen) Elektronen herrscht, wird als **Minuspole** des galvanischen Elements bezeichnet, das edlere Metall, an dem ein Mangel an (negativ geladenen) Elektronen herrscht, als **Pluspol**. Der Elektronenstrom fließt also durch den äußeren Leiter vom Minuspole zum Pluspol.

Beachten Sie, daß die sogenannte *technische Stromrichtung* entgegengesetzt ist. Als noch nicht bekannt war, daß der elektrische Strom in metallischen Leitern eine Bewegung negativ geladener Teilchen darstellt, wurde als Stromrichtung willkürlich das Fließen einer positiven Elektrizität vom Pluspol zum Minuspole festgelegt. Leider wurde diese veraltete Auffassung bisher in der Technik nicht aufgegeben. Wenn Sie in Ihrer Fachliteratur etwas über die Stromrichtung lesen, müssen Sie sich stets vergewissern, ob die technische oder die wirkliche Stromrichtung gemeint ist.

3.6. Normalpotentiale

Wenn sich ein Metall gegenüber der Lösung eines seiner Salze aufgeladen hat, so herrscht zwischen Metall und Lösung eine ganz bestimmte Spannung. Diese Spannung wird als **elektrochemisches Potential** des Metalles gegen die Lösung eines seiner Salze bezeichnet. In der im

Bild 3-16 gezeigten Anordnung tritt in jedem der beiden Halbelemente (Zn/ZnSO_4 und Cu/CuSO_4) ein elektrochemisches Potential auf.

Bisher ist es nicht gelungen, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem diese Potentiale von Halbelementen absolut gemessen werden können. Dagegen ist es möglich, die Potentiale zweier Halbelemente miteinander zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wird mit einem Voltmeter die Potentialdifferenz, d. h. die Spannung, gemessen, die zwischen zwei Metallen besteht, die in äquivalente Lösungen ihrer Salze tauchen.

Schließen wir an die beiden Pole (d. h. an die beiden Klemmen) eines Daniell-Elements ein Voltmeter an (vgl. Bilder 3-4 bis 3-6), so können wir eine Spannung von etwa 1 Volt ablesen, die als **Klemmenspannung** dieses galvanischen Elements bezeichnet wird. Diese Klemmenspannung ist aber niedriger als die zwischen den Halbelementen Zn/ZnSO_4 und Cu/CuSO_4 bestehende Potentialdifferenz, die wir zur Unterscheidung von der Klemmenspannung als **Urspannung** dieses galvanischen Elements bezeichnen. Für die Urspannung ist vielfach noch die Bezeichnung „*elektromotorische Kraft*“ (abgekürzt: EMK) üblich. Diese Bezeichnung ist irreführend, da es sich um keine Kraft, sondern um eine Potentialdifferenz handelt.

Zwischen der Klemmenspannung U_k und der Urspannung E besteht folgende Beziehung:

$$U_k = E - I \cdot R_i$$

Darin sind I die Stromstärke und R_i der innere Widerstand des galvanischen Elements. Während die Urspannung E eines galvanischen Elements als Potentialdifferenz der beiden Halbelemente (bestimmte Temperatur und bestimmte Konzentration der Elektrolytlösung vorausgesetzt) einen ganz bestimmten Wert besitzt, ist die Klemmenspannung vom inneren Widerstand des galvanischen Elements und damit von dessen Bauweise abhängig. Dieser innere Widerstand ist stets wirksam, wenn ein Strom fließt. Die Urspannung kann daher nur in stromlosem Zustand gemessen werden.

Man bedient sich dazu unter anderem der *Poggendorffschen Kompensationschaltung* (vgl. Bild 3-17). In einem Meßdraht AB wird durch eine Gleichspannungsquelle, deren Meßspannung U_m bekannt ist, ein konstanter Strom erzeugt. Längs dieses Meßdrahtes tritt (nach dem Ohmschen Gesetz) ein Spannungsabfall von U_m nach Null ein. Wir verbinden den Minuspol des galvanischen Elements nun mit dem Punkt A des Meßdrahtes und den Pluspol über ein Galvanometer sowie einen Schutzwiderstand mit einem Kontaktschlitten, der am Meßdraht entlang verschoben werden kann.

Die Messung wird so durchgeführt, daß zunächst der Schalter S_1 geschlossen wird. Das Galvanometer zeigt dann das Fließen eines elektrischen Stromes an. Der Schlitten wird nun längs des Meßdrahtes verschoben, bis sich das Galvanometer annähernd in Nullstellung befindet. Dann wird durch Schließen des Schalters S_2 der Schutzwiderstand überbrückt und durch weiteres Verschieben des Schlittens das Galvanometer erneut auf Null eingestellt. Das galvanische Element, dessen Urspannung gemessen

werden soll, befindet sich dann in stromlosem Zustand. Der Punkt C des Meßdrahtes, den der Kontakt des Schlittens berührt, besitzt nun das gleiche Potential wie der Pluspol des galvanischen Elements, dessen Ursprung E_x ermittelt werden soll. Da längs des Meßdrahtes ein gleichmäßiger Spannungsabfall eintritt, verhält sich die gesuchte Ursprung E_x zur bekannten Meßspannung U_m wie die Länge der Strecke AC zur Länge der Strecke AB :

$$\frac{E_x}{U_m} = \frac{AC}{AB}$$

$$E_x = U_m \frac{AC}{AB}$$

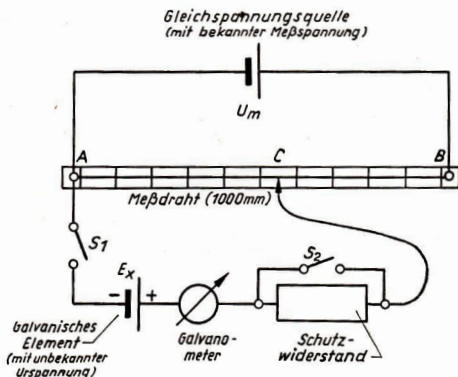


Bild 3-17. Poggendorffsche Kompensationsschaltung

Im Bild 3-17 ist für die Strecke AC eine Länge von 555 mm angenommen. Die Strecke AB ist 1000 mm lang. Haben wir als Gleichspannungsquelle einen Bleiakкумуляtor mit der Meßspannung $U_m = 2,00 \text{ V}$ verwendet, so gilt für E_x :

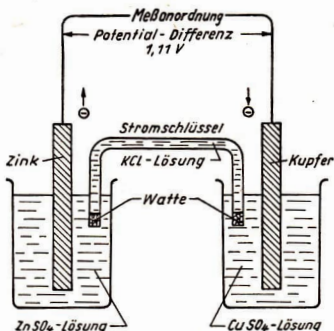
$$E_x = 2,00 \text{ V} \frac{555 \text{ mm}}{1000 \text{ mm}}$$

$$E_x = 1,11 \text{ V}$$

Die Ursprung E_x des zu untersuchenden galvanischen Elements wurde also mit 1,11 V ermittelt (Daniell-Element.)

Außerdem muß beim Messen der Potentialdifferenz zwischen zwei Halbelementen (z. B. Zn/ZnSO_4 und Cu/CuSO_4) das sog. Diffusionspotential, das sich infolge der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeit der beteiligten Ionen am Diaphragma ergibt, weitgehend ausgeschaltet werden. Man gießt dazu die beiden Elektrolytlösungen in zwei getrennte Gefäße,

die durch einen sogenannten Stromschlüssel leitend miteinander verbunden sind. Das ist ein U-förmiges Glasrohr, das meist mit einer Kaliumchloridlösung gefüllt ist, deren Ionen K^+ und Cl^- eine nahezu gleiche Wanderungsgeschwindigkeit aufweisen (vgl. Bild 3-18).



Blid 3-18

Daniell-Element mit Stromschlüssel zur Messung der Potentialdifferenz .

Wenn wir für verschiedene galvanische Elemente die Ursprungung ermitteln, so erhalten wir um so höhere Werte, je weiter die beiden Metalle in der Spannungsreihe voneinander entfernt stehen. Um nun für alle Metalle Potentialwerte zu erhalten, die man jederzeit miteinander vergleichen kann, war es notwendig, innerhalb der Spannungsreihe einen Bezugspunkt festzulegen. Man entschied sich dabei für den Wasserstoff. Dieser trennt — wie Sie wissen — in der Spannungsreihe die Metalle, die mit verdünnten Säuren reagieren, von denen, die gegenüber verdünnten Säuren beständig sind. Um die Potentialdifferenz zwischen dem Wasserstoff und einem beliebigen Metall zu messen, bedient man sich einer Wasserstoffelektrode (Bild 3-19 und 3-20). Sie besteht im wesentlichen aus einem Platinblech, das in Salzsäure taucht und ständig von Wasserstoffgas umspült wird. Der Wasserstoff löst sich im Platin, das dadurch gewisse Eigenschaften des Wasserstoffes annimmt. So zeigt diese Elektrode nicht mehr das Potential des Platins, sondern das des Wasserstoffs.

Die Wasserstoffelektrode stellt also ein Halbelement H_2/HCl dar. Sie kann mit jedem anderen Halbelement zu einem galvanischen Element vereinigt werden.

Als Bezugselektrode für die Potentiale der Metalle dient eine Wasserstoffelektrode, die bei $25^\circ C$ in eine Salzsäure von ganz bestimmter Konzentration ($1,184\text{-molar}^1$) taucht und von Wasserstoff mit Atmo-

¹ In einer $1,184\text{-molaren}$ Salzsäure ist ein Grammäquivalent Wasserstoffionen pro Liter wirksam.

sphärendruck umströmt wird. Sie wird als Normal-Wasserstoffelektrode bezeichnet.

Die (bei 25 °C) zwischen der Normal-Wasserstoffelektrode und einem anderen Halbelement (mit einer bestimmten Konzentration der Salz-

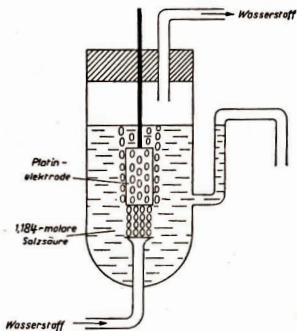


Bild 3-19

Schema einer Wasserstoffelektrode

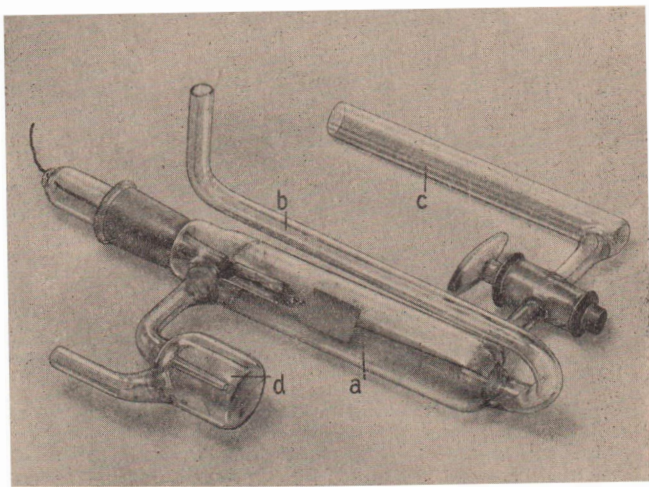


Bild 3-20. Wasserstoffelektrode. a Platinblech, b Wasserstoffzuführung, c Gefäß für zweites Halbelement, d Blasenähler

lösung) in stromlosem Zustand gemessene Potentialdifferenz wird als das **Normalpotential** E_0 des betreffenden Metalls bezeichnet. Für die Normal-Wasserstoffelektrode wurde das Normalpotential $E_0 = 0$ festgelegt.

Im Bild 3-21 ist die Messung des Normalpotentials des Zinks schematisch dargestellt. Die Wasserstoffelektrode taucht in Salzsäure, die Zinkelektrode in eine Zinksulfatlösung. (Beide Lösungen müssen dabei äquivalente Konzentrationen aufweisen.) Die beiden Lösungen stehen miteinander durch einen Stromschlüssel in leitender Verbindung. Das Zink wird mit der Normal-Wasserstoffelektrode durch einen metallischen Leiter verbunden. Dann schickt das Zink infolge seines hohen Lösungsdruckes Ionen in die Lösung:



und an der Zinkelektrode entsteht ein Elektronenüberschuß.

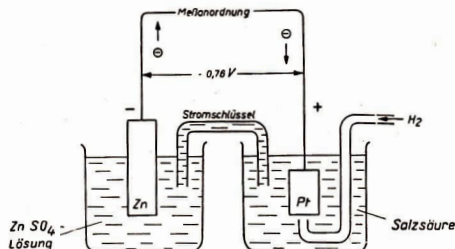


Bild 3-21
Normalpotential
des Zinks

Die Elektronen fließen durch den metallischen Leiter vom Zink zur Wasserstoffelektrode und entladen hier Wasserstoffionen aus der Salzsäure:



Der atomare Wasserstoff löst sich in der Platinelektrode.

Das Normalpotential E_0 des Zinks wird ermittelt, indem man in stromlosem Zustand die Potentialdifferenz mißt, die zwischen der Zink-Elektrode und der Normal-Wasserstoffelektrode besteht. Wir erhalten dafür einen Wert von 0,76 Volt.

Tauschen wir nun das Halbelement Zn/ZnSO_4 gegen ein Halbelement Cu/CuSO_4 aus, d. h. gegen eine Kupferelektrode, die in eine Kupfersulfatlösung taucht, so werden infolge des geringen Lösungsdruckes des Kupfers an der Kupferelektrode Kupferionen aus der Lösung elementar abgeschieden:



Da hierbei Elektronen aufgenommen werden, herrscht an der Kupferelektrode Elektronenmangel. Daher fließen nun die Elektronen von der Wasserstoffelektrode zum Kupfer (Bild 3-22), also gerade in der entgegengesetzten Richtung wie beim Zink. Die Elektronen werden an der Wasserstoffelektrode dem atomar im Platin gelösten Wasserstoff entzogen:



Die entstehenden Wasserstoffionen gehen in Lösung. *Beachten Sie, daß die in den Gleichungen (3-6) und (3-8) wiedergegebenen Vorgänge an der Wasserstoffelektrode einander entgegengesetzt sind!*

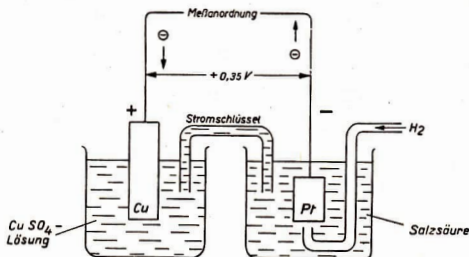


Bild 3-22
Normalpotential
des Kupfers

Messen wir in stromlosem Zustand die Potentialdifferenz zwischen der Kupfer- und der Wasserstoffelektrode, so erhalten wir einen Wert von 0,35 Volt. Dabei schlägt das Voltmeter aber in der entgegengesetzten Richtung aus wie vorher beim Zink.

Wie Sie wissen, wird bei einem galvanischen Element der Pol, an dem Elektronenüberschuß herrscht, als Minuspol bezeichnet, der entgegengesetzte Pol, an dem Elektronenmangel herrscht, als Pluspol. Bei dem aus Zink und Wasserstoff gebildeten galvanischen Element (Bild 3-21) ist die Zinkelektrode der Minuspol und die Wasserstoffelektrode der Pluspol. Bei dem aus Kupfer und Wasserstoff gebildeten galvanischen Element (Bild 3-22) ist dagegen die Wasserstoffelektrode der Minuspol und die Kupferelektrode der Pluspol. Das Normalpotential des Zinks erhält daher ein negatives Vorzeichen ($-0,76 \text{ V}$) und das Normalpotential des Kupfers ein positives Vorzeichen ($+0,35 \text{ V}$).

In der gleichen Weise wie für das Zink und das Kupfer lassen sich die Normalpotentiale auch für die anderen Metalle ermitteln. In Beilage 2 sind die Normalpotentiale für einige wichtige Metalle graphisch dargestellt. Alle diese Werte beziehen sich auf Lösungen, in denen pro Liter ein Grammäquivalent der betreffenden Metallionen wirksam ist. (Dabei ist zu beachten, daß die Zahl der wirksamen

Ionen stets etwas geringer ist als die Zahl der tatsächlich vorhandenen Ionen.) Aus Beilage 2 können Sie entnehmen, daß z. B. ein Daniell-Element, das die Metalle Zink und Kupfer in Lösungen der vorgeschriebenen Konzentration enthält, eine Potentialdifferenz, d. h. eine Urspannung oder EMK, von 1,11 Volt aufweisen wird. Wir erhalten diesen Wert, indem wir das Normalpotential des unedleren Metalls vom Normalpotential des edleren Metalls subtrahieren:

$$E = +0,35 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,11 \text{ V.}$$

In der gleichen Weise lassen sich auch für alle anderen Kombinationen zweier Metalle die auftretenden Potentialdifferenzen ermitteln.

Ermitteln Sie mit Hilfe der Beilage 2 die Potentialdifferenzen für die im Abschnitt 3.3. (Seite 54) erwähnten Kombinationen zweier Metalle!

C. Schwerpunkte für die Zusammenfassung

Gehen Sie bei der Zusammenfassung von der Spannungsreihe aus. Sie müssen in der Lage sein, mindestens acht Elemente aus dem Gedächtnis richtig einzuordnen. (Denken Sie dabei an die Versuche!)

Versuchen Sie dann in einer schematischen Übersicht festzuhalten, wie sich die Eigenschaften der Metalle innerhalb der Spannungsreihe verändern. Gehen Sie dabei von den chemischen Umsetzungen der Metalle mit Salzlösungen und mit verdünnten Säuren aus (Beispiele!). Erklären Sie anhand der in den Elektronenhüllen ablaufenden Veränderungen das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Metalle. Verwenden Sie die erweiterten Begriffe der Oxydation und Reduktion.

Weitere Schwerpunkte der Zusammenfassung müssen sein:

- Galvanische Elemente;
- Lösungsdruck und osmotischer Druck;
- Normal-Wasserstoffelektrode und Normalpotentiale;
- elektrochemische Korrosion.

D. Zusammenfassung

K	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Sn	Pb	[H]	Cu	Ag	Pt	Au
unedle Metalle								↔	edle Metalle			
sehr reaktionsfähig								↔	wenig reaktionsfähig			
heftige Reaktion								↔	keine Reaktion			
mit verdünnten Säuren									mit verdünnten Säuren			
starkes Bestreben,								↔	schwaches Bestreben,			
in Ionenform überzugehen,									in Ionenform überzugehen,			
d. h. Valenzelektronen									d. h. Valenzelektronen			
abzugeben									abzugeben			
deshalb gute Reduktionsmittel								↔	deshalb abnehmende			
									Reduktionswirkung			

schwaches Bestreben der positiven Metallionen, sich zu entladen, d. h. Elektronen aufzunehmen

deshalb abnehmende Oxydationswirkung

starker Lösungsdruck

negatives Normalpotential

↔ starkes Bestreben der positiven Metallionen, sich zu entladen, d. h. Elektronen aufzunehmen

↔ deshalb starke Oxydationsmittel

↔ geringer Lösungsdruck

↔ positives Normalpotential

Jedes Metall verdrängt die in der Spannungsreihe rechts von ihm stehenden Metalle aus ihren Salzlösungen.

Mit verdünnten Säuren setzen sich nur diejenigen Metalle um, die in der Spannungsreihe links vom Wasserstoff stehen.

Tauchen wir zwei verschiedene Metalle in eine Elektrolytlösung, so entsteht ein galvanisches Element. Dabei wird stets das unedlere Metall zerstört. Dieses liefert Elektronen, indem es infolge seines größeren Lösungsdruckes Kationen in die Lösung schickt. Je weiter die beiden Metalle in der Spannungsreihe auseinanderstehen, desto größer ist die Spannung solch eines galvanischen Elements.

Jedes Metall läßt sich, wenn es in die Lösung eines seiner Salze getaucht wird, gegenüber dieser Lösung auf Art und Größe dieser Aufladung, des sogenannten Potentials, ergeben sich aus der Wechselwirkung von Lösungsdruck und osmotischem Druck. Der Lösungsdruck nimmt innerhalb der Spannungsreihe von links nach rechts ab. Lösungen verschiedener Salze von gleicher Konzentration haben — bei gleicher Temperatur — den gleichen osmotischen Druck.

Um die Potentiale der Metalle messen und vergleichen zu können, wurde eine Bezugs elektrode geschaffen. Sie besteht aus einem Platinblech, das ununterbrochen von Wasserstoffgas umspült wird und hierbei einen Teil des Wasserstoffs löst. Diese Wasserstoffelektrode taucht in eine Salzsäure bestimmter Konzentration und wird nun mit den verschiedenen Metallen kombiniert, die in Lösungen bestimmter Konzentration eines ihrer Salze tauchen. Die Potentialdifferenz zwischen dieser sogenannten Normal-Wasserstoffelektrode und dem Metall wird als Normalpotential des betreffenden Metalls bezeichnet. Bei allen Metallen, die in der Spannungsreihe links vom Wasserstoff stehen, erhält das Normalpotential ein negatives Vorzeichen, da diese Metalle gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode als negative Elektroden auftreten. Bei den in der Spannungsreihe rechts vom Wasserstoff stehenden Metallen ist das Normalpotential positiv, da diese Metalle gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode als positive Elektroden auftreten.

Durch direkten Anschluß eines Voltmeters können wir nur die Klemmenspannung eines galvanischen Elements ermitteln. Die Urspannung

(elektromotorische Kraft) muß in stromlosem Zustand gemessen werden.

An Verbindungsstellen zwischen zwei verschiedenen Metallen besteht die Gefahr der elektrochemischen Korrosion. Durch Regenwasser, Luftfeuchtigkeit usw. kann es zur Bildung eines galvanischen Elements kommen. Bei dieser sogenannten Kontaktkorrosion wird das unedlere Metall zerstört. Zur elektrochemischen Korrosion kommt es auch an Metalloberflächen, die Fremdeinschlüsse aufweisen.

E. Übungen und Kontrollfragen

3-1. Was tritt ein, wenn in eine Blei(II)-nitratlösung der Reihe nach folgende Metalle eingetaucht werden?

- a) Magnesium,
- b) Kupfer,
- c) Eisen,
- d) Zinn.

Gleichungen! (Eisen und Zinn treten hier zweiwertig auf.)

3-2. Geben Sie für die Metalle der Aufgabe 3-1, die mit der Blei(II)-nitratlösung reagieren, die hierbei auftretenden Redoxvorgänge an!

3-3. Stellen Sie für folgende Ausgangsstoffe, soweit sie miteinander reagieren, die chemischen Gleichungen auf!

- a) Blei (hier zweiwertig), Kupfer(II)-nitrat,
- b) Zinknitrat, Blei,
- c) Magnesium, Zinksulfat,
- d) Eisen(II)-chlorid, Kupfer,
- e) Silbernitrat, Eisen (hier zweiwertig),
- f) Gold(III)-chlorid, Kupfer (hier zweiwertig).

3-4. Nennen Sie von den Reaktionen, deren Gleichungen Sie in den Aufgaben 3-1 und 3-3 aufgestellt haben, diejenige, die voraussichtlich am heftigsten verlaufen wird. Begründen Sie Ihre Antwort!

3-5. Warum wird ein Stahlblech, das verzinkt ist, nach Beschädigung dieser Schutzschicht in der freien Atmosphäre schneller zerstört, als ein ähnlich beschädigtes verzinktes Stahlblech? (Es ist vorteilhaft, wenn Sie hierzu ähnliche Überlegungen anstellen, wie wir sie als Erläuterung zum Bild 3-9 gebracht haben.)

3-6. Weshalb soll man zum Bearbeiten der Oberfläche von Aluminiumlegierungen nicht Bürsten oder Schleifscheiben verwenden, mit denen vorher schon andere Metalle bearbeitet wurden?

- 3-7. Welche Potentialdifferenzen ergeben sich nach Beilage 2 für folgende Metallpaare?
a) Zn/Ni b) Fe/Cu c) Pb/Ag d) Sn/Pt
- 3-8. Welche Metalle bilden bei den in der Aufgabe 3-7 aufgezählten Metallpaarungen den Minuspol und welche den Pluspol des galvanischen Elements? Begründen Sie die Antwort!
- 3-9. Weshalb sind nur solche Taschenlampenbatterien längere Zeit lagerfähig, bei denen ein möglichst reines Zink verwendet wurde?
- 3-10. Wird reines Zink mit verdünnter Salzsäure übergossen, so tritt nur eine schwache Wasserstoffentwicklung auf. Geben wir aber einige Tropfen Kupfer(II)-sulfatlösung hinzu, so wird die Wasserstoffentwicklung erheblich verstärkt. Begründen Sie diese Erscheinung!

4. Elektrolyse

A. Einführung und Wiederholung

Bei der Behandlung der Ionentheorie wurde schon angedeutet, daß beim Stromdurchgang durch eine Schmelze oder eine Lösung eines Elektrolyten stoffliche Veränderungen auftreten. Auf Grund der Kenntnisse, die Sie inzwischen erworben haben, können wir uns jetzt näher mit diesen elektrochemischen Vorgängen beschäftigen.

Zum Studium dieses Kapitels müssen Sie mit dem Wesen der elektrolitischen Dissoziation vertraut sein (vgl. Lbr. 1). Vor allem müssen Sie in der Lage sein, Dissoziationsgleichungen für Basen, Säuren und Salze aufzustellen und die Begriffe Kation und Anion, Katode und Anode sowie den erweiterten Oxydations- und Reduktionsbegriff richtig zu verwenden.

Da wir die elektrochemischen Vorgänge auch von der quantitativen Seite betrachten werden, müssen Sie ohne Schwierigkeiten stöchiometrische Berechnungen ausführen können (vgl. Lbr. 1). Wiederholen Sie dazu vor allem die Definitionen der Begriffe Atommasse, Molekülmasse, Äquivalentmasse, Grammatom, Grammolekül und Gramm-äquivalent.

B. Stoffvermittlung

4.1. Elektrolyse einer Salzschnmelze

Bei der Behandlung der Ionenbeziehung erfuhren Sie bereits, daß nicht nur die wäßrigen Lösungen, sondern auch die Schmelzen der Salze den

elektrischen Strom leiten. Ein Versuch soll uns zeigen, welche Vorgänge beim Stromdurchgang durch eine Salzschnelze an den Elektroden ablaufen.

Versuch 4-1

Ein U-Rohr aus schwerschmelzbarem Glas wird mit Zinkchlorid gefüllt und mit zwei Kohleelektroden versehen (vgl. Bild 4-1. Es ist günstig, wenn die als Katode geschaltete Elektrode etwas länger ist als die Anode). Dann wird das U-Rohr kräftig erhitzt. Wenn alles Zinkchlorid geschmolzen ist (Schmelzpunkt 313 °C), schließlich wir den Stromkreis. Nach kurzer Zeit zeigt sich an der Anode ein schwach gelbgrünes Gas, das in das als Vorlage verwendete Becherglas hinüberströmt. Die Farbe, der Geruch und die im Vergleich zur Luft große Dichte des Gases — es sammelt sich am Boden des Becherglases an — zeigen, daß es sich um Chlor handelt (*Vorsicht! Chlor ist sehr giftig!*). Inzwischen sammelt sich am Boden des U-Rohres ein geschmolzenes Metall. Es kann sich nur um Zink (Schmelzpunkt 419 °C) handeln, das an der Katode entstanden ist und sich infolge seiner gegenüber der Salzschnelze höheren Dichte am Boden abgesetzt hat.

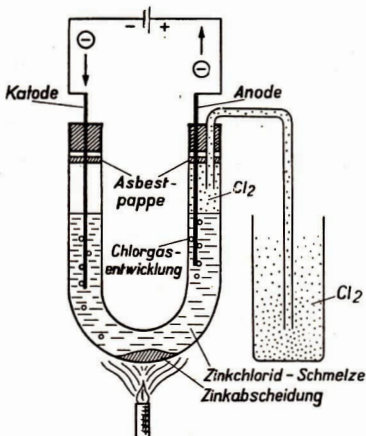
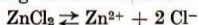


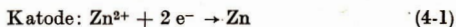
Bild 4-1
Schmelzflußelektrolyse
des Zinkchlorids

Die an den Elektroden abgelaufenen Vorgänge lassen sich auf Grund der Dissoziationsgleichung des Zinkchlorids

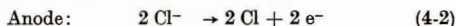


leicht erklären. An der Katode herrscht Elektronenüberschuß, da sie mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist. An der Anode

herrscht Elektronenmangel, da sie mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist. Sobald der Stromkreis geschlossen wird, wandern die (positiv geladenen) Kationen Zn^{2+} zur (negativ geladenen) Katode, wo sie unter Aufnahme von — dort im Überschuß vorhandenen — Elektronen zu elementarem Zink entladen werden.



Die (negativ geladenen) Anionen Cl^{-} wandern zur (positiv geladenen) Anode. Sie werden dort zu elementarem Chlor Cl_2 entladen, indem sie die die Ladung bewirkenden Elektronen an die Anode — an der Elektronenmangel herrscht — abgeben.



Das Zinkchlorid ist also mit Hilfe des elektrischen Stromes in die Elemente zerlegt worden.

Eine solche durch den elektrischen Strom bewirkte Zerlegung einer Verbindung wird als **Elektrolyse** bezeichnet.

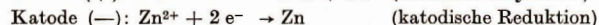
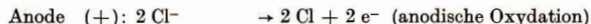
Der Entladung der Chloridionen Cl^{-} zu ungeladenen Chloratomen Cl folgt aber an der Anode noch ein zweiter Vorgang. Die Chloratome treten paarweise zu Chlormolekülen Cl_2 zusammen:



Dem **primären Vorgang** der Entladung der Ionen folgt ein **sekundärer Vorgang**, die Vereinigung zu Molekülen. Nur der primäre Vorgang ist elektrochemischer Natur. Der sekundäre Vorgang verläuft unabhängig vom Fließen des elektrischen Stromes. Solche sekundären Vorgänge treten bei vielen Elektrolysen auf.

4.2. Anodische Oxydation und katodische Reduktion

Sie werden ohne Schwierigkeit erkennen, daß es sich bei den in den Gleichungen (4-1) und (4-2) dargestellten Vorgängen um die beiden Teilreaktionen einer Redoxreaktion handelt. An der Anode findet eine Oxydation (Elektronenabgabe), an der Katode eine Reduktion (Elektronenaufnahme) statt. Oxydation und Reduktion sind also in diesem Falle räumlich voneinander getrennt. Man spricht hier von einer anodischen Oxydation und von einer katodischen Reduktion:



Es ist notwendig, an dieser Stelle auf die richtige Verwendung der Begriffe **Anode** und **Katode** einzugehen. *Vergleichen Sie die folgenden Ausführungen ständig mit Bild 4-2!*

Wie Sie am vorstehenden Beispiel einer Schmelzflußelektrolyse gesehen haben, trägt bei der Elektrolyse die mit dem Pluspol einer Spannungsquelle verbundene Elektrode die Bezeichnung **Anode**, die mit dem Minuspol einer Spannungsquelle verbundene Elektrode die Bezeichnung **Katode**. Diesen Zusammenhang der Begriffe Pluspol und Anode einerseits und Minuspol und Katode andererseits dürfen Sie nicht auf die galvanischen Elemente übertragen. Während sich bei der Elektrolyse die Angaben Plus- und Minuspol auf die Pole der Spannungsquelle beziehen, an die die beiden Elektroden angeschlossen sind, stellt das galvanische Element selbst eine solche Spannungsquelle dar (vgl. Bild 4-2). Die Vorgänge bei der Elektrolyse sind

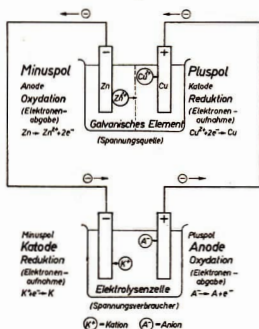


Bild 4-2

Gegenüberstellung von galvanischem Element und Elektrolysenzelle

also denen, die in einem galvanischen Element ablaufen, gerade entgegengesetzt. Die elektrochemischen Vorgänge im galvanischen Element laufen — einen geschlossenen Stromkreis vorausgesetzt — infolge der zwischen den beiden Halbelementen bestehenden Potentialdifferenz von selbst ab. Dagegen laufen in einer Elektrolysenzelle nur dann elektrochemische Vorgänge ab, wenn an die beiden Elektroden eine Spannung angelegt wird, d. h., wenn ein äußerer Zwang herrscht.

Die Angaben **Plus- und Minuspol** beziehen sich immer auf die beiden **Pole einer Spannungsquelle**.

Im Gegensatz dazu beziehen sich die Angaben **Katode** und **Anode** auf die **elektrochemischen Vorgänge**, die an den Elektroden stattfinden.

An der Katode nehmen die reagierenden Teilchen stets Elektronen auf, es findet also eine Reduktion statt. Im Bild 4-2 nehmen an der Katode des **galvanischen Elements (Pluspol!)** die Kupferionen Cu^{2+} (also Kationen) je zwei Elektronen auf und werden zu elementarem Kupfer reduziert.

An der Katode einer **Elektrolysenzelle** (*Minuspol*!) nehmen gleichfalls Kationen (z. B. Cu^{2+}) Elektronen auf und gehen in den elementaren (ungeladenen) Zustand über.

An der Anode geben die reagierenden Teilchen stets Elektronen ab, es findet also eine Oxydation statt. Im Bild 4-2 geben an der Anode des **galvanischen Elements** (*Minuspol*!) Zinkatome je zwei Elektronen ab und gehen als Zinkionen Zn^{2+} (also Kationen) in Lösung. An der Anode einer **Elektrolysenzelle** (*Pluspol*!) geben Anionen (z. B. Cl^-) ihre überzähligen Elektronen ab und gehen in den elementaren (ungeladenen) Zustand über.

Es gelten also folgende Begriffspaare:

Galvanisches Element

Minuspol = Anode **Pluspol** = Katode

Elektrolysenzelle

Minuspol = **Katode** **Pluspol** = **Anode**

Dabei wird — wie durch den Druck hervorgehoben wurde — beim galvanischen Element meist von Minuspol und Pluspol gesprochen, bei der Elektrolyse dagegen meist von Katode und Anode.

Wir wollen das abschließend noch vom Standpunkt des Elektronenflusses betrachten. *Nehmen Sie dazu Bild 4-2 zu Hilfe!*

Am Minuspol herrscht stets Elektronenüberschuß.

Am Pluspol herrscht stets Elektronenmangel.

An der Anode werden stets Elektronen an den äußeren Stromkreis abgegeben.

An der Katode werden stets Elektronen aus dem äußeren Stromkreis aufgenommen.

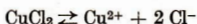
4.3. Elektrolyse wäßriger Lösungen

Bei der Elektrolyse einer wäßrigen Lösung liegt außer dem gelösten Elektrolyten noch das Wasser vor, das in vielen Fällen an den Elektrodenvorgängen unmittelbar beteiligt ist. Wir wollen aber zunächst ein einfacheres Beispiel betrachten, bei dem das Wasser nur als Lösungsmittel auftritt.

In ein U-Rohr, an dem in der Mitte ein drittes Glasrohr angebracht ist, füllen wir eine wäßrige Lösung von Kupfer(II)-chlorid CuCl_2 (vgl. Bild 4-3). Schließen wir die beiden Elektroden an eine Gleichspannungsquelle an, so ist nach einigen Minuten an der Anode ein Gas festzustellen. Die durch das Gas verdrängte Lösungsmenge weicht in das offene mittlere Glasrohr aus. Wie im Versuch 4-1 handelt es sich auch hier um Chlor. Gleichzeitig ist an der Katode ein deutlich

sichtbarer roter Beschlag entstanden, bei dem es sich um Kupfer handelt.

Wir müssen nun wieder die Elektrodenvorgänge näher betrachten. Das Kupfer(II)-chlorid zerfällt bei der elektrolytischen Dissoziation nach der Gleichung



in positive Kupferionen Cu^{2+} und negative Chloridionen Cl^- .

Die Kationen Cu^{2+} sind zur Katode gewandert und dort zu Kupferatomen entladen worden. Die Anionen Cl^- sind zur Anode gewandert und dort zu Chloratomen entladen worden.

Dazu mußten die Kupferionen Cu^{2+} Elektronen aufnehmen, die Chloridionen Cl^- dagegen Elektronen abgeben.

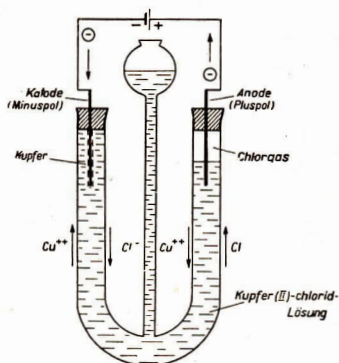
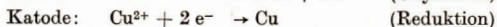
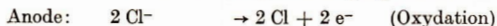


Bild 4-3
Elektrolyse einer
Kupfer(II)-chloridlösung

An den Elektroden fanden also folgende Vorgänge statt:



Die an der Anode primär entstandenen Chloratome Cl vereinigen sich sekundär zu Chlormolekülen:



Vergleichen Sie den vorstehenden Text mit Beilage 3, Bild 1!

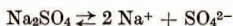
So übersichtlich verläuft die Elektrolyse einer wässrigen Elektrolyt-lösung aber nur dann, wenn das Wasser an den Elektrodenvorgängen nicht beteiligt ist.

Da auch das Wasser — wie Sie schon erfahren haben — zu einem geringen Teil in Ionen zerfällt



treten in einer wäßrigen Salzlösung neben den Metallionen und den Säurerestionen des Salzes auch Wasserstoffionen und Hydroxidionen auf. Daher kommen für die Entladung an der Katode und an der Anode je zwei verschiedene Arten von Ionen in Betracht.

Wir wollen das Natriumsulfat Na_2SO_4 als Beispiel wählen:



In einer Natriumsulfatlösung sind

die Kationen Na^+ und H^+ und

die Anionen SO_4^{2-} und OH^-

vorhanden. Ein Versuch wird uns zeigen, welche von diesen Ionen entladen werden.

Versuch 4-3

Für die Elektrolyse einer Natriumsulfatlösung verwenden wir zweckmäßigerweise den im Bild 4-4 wiedergegebenen sogenannten Hofmannschen Apparat. Schließen wir die beiden Elektroden an eine Gleichspannungsquelle an, so setzt sofort an beiden Elektroden eine Gasentwicklung ein.

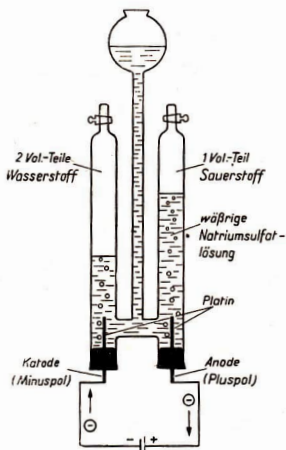
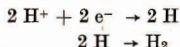


Bild 4-4

Hofmannscher Apparat zur elektrolytischen Zerlegung des Wassers

Dabei entsteht an der Katode doppelt soviel Gas wie an der Anode. Das an der Katode entstandene Gas läßt sich entzünden. Es brennt mit schwachblauer Flamme und erweist sich als Wasserstoff. Das Gas an der Anode bringt einen glimmenden Holzspan zum Aufflammen, es handelt sich um Sauerstoff¹.

An der Katode wurden also die Wasserstoffionen entladen:



Der an der Anode entstandene Sauerstoff stammt aus den Hydroxidionen, die nach folgender Gleichung entladen wurden:



Je zwei Hydroxidionen zerfallen also bei ihrer Entladung an der Anode in ein Wassermolekül und ein Sauerstoffatom, wobei 2 Elektronen frei werden. Die primär entstehenden Sauerstoffatome setzen sich sekundär zu Sauerstoffmolekülen um:



Vergleichen Sie zum vorstehenden Text Beilage 3, Bild 4!

Die Elektrolyse der Natriumsulfatlösung läuft also auf eine elektrolitische Zerlegung des Wassers hinaus. An der Anode werden Hydroxidionen, an der Katode Wasserstoffionen entladen. Dadurch wird an beiden Elektroden das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers gestört. Da das Ionenprodukt des Wassers (bei gegebener Temperatur) einen konstanten Wert (bei 22 °C $10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{l}^2$) besitzt, muß sich bei der im Versuch 4-3 durchgeführten Elektrolyse an der Anode ein Überschuß an Wasserstoffionen und an der Katode ein Überschuß an Hydroxidionen bilden. Das läßt sich experimentell nachweisen.

Versuch 4-4

Da es uns hierbei nicht auf den Nachweis der entstehenden Gase ankommt, können wir ein einfaches U-Rohr verwenden (vgl. Bild 4-5). Die Stopfen, mit denen die Kohleelektroden eingesetzt werden, sind seitlich eingekerbt, damit die Gase entweichen können. Schließen wir die beiden Elektroden an die Pole einer Gleichspannungsquelle an, so läßt sich nach einiger Zeit mit Hilfe eines Indikators an der Anode eine saure, an der Katode eine basische Reaktion nachweisen.

Außer den Hydroxidionen OH^- , die an der Anode entladen wurden, sind auch die Sulfationen SO_4^{2-} zur Anode gewandert. Diese ergeben

¹ Da sich Sauerstoff im Wasser leichter löst als Wasserstoff, erhält man das Volumenverhältnis 1:2 nur dann, wenn man den Versuch zunächst so lange bei geöffneten Hähnen laufen läßt, bis sich die Elektrolytlösung mit den entstehenden Gasen gesättigt hat.

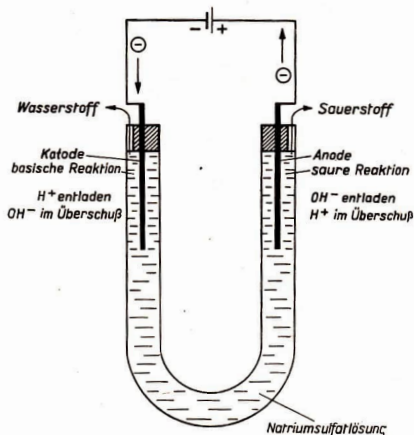


Bild 4-5

Nachweis der sauren
Reaktion an der Anode
und der basischen
Reaktion an der Katode

mit den dort im Überschuss vorliegenden Wasserstoffionen H^+ Schwefelsäure H_2SO_4 .

Außer den Wasserstoffionen H^+ , die an der Katode entladen wurden, sind auch die Natriumionen Na^+ zur Katode gewandert. Diese ergeben mit den dort im Überschuss vorliegenden Hydroxidionen OH^- Natronlauge $NaOH$.

Selbstverständlich ist eine saure Reaktion im Anodenschenkel und eine basische Reaktion im Katodenschenkel des U-Rohres nur festzustellen, solange die Gesamtlösung nicht durchmischt wurde. Verschießen wir das U-Rohr mit 2 Stopfen und schütteln wir die Lösung kräftig um, so erhalten wir wieder eine (neutral reagierende) Natriumsulfatlösung, wie sie zu Beginn des Versuchs vorlag. Durch die Elektrolyse ist lediglich eine geringe Menge Wasser verbraucht worden.

Abschließend können wir feststellen:

Bei der Elektrolyse wird durch eine Spannungsquelle an der einen Elektrode ein Elektronenüberschuß (Katode), an der anderen Elektrode ein Elektronenmangel (Anode) verursacht.

Dadurch werden zwei Vorgänge hervorgerufen:

1. die Wanderung der (positiven) Kationen zur (negativen) Katode und die Wanderung der (negativen) Anionen zur (positiven) Anode;
2. die Entladung von Ionen an diesen Elektroden.

Häufig setzen sich die bei der Entladung (*Primärreaktion*) zunächst entstehenden Atome noch weiter um (*Sekundärreaktion*).

4.4. Zersetzungsspannung und Überspannung

Sie werden zunächst überrascht gewesen sein, daß aus der Kupfer(II)-chloridlösung die Metallionen Cu^{2+} und die Säurerestionen Cl^- , aus der Natriumsulfatlösung dagegen die Wasserstoffionen H^+ und die Hydroxidionen OH^- entladen wurden.

Dazu ist allgemein zu sagen:

Liegen bei einer Elektrolyse mehrere Kationen bzw. mehrere Anionen vor, so werden an der Katode und an der Anode dasjenige Kation und dasjenige Anion elementar abgeschieden, die sich am leichtesten entladen lassen, d. h., für deren Entladung die niedrigste Spannung ausreicht.

Die Spannung, die mindestens aufzuwenden ist, um eine Elektrolyse, d. h. eine elektrolytische Zersetzung, aufrechtzuerhalten, wird als *Zersetzungsspannung* bezeichnet. Die Zersetzungsspannung ergibt sich im einfachsten Falle als Differenz der Normalpotentiale der zu entladenden Ionen:

$$E_A - E_K = \Delta E \quad (4-1)$$

Dabei ist: E_A das Normalpotential des zu entladenden Anions

E_K das Normalpotential des zu entladenden Kations

ΔE die Differenz der Normalpotentiale der zu entladenden Ionen.

Für die Kupfer(II)-chloridlösung ergibt sich folgendes: Das Normalpotential des Kupfers beträgt lt. Beilage 2 + 0,35 Volt, das Normalpotential des Chlors +1,36 Volt. (Es gibt auch eine Spannungsreihe der Nichtmetalle, die wir aber in diesem Lehrbrief nicht behandeln können.)

Die Differenz der beiden Normalpotentiale beträgt deshalb nach Gleichung (4-1):

$$(+1,36 \text{ Volt}) - (+0,35 \text{ Volt}) = 1,01 \text{ Volt.}$$

Für die Zersetzung einer Kupfer(II)-chloridlösung muß also mindestens eine Spannung von 1,01 Volt aufgewandt werden. In Wirklichkeit liegt die Zersetzungsspannung für eine Kupfer(II)-chloridlösung etwas höher, da auch der innere Widerstand der Elektrolysenzelle überwunden werden muß.

Selbstverständlich gilt die vorstehende Berechnung nur dann, wenn die Kupferchloridelektrolyse unter den Bedingungen durchgeführt wird, unter denen die Normalpotentiale ermittelt werden (l-normale Lösung, 25 °C, vgl. Abschn. 3.6.). Für andere Temperaturen und andere Konzentrationen der Elektrolytlösung ergeben sich für E_A und E_K andere Werte.

Wir wollen diese Überlegungen nun auf weitere Elektrolytlösungen anwenden:

Würde bei der Elektrolyse einer Natriumchloridlösung an der Katode Natrium abgeschieden, so wäre, da das Normalpotential des Natriums -2,71 Volt beträgt, eine Zersetzungsspannung von mindestens

$$(+1,36 \text{ Volt}) - (-2,71 \text{ Volt}) = 4,07 \text{ Volt}$$

notwendig. Wie wir eingangs betonten, wird von mehreren in einer Lösung vorhandenen Kationen an der Katode stets das abgeschieden, für dessen Entladung die niedrigste Spannung ausreicht. In der Natriumchloridlösung sind neben den Natriumionen Na^+ auch Wasserstoffionen H^+ enthalten. Wir wollen nun errechnen, welche Zersetzungsspannung für die Elektrolyse einer Natriumchloridlösung notwendig ist, wenn dabei an der Katode Wasserstoffionen entladen werden. Dabei dürfen wir in die Gleichung (4-1) für E_K nicht das Normalpotential des Wasserstoffs (0 Volt) einsetzen. Wir wiesen schon darauf hin, daß sich die Normalpotentiale auf eine bestimmte Konzentration beziehen. So bezieht sich das Normalpotential des Wasserstoffs (0 Volt) auf eine Lösung mit einer wirksamen Wasserstoffionenkonzentration von 1 Mol/Liter, also auf eine Säure. In einer Natriumchloridlösung ist die Konzentration der Wasserstoffionen (10^{-7} Mol/Liter) weit aus geringer. Für die Entladung der Wasserstoffionen aus einer neutralen, d. h. weder sauer noch basisch reagierenden Salzlösung muß — nach Berechnungen, auf die wir hier verzichten wollen — in die Gleichung (4-1) für E_K der Wert $-0,41$ Volt eingesetzt werden. Demnach ergibt sich für die Elektrolyse einer Natriumchloridlösung, wenn dabei an der Katode Wasserstoffionen entladen werden, eine Zersetzungsspannung von mindestens

$$(+1,36 \text{ Volt}) - (-0,41 \text{ Volt}) = 1,77 \text{ Volt.}$$

Diese Zersetzungsspannung ist wesentlich niedriger als jene (4,07 Volt), die sich ergäbe, wenn an der Katode nicht Wasserstoffionen, sondern Natriumionen entladen würden. Deshalb wird bei der Elektrolyse einer Natriumchloridlösung an der Katode nicht Natrium, sondern Wasserstoff abgeschieden.

Nehmen Sie nun die Beilage 2 zur Hand und zeichnen Sie dort mit Bleistift das Potential ($-0,41 \text{ V}$) ein, das die Wasserstoffionen in einer neutralen Salzlösung besitzen.

Aus wäßrigen Lösungen werden nicht nur Kupfer und die edleren Metalle leichter abgeschieden als Wasserstoff, sondern alle Metalle, deren Normalpotential einen positiveren Wert besitzt als $-0,41$ Volt. Demnach können wir aus wäßrigen Lösungen auch die unedlen Metalle Blei, Zinn und Nickel elektrolytisch abscheiden.

Auf Grund dieser Überlegungen müßten wir annehmen, daß Eisen, Chrom, Zink, Aluminium, Magnesium, Natrium und Kalium, deren Normalpotentiale negativere Werte besitzen als $-0,41$ Volt, aus wäßrigen Lösungen nicht entladen werden können. Dem steht allerdings die Tatsache gegenüber, daß das *Verchromen* von Werkstücken aus Stahl auf elektrolytischem Wege erfolgt.

Auch Eisen und Zink lassen sich aus ihren wäßrigen Salzlösungen elektrolytisch abscheiden. Das beruht darauf, daß die Entladung der Wasserstoffionen an den meisten Elektroden gehemmt wird. Will man die Wasserstoffionen trotz dieser Hemmung entladen, so muß eine höhere Spannung aufgewandt werden. Die zusätzlich notwendige Spannung wird als Überspannung des Wasserstoffs bezeichnet. Infolge dieser Überspannung ist für die Entladung von Wasserstoffionen eine höhere Spannung erforderlich als für die Entladung von Eisen-, Chrom- und Zinkionen. Durch Ausnutzen dieser Überspannung können daher auch noch die Metalle Eisen, Chrom und Zink aus wäßrigen Lösungen abgeschieden werden. *Suchen Sie diese Metalle in Beilage 2 auf!*

verbraucht, in einem galvanischen Element wird Elektroenergie erzeugt. Die in einer Elektrolysenzelle ablaufenden elektrochemischen Vorgänge müssen also denen, die in einem galvanischen Element ablaufen, gerade entgegengesetzt sein.

In einem galvanischen Element laufen die elektrochemischen Vorgänge von selbst ab, sobald der Stromkreis geschlossen ist. In einer Elektrolysenzelle muß durch Anlegen einer Spannung ein äußerer Zwang ausgeübt werden, wenn elektrochemische Umsetzungen stattfinden sollen. Wir können aber auch an ein galvanisches Element, z. B. an ein Daniell-Element, eine äußere Spannung anlegen. Geschieht das so, daß der Minuspol des Daniell-Elements mit dem Minuspol der äußeren Spannungsquelle und der Pluspol des Daniell-Elements mit dem Pluspol der äußeren Spannungsquelle verbunden wird, so wirken die beiden Spannungsquellen einander entgegen (vgl. Bild 4-6). Ist nun die angelegte äußere Spannung größer als die des Daniell-Elements, so wird dadurch im Daniell-Element eine Umkehrung des Elektronenstroms erzwungen.

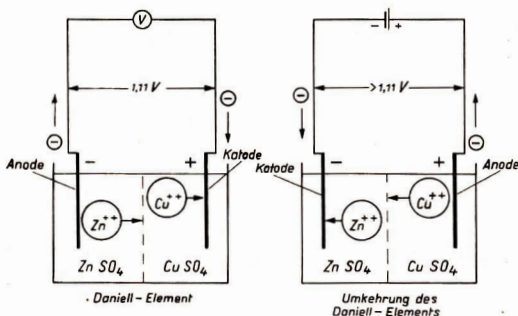
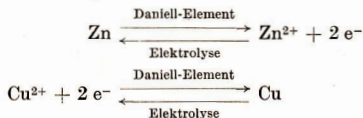


Bild 4-6. Umkehrung des Daniell-Elements durch Anlegen einer höheren äußeren Spannung

Selbstverständlich verlaufen dann auch die Elektrodenvorgänge im Daniell-Element umgekehrt. Es findet nun eine Elektrolyse statt:



Wie aus den beiden Gleichungen hervorgeht, kann durch das Anlegen einer höheren äußeren Spannung erreicht werden, daß das edlere

Kupfer in Ionenform in Lösung geht, während das unedlere Zink in elementarer Form abgeschieden wird. Das Daniell-Element kann also, indem man es Pluspol zu Pluspol und Minuspol zu Minuspol mit einer stärkeren Spannungsquelle verbindet, regeneriert werden.

Diese Umkehrbarkeit der elektrochemischen Vorgänge nutzen wir bei den Akkumulatoren¹ (Sammlern) aus. Es sind vor allem zwei Akkumulatoren im Gebrauch, der Bleisammler und der Nickel-Kadmium-Sammler.

4.5.1. Der Bleiakкумулятор

Versuch 4-5

Zwischen zwei Bleiplatten wird eine 20%ige Schwefelsäure der Elektrolyse unterworfen. Dabei entsteht — wie im Versuch 4-3 — an der Katode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff. Gleichzeitig überzieht sich die Anode mit einem braunen Überzug von Blei(IV)-oxid (Bleiodioxid) PbO_2 (vgl. Bild 4-7). Nach einiger Zeit schalten wir die ange-

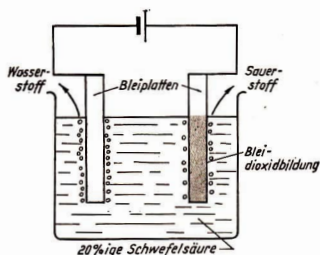


Bild 4-7

Herstellung (Formierung) eines Bleiakкумуляtors

legte Spannung ab und verbinden die beiden Bleiplatten mit einem empfindlichen Voltmeter. An einem Zeigerausschlag ist zu erkennen, daß die Elektrolysenzelle jetzt selbst zur Spannungsquelle geworden ist. Es ist eine galvanische Kette



entstanden.

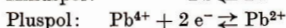
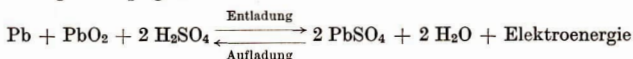
Diese galvanische Kette liegt den Bleiakkumulatoren zugrunde. Die Bleiplatte ist der Minuspol, die Blei(IV)-oxidplatte der Pluspol des Bleisammlers.

¹ *accumulare* (lat.) anhäufen, hier das Anhäufen von elektrischer Energie.

Da die Akkumulatoren erst durch Aufladung zu galvanischen Elementen werden, bezeichnen wir sie als *Sekundärelemente*. Wir stellen sie den *Primärelementen* gegenüber, worunter wir jene galvanischen Elemente (Daniell-Element, Leclanché-Element) verstehen, die nicht erst durch Aufladen zu Spannungsquellen werden.

In jedem Akkumulator können zwei einander entgegengesetzte elektrochemische Vorgänge ablaufen. Sie werden als Aufladung und Entladung bezeichnet.

Die im Bleiakkumulator ablaufenden elektrochemischen Vorgänge sind ziemlich kompliziert. Wir können hier nur für die Gesamtreaktion eine Gleichung angeben, die die wirklichen Verhältnisse annähernd richtig widerspiegelt:



Bei der Entladung wandeln sich also sowohl das Blei als auch das Blei(IV)-oxid in Blei(II)-sulfat um. Dabei wird Elektroenergie abgegeben. Wie aus der Gleichung hervorgeht, wird bei der Entladung gleichzeitig Schwefelsäure verbraucht. Mit fortschreitender Entladung verringert sich demnach die Konzentration und damit die Dichte der Schwefelsäure. Die Dichte kann mit einem Aräometer (Senkspindel) leicht bestimmt werden. Auf diese Weise ist es möglich, jederzeit den Ladungszustand eines Akkumulators zu ermitteln.

Bei der Aufladung wird dem Akkumulator Elektroenergie zugeführt. Dadurch wird das Blei(II)-sulfat wieder in Blei bzw. Blei(IV)-oxid zurückverwandelt.

Wir wollen nun den Aufbau eines Bleiakkumulators kurz betrachten (vgl. Bild 4-8): In einem Behälter aus Glas oder Plaste (Hartgummi, PVC) befinden sich mehrere Gitter aus Hartblei (Blei mit einem Zusatz von Antimon). Diese Gitter sind mit sogenannten *aktiven Massen* ausgefüllt. Wenn der Akkumulator aufgeladen ist, bestehen diese aktiven Massen in den nebeneinanderliegenden Platten abwechselnd aus schwammigem Blei und aus Blei(IV)-oxid PbO_2 . Die mit Blei ausgefüllten Platten einerseits und die mit Blei(IV)-oxid ausgefüllten Platten andererseits sind durch je eine Polbrücke miteinander verbunden. Zwischen den Blei(IV)-oxidplatten und den Bleiplatten besteht eine Spannung von etwa 2 Volt. Meist sind bei den Akkumulatoren mehrere Zellen hintereinandergeschaltet (im 6-Volt-Akkumulator drei Zellen, im 12-Volt-Akkumulator sechs Zellen).

Bleisammler sind verhältnismäßig empfindlich gegen mechanische Beanspruchung und bedürfen einer sorgfältigen Wartung. Insbesondere sind folgende Punkte zu beachten:

1. Die Säure soll 10 mm über dem Oberrand der Platten stehen.
2. Die Dichte der Schwefelsäure soll in geladenem Zustand nicht mehr als $1,25 \text{ g/cm}^3$ und in ungeladenem Zustand nicht weniger als $1,15 \text{ g/cm}^3$ betragen¹. Durch Verdunsten von Wasser erhöht sich die Dichte der Säure allmählich, es muß dann destilliertes Wasser nachgefüllt werden.
3. Aus den Gittern wird im Laufe der Zeit — vor allem durch mechanische Erschütterungen und durch stoßweise Belastung — etwas aktive Masse herausgerissen. Der Bodenschlamm, der sich dadurch bildet, kann zu einem Kurzschluß zwischen den Platten führen. An der Braunfärbung eines eingetauchten Holzstäbchens kann die Höhe des Bodenschlammes abgelesen werden.
4. Bei einer zu weit gehenden Entladung des Akkumulators geht das Bleisulfat in eine kristalline Form über, die sich bei der folgenden Aufladung nicht mehr oxydieren läßt (die in der Gleichung wiedergegebene Gesamtreaktion ist also nicht in vollem Maße umkehrbar). Diese sogenannte *Sulfatierung* setzt die Leistungsfähigkeit des Akkumulators stark herab. Sie tritt auch dann ein, wenn ein Akkumulator längere Zeit nicht verwendet wird. Daher muß ein unbenutzter Akku-

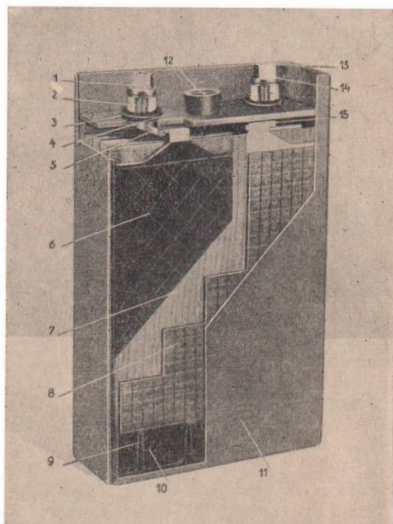


Bild 4-8

Schnittmodell einer Zelle
eines Bleiakkumulators

- 1 = pos. Polschraube
- 2 = Gewindebuchse
- 3 = Polring
- 4 = Zellendeckel
- 5 = pos. Polbrücke
- 6 = pos. Platte
- 7 = Kombischeider
- 8 = neg. Platte
- 9 = Bodenprismen
- 10 = Bodenschlammraum
- 11 = Zellengefäß
- 12 = Gummistopfen
- 13 = neg. Polschraube
- 14 = Unterlegscheiben
- 15 = neg. Polbrücke

¹ Es gibt auch Typen von Bleisammlern, bei denen hiervon abweichende Werte für die Dichte vorgeschrieben sind. Beachten Sie daher in jedem Falle die Benutzungsanleitung.

mulator im Abstand von höchstens 8 Wochen aufgeladen werden. Andernfalls wird er infolge Sulfatierung rasch unbrauchbar.

5. Außerdem kann ein Bleiakkumulator auch durch zu hohe Stromstärke, insbesondere durch Stromstöße, geschädigt werden.

4.5.2. Der Nickel-Kadmium-Akkumulator

Der Nickel-Kadmium-Akkumulator besitzt gegenüber dem Bleiakkumulator einige Vorzüge; so ist er vor allem von wesentlich geringerem Gewicht. Er ist aber auch verhältnismäßig unempfindlich gegenüber Erschütterungen und kann bis zu einem Jahr ungeladen bleiben. Allerdings besitzt eine Zelle des Nickel-Kadmium-Akkumulators, wenn er frisch aufgeladen ist, nur eine Klemmenspannung von 1,4 Volt, die noch dazu mit beginnender Entladung sehr rasch absinkt, so daß nur mit einer Spannung von 1,2 Volt pro Zelle gerechnet werden kann.

Der Nickel-Kadmium-Akkumulator besitzt ein Gehäuse aus vernickeltem Stahlblech (vgl. Bild 4-9) und wird daher auch als *Stahlsammler* bezeichnet. Als aktive Massen liegen im geladenen Zustand schwammiges Kadmium und Nickel(III)-hydroxid vor. Als Elektrolyt

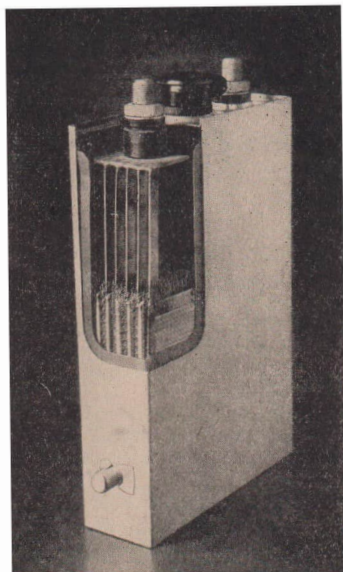


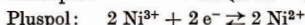
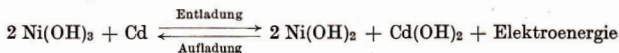
Bild 4-9
Nickel-Kadmium-Akku-
mulator im Schnitt

dient beim Nickel-Kadmium-Akkumulator 20%ige Kalilauge. Es handelt sich also um eine galvanische Kette:



Dabei bildet die Kadmiumelektrode den Minuspol und die Nickel-elektrode den Pluspol.

Die im Nickel-Kadmium-Akkumulator ablaufenden Vorgänge können wir in folgender Gleichung zusammenfassen:



Außer dem Nickel-Kadmium-Akkumulator gibt es noch den Nickel-Eisen-Akkumulator, bei dem am Minuspol an Stelle des schwammigen Kadmiums schwammiges Eisen verwendet wird.

Bei der Wartung der Nickel-Kadmium- bzw. Nickel-Eisen-Akkumulatoren ist zu beachten, daß sie niemals mit Bleiakkumulatoren im gleichen Raum aufgeladen werden dürfen, da sie sehr empfindlich gegenüber Schwefelsäuredämpfen sind.

Abschließend können wir feststellen:

Die Akkumulatoren ermöglichen es uns, elektrische Energie zu speichern. Bei der Aufladung wird elektrische Energie in chemische Energie verwandelt, bei der Entladung dagegen chemische Energie in elektrische Energie.

Wir haben hier ein wichtiges Beispiel dafür, daß die verschiedenen Arten der Energie ineinander umgewandelt werden können.

4.6. Faradaysche Gesetze

4.6.1. Erstes Faradaysches Gesetz

Unsere bisherigen Betrachtungen zur Elektrolyse trugen qualitativen Charakter. Wir wollen uns nun noch der quantitativen Seite der Elektrolyse zuwenden. Zwischen der bei einer Elektrolyse angewandten Elektrizitätsmenge und den Stoffmengen, die an den Elektroden abgeschieden werden, bestehen bestimmte Beziehungen, die sich verhältnismäßig einfach erklären lassen.

Wir wollen von Elektrolysen ausgehen, die in den vorangegangenen Abschnitten besprochen wurden. Schalten wir drei Elektrolysenzellen hintereinander (Bild 4-10), so fließt durch jede Zelle die gleiche Elektrizitätsmenge.

Wie Sie wissen, sind zur Entladung eines Kupferions Cu^{2+} und eines Zinkions Zn^{2+} jeweils zwei Elektronen erforderlich. Nehmen wir theoretisch den Fall an, daß ein Stromdurchgang von nur zwei Elek-

tronen stattfindet, so werden an den Elektroden gerade die Stoffmengen abgeschieden, die in den Gleichungen zu den Versuchen 4-1, 4-2 und 4-3 angegeben sind.

Schlagen Sie diese Gleichungen auf!

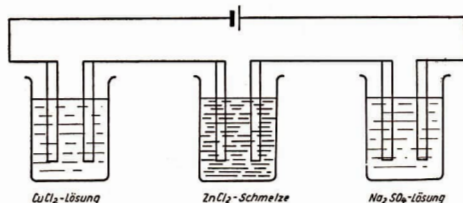


Bild 4-10. Gleiche Elektrizitätsmengen scheiden äquivalente Stoffmenge ab

In der Übersicht 1 sind die Stoffmengen zusammengestellt, die nach diesen Gleichungen unter Aufnahme oder Abgabe von zwei Elektronen an den Elektroden abgeschieden würden.

Übersicht 1:

a) CuCl_2 -Lösung	b) ZnCl_2 -Schmelze	c) Na_2SO_4 -Lösung
Katode: 1 Cu-Atom	1 Zn-Atom	2 H-Atome bzw. 1 H_2 -Molekül
Anode: 2 Cl-Atome bzw. 1 Cl_2 -Molekül	2 Cl-Atome bzw. 1 Cl_2 -Molekül	1 O-Atom

Die abgeschiedene Stoffmenge ist also der Gesamtzahl der Elektronen, die an der Elektrode aufgenommen bzw. abgegeben wird, und damit der Elektrizitätsmenge direkt proportional. Da jedes Kation der gleichen Art und jedes Anion der gleichen Art zu seiner Entladung die gleiche Anzahl negativer Ladungen, d. h. Elektronen, aufnehmen bzw. abgeben muß, bewirkt die zehnfache Elektronenzahl auch die Abscheidung der zehnfachen Stoffmenge und die n -fache Elektronenzahl die Abscheidung der n -fachen Stoffmenge.

Diesen Zusammenhang zwischen Elektrizitäts- und Stoffmenge fand der englische Chemiker Michael Faraday (1791 bis 1867) auf Grund zahlreicher Elektrolysen, die er quantitativ untersuchte, schon viele Jahrzehnte, bevor die Ionentheorie aufgestellt und etwas über den Bau der Atome bekannt wurde. Er legte die von ihm erkannte Beziehung, die als **1. Faradaysches Gesetz** in die Wissenschaft eingegangen ist; 1834 nieder:

Die bei einer Elektrolyse abgeschiedenen Stoffmengen sind der Elektrizitätsmenge, die durch den Elektrolyten hindurchgegangen ist, direkt proportional.

Wir können dieses Gesetz auch in einer Formel festhalten:

$$m = \bar{A} \cdot I \cdot t \quad (4-2)$$

Dabei bedeuten:

m = Masse des abgeschiedenen Stoffes in mg

$\bar{A}$ = elektrochemisches Äquivalent in mg/As

I = Stromstärke in Ampere

t = Zeit in Sekunden

Das Produkt $I \cdot t$ ist die Elektrizitätsmenge Q , die in Ampere-sekunden As angegeben wird. Für Gleichung (4-2) können wir daher auch schreiben:

$$m = \bar{A} \cdot Q \quad (4-3)$$

Aus Gleichung (4-3) geht hervor, daß die abgeschiedene Stoffmenge m der aufgewandten Elektrizitätsmenge $Q (= I \cdot t)$ proportional ist. Als Proportionalitätsfaktor tritt dabei das elektrochemische Äquivalent $\bar{A}$ auf, eine für jeden Stoff spezifische Konstante.

Das elektrochemische Äquivalent ist der Quotient aus der abgeschiedenen Masse und der aufgewandten Elektrizitätsmenge. Das elektrochemische Äquivalent kann experimentell bestimmt werden. Für Silber beträgt es z. B.:

$$\bar{A}_{\text{Ag}} = 1,118 \text{ mg/As}$$

Das heißt: Ein Strom von einem Ampere Stromstärke scheidet aus einer Silbersalzlösung in einer Sekunde 1,118 mg Silber ab.

Bei der gleichen Stromstärke werden in einer Minute $60 \cdot 1,118 \text{ mg} = 67,08 \text{ mg}$ und in einer Stunde $60 \cdot 60 \cdot 1,118 \text{ mg} \approx 4,025 \text{ g}$ Silber abgeschieden. Bei einer Stromstärke von 2 A wird jeweils das Doppelte, bei einer Stromstärke von 10 A jeweils das Zehnfache dieser Menge abgeschieden. *Durchdenken Sie das gründlich anhand der Gleichungen (4-2) bzw. (4-3).*

4.6.2. Zweites Faradaysches Gesetz

Aus der Übersicht 1 lassen sich aber auch Aussagen darüber ableiten, in welchen Mengenverhältnissen die abgeschiedenen Stoffe bei der Elektrolyse auftreten. Sie wissen, daß ein Grammatom eines jeden Elements stets aus der gleichen Anzahl Atome und ein Mol eines jeden Stoffes stets aus der gleichen Anzahl Moleküle besteht. Es handelt sich dabei jeweils um $6 \cdot 10^{23}$ Atome bzw. Moleküle (*Avogadrosche Zahl*; vgl. Lbr. 1). Aus der Übersicht 1 können wir daher ohne weiteres die Übersicht 2 ableiten:

Übersicht 2:

	a) CuCl_2 -Lösung	b) ZnCl_2 -Schmelze	c) Na_2SO_4 -Lösung
Katode:	1 Grammatom Cu	1 Grammatom Zn	2 Grammatome H (bzw. 1 Mol H_2)
Anode:	2 Grammatome Cl (bzw. 1 Mol Cl_2)	2 Grammatome Cl (bzw. 1 Mol Cl_2)	1 Grammatom O (bzw. $\frac{1}{2}$ Mol O_2)

Vergleichen Sie Übersicht 1 und Übersicht 2 miteinander!

Aus Übersicht 2 erkennen Sie, daß von den einwertigen Elementen (Chlor und Wasserstoff) jeweils zwei Grammatome entladen werden, von den zweiwertigen Elementen (Kupfer und Sauerstoff) nur jeweils ein Grammatom. Das läßt sich leicht erklären: Von einem Ion eines einwertigen Elements wird bei der Entladung jeweils ein Elektron aufgenommen bzw. abgegeben, bei einem zweiwertigen Element sind es zwei Elektronen, bei einem dreiwertigen Element drei. $6 \cdot 10^{23}$ Elektronen (Avogadrosche Zahl) reichen also aus, um ein Grammatom eines einwertigen, ein halbes Grammatom eines zweiwertigen und ein Drittel Grammatom eines dreiwertigen Elements abzuschneiden. Dabei handelt es sich in jedem Falle um ein Grammäquivalent (Val) des betreffenden Stoffes; denn ein Grammäquivalent erhalten wir, wie Sie wissen, wenn wir ein Grammatom (bzw. ein Mol) durch die Wertigkeit dividieren:

$$\text{Gramm\ddot{a}quivalent} = \frac{\text{Grammatom}}{\text{Wertigkeit}}$$

Dafür schreibt man auch:

$$\boxed{\text{Val} = \frac{M}{n}}, \quad (4-4)$$

wobei M für ein Mol (bzw. Grammatom oder Grammion) und n für die Wertigkeit steht.

Von den einwertigen Elementen (Cl, H) ist ein Grammatom gleich einem Grammäquivalent. Von den zweiwertigen Elementen (Cu, O) ist ein Grammatom gleich zwei Grammäquivalenten.

Setzen Sie nun in die Übersicht 2 anstelle der Grammatome die Gramm\ddot{a}quivalente ein!

Es ergeben sich dabei für jeden Stoff zwei Gramm\ddot{a}quivalente. Wir können also feststellen, daß sich die Stoffe bei der Elektrolyse im Verhältnis ihrer Gramm\ddot{a}quivalente — und damit im Verhältnis ihrer \ddot{A}quivalentmassen — abscheiden.

Wenden wir bei der im Bild 4-10 dargestellten Elektrolyse die Elektrizit\ddot{a}tsmenge auf, die gerade zur Abscheidung eines Gramm-

äquivalents Kupfer (31,77 g) ausreicht, so erhalten wir auch von allen übrigen Stoffen jeweils ein Grammäquivalent. In Übersicht 3 sind diese Grammäquivalente zusammengestellt:

Übersicht 3:

	a) CuCl_2 -Lösung	b) ZnCl_2 -Schmelze	c) H_2SO_4 -Lösung
Katode:	31,77 g Cu	32,69 g Zn	1,008 g H_2
Anode:	35,45 g Cl_2	35,45 g Cl_2	8,0 g O_2

Diese Beziehung zwischen den mit der gleichen Elektrizitätsmenge abgeschiedenen Stoffmengen wurden ebenfalls bereits von Faraday erkannt. Sie ist heute als **2. Faradaysches Gesetz** bekannt:

Gleiche Elektrizitätsmengen scheiden aus verschiedenen Elektrolyten äquivalente Stoffmengen ab.

Die zur Abscheidung eines Grammäquivalents eines beliebigen Stoffes benötigte Elektrizitätsmenge ist experimentell mit rund 96480 Amperesekunden ($96478,6 \pm 1,5 \text{ As}$) bestimmt worden. Es spielt also keine Rolle, aus welchen Verbindungen wir ein Grammäquivalent eines Stoffes, z. B. 1 g Wasserstoff, 8 g Sauerstoff oder 23 g Natrium, abscheiden wollen. Stets benötigen wir hierfür eine Elektrizitätsmenge von 96480 As. Wir können daher das 2. Faradaysche Gesetz auch so formulieren:

Zur elektrolytischen Abscheidung eines Grammäquivalents jedes Kations und jedes Anions ist die gleiche Elektrizitätsmenge von 96480 Amperesekunden erforderlich.

Setzen wir diese Elektrizitätsmenge in die Gleichung (4-3) ein, so erhalten wir:

$$m = \ddot{A} \cdot 96480 \text{ As}$$

und

$$\ddot{A} = \frac{m}{96480 \text{ As}}$$

Die abgeschiedene Masse m ist in diesem Falle ein Grammäquivalent (Val) des betreffenden Stoffes:

$$\ddot{A} = \frac{\text{Val}}{96480 \text{ As}} \quad (4-5)$$

Indem wir Gleichung (4-4) in Gleichung (4-5) einsetzen, erhält diese folgende Form:

$$\ddot{A} = \frac{M}{n \cdot 96480 \text{ As}} \quad (4-6)$$

Schließlich können wir Gleichung (4-6) in Gleichung (4-2) einsetzen und erhalten dann:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot 96480 \text{ As}} \quad (4-7)$$

Diese Gleichung können wir nach jedem Glied auflösen. *Führen Sie das durch!* Sie sind dann in der Lage, jede beliebige auf den Faradayschen Gesetzen beruhende Berechnung auszuführen. Zu beachten ist dabei noch, daß Sie sich nur die Gleichungen (4-2) und (4-4) und die Elektrizitätsmenge 96480 As zu merken brauchen. Die übrigen Gleichungen lassen sich dann daraus ableiten.

Versuchen Sie es!

Zum Schluß sollen einige Beispiele durchgerechnet werden:

Lehrbeispiel 4-1

Wieviel Gramm Nickel werden aus einer Nickel(II)-sulfatlösung bei einer Stromstärke von 2 Ampere in 2 Stunden abgeschieden?

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot 96480 \text{ As}}$$

$$m = \frac{58,7 \text{ g} \cdot 2 \text{ A} \cdot 7200 \text{ s}}{2 \cdot 96480 \text{ As}}$$

$$m = 4,380 \text{ g}$$

Es werden 4,380 g Nickel abgeschieden.

Lehrbeispiel 4-2

Welche Zeit ist notwendig, um aus einer Kupfer(II)-sulfatlösung bei einer Stromstärke von 50 Ampere 1 kg Kupfer abzuscheiden?

$$t = \frac{m \cdot n \cdot 96480 \text{ As}}{M \cdot I}$$

$$t = \frac{1000 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96480 \text{ As}}{63,54 \text{ g} \cdot 50 \text{ A}}$$

$$t = 60737 \text{ s} = 1012 \text{ min} = 16,9 \text{ h}$$

Für die Abscheidung eines Kilogramms Kupfer sind knapp 17 Stunden erforderlich.

Lehrbeispiel 4-3

Welche Stromstärke muß angewandt werden, wenn in einer Stunde aus einer Silbernitratlösung 100 g Silber ausgeschieden werden sollen?

$$I = \frac{m \cdot n \cdot 96480 \text{ As}}{M \cdot t}$$

$$I = \frac{100 \text{ g} \cdot 1 \cdot 96480 \text{ As}}{107,9 \text{ g} \cdot 3600 \text{ s}}$$

$$I = 24,8 \text{ A}$$

Es muß mit einer Stromstärke von etwa 25 A gearbeitet werden.

Lehrbeispiel 4-4

Welche Wertigkeit besitzt das Gold in einem Salz, aus dessen Lösung bei einer Stromstärke von 0,5 A in 10 Minuten 203,3 mg Gold abgeschieden wurden?

$$\begin{aligned}n &= \frac{M \cdot I \cdot t}{m \cdot 96480 \text{ As}} \\n &= \frac{196,2 \text{ g} \cdot 0,5 \text{ A} \cdot 600 \text{ s}}{0,2033 \text{ g} \cdot 96480 \text{ As}} \\n &= 3\end{aligned}$$

Das Gold ist in diesem Falle dreiwertig.

Sie erkennen an diesem Beispiel, daß die Elektrolyse auf Grund der Faradayschen Gesetze zu Wertigkeitsbestimmung herangezogen werden kann.

Lehrbeispiel 4-5

Wie groß ist das elektrochemische Äquivalent des Silbers?

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \frac{M}{n \cdot 96480 \text{ As}} \\ \bar{A} &= \frac{107,88 \text{ g}}{1 \cdot 96480 \text{ As}} \\ \bar{A} &= 0,001118 \text{ g/As} = \underline{\underline{1,118 \text{ mg/As}}}\end{aligned}$$

Der errechnete Wert stimmt mit dem bereits erwähnten, experimentell bestimmten Wert überein.

In dieser Weise können Sie die elektrochemischen Äquivalente sämtlicher Elemente berechnen, wenn Sie deren Wertigkeit wissen.

4.7. Praktische Anwendung der Elektrolyse

Die Elektrolyse besitzt große praktische Bedeutung. Die chemische und metallurgische Produktion ist ohne elektrochemische Verfahren heute nicht mehr denkbar. Von den Betrieben unserer Republik, in denen die Elektrolyse großtechnisch angewandt wird, ist in erster Linie der VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld (EKB) zu nennen. Sie sollen in diesem Abschnitt die wichtigsten elektrochemischen Verfahren anhand von Beispielen kennenlernen. Dabei können wir auf technische Einzelheiten nicht eingehen.

4.7.1. Elektrolytische Zerlegung von Schmelzen

Die Elektrolyse von Salzschnmelzen (vgl. Versuch 4-1) spielt technisch eine große Rolle zur Gewinnung von Aluminium und Magnesium. Aber auch die Alkalimetalle (Natrium, Kalium) werden auf diese Weise gewonnen. Ihrer Stellung in der Spannungsreihe entsprechend lassen sich

diese unedlen Metalle nicht aus wäßrigen Lösungen abscheiden. Ein einfaches Beispiel für eine Schmelzflußelektrolyse ist die Gewinnung von Natrium aus einer Natriumchloridschmelze. Dabei laufen an den Elektroden folgende Vorgänge ab:

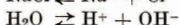


Das entstehende Natrium muß unter Luftabschluß aufgefangen werden, da es bei der hohen Temperatur an der Luft sofort verbrennen würde. Diese Elektrolyse wird zwischen einer Graphitanode und einer Eisenkatode durchgeführt, die — wie die Gleichungen zeigen — an den elektrochemischen Reaktionen selbst nicht beteiligt sind.

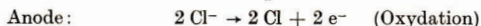
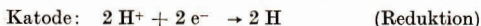
4.7.2. Elektrolytische Zerlegung wässriger Lösungen

Unter den wäßrigen Lösungen, die einer elektrolytischen Zerlegung unterzogen werden, stehen Natrium- und Kaliumchloridlösungen bei weitem an der Spitze. Die Natriumchlorid- und die Kaliumchloridelektrolyse dienen zur Gewinnung von Chlor, Natronlauge bzw. Kalilauge und Wasserstoff.

Von den in einer Natriumchloridlösung enthaltenen Ionen



werden an der Katode die Wasserstoffionen und an der Anode die Chloridionen entladen:



Natriumionen Na^+ und Hydroxidionen OH^- bleiben in der Lösung zurück. Es entsteht also Natronlauge NaOH .

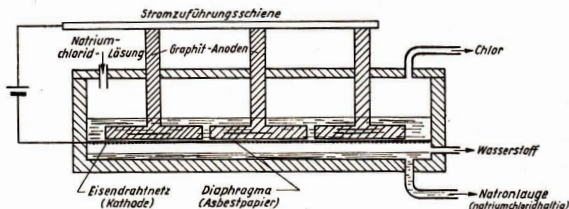


Bild 4-11. Schema einer Elektrolysenzelle mit waagerechtem Diaphragma für die Elektrolyse einer Natriumchloridlösung

In Bild 4-11 ist eine Elektrolysenzelle schematisch dargestellt, wie sie zur Elektrolyse von Natrium- oder Kaliumchloridlösungen verwendet wird. Auch bei der Elektrolyse einer Natriumchloridlösung nimmt das Elektrodenmaterial — wie Sie aus den Gleichungen entnehmen können — nicht an den elektrochemischen Reaktionen teil.

4.7.3. Elektroraffination von Metallen

Wir wenden uns nun einem Beispiel zu, bei dem die Elektroden an den elektrochemischen Reaktionen beteiligt sind.

Wenn wir an zwei Kupferbleche, die in eine Kupfersulfatlösung tauchen, eine Spannung anlegen, so gehen an dem einen Kupferblech ständig Kupferionen in Lösung, während an dem anderen Kupferblech die gleiche Anzahl Kupferionen elementar abgeschieden wird. Das Kupferblech, das allmählich in Lösung geht, ist die Anode. Sie wird in diesem Falle häufig auch als Lösungselektrode bezeichnet (vgl. Bild 4-12). Das Kupferblech, auf dem sich weiteres Kupfer abscheidet, ist die Katode. Sie wird in diesem Falle häufig auch als Niederschlags- oder Abscheidungselektrode bezeichnet (vgl. Bild 4-12).

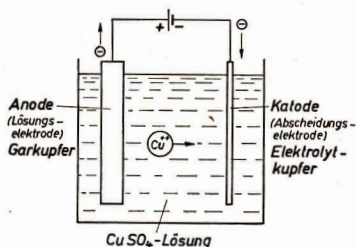
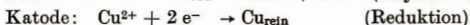
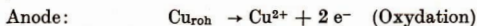


Bild 4-12
Elektroraffination des Kupfer

Werden nun als Anoden (Lösungselektroden) Platten aus sogenanntem *Garkupfer* (99% Cu) und als Katen (Abscheidungselektroden) *Feinkupferbleche* verwendet, so ist es möglich, auf elektrolytischem Wege Kupfer von beträchtlicher Reinheit (99,97%) zu erhalten, das als *Elektrolytkupfer* bezeichnet wird.



Die Spannung wird so gewählt, daß an der Anode (Garkupferplatte) das Kupfer und die als Verunreinigung vorliegenden unedlen Metalle (Blei, Zink, Eisen) in Lösung gehen, während die edleren Metalle (Silber, Gold) ungelöst bleiben und sich als Anodenschlamm am Boden der Elektrolysenzelle sammeln. Dieser Anodenschlamm ist ein wichtiger Ausgangsstoff für

die Edelmetallgewinnung. An der Katode (Kupferfeinblech) scheidet sich bei der gewählten Spannung nur das Kupfer elementar ab, während die unedleren Metalle als Ionen in der Lösung bleiben.

Die Elektroraffination des Kupfers erfolgt in Trögen, in die eine größere Anzahl Anodenplatten und Katodenbleche derart eingehängt ist, daß sie einander abwechseln (vgl. Bild 4-13).

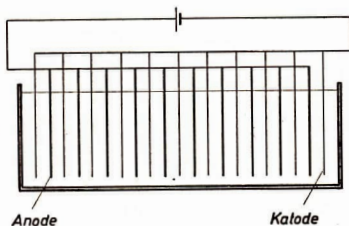


Bild 4-13
Elektrolysenzelle zur Elektroraffination von Metallen

Das sehr reine Elektrolytkupfer ist für die Elektrotechnik unentbehrlich, da schon geringe Verunreinigungen die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers stark herabsetzen.

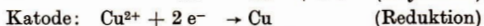
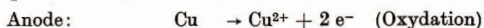
In der gleichen Weise wie das Kupfer können auch viele andere Metalle der Elektroraffination unterzogen werden, und zwar — wie in den Kleindruckabschnitten auf S. 84 und 85 erläutert wurde — auch Metalle, die in der Spannungsreihe links vom Wasserstoff stehen, wie Nickel, Eisen, Chrom und Zink.

Im Gegensatz zu den Elektrolysen mit nicht angreifbaren Elektroden, von denen wir in den Abschnitten 4.7.1. und 4.7.2. wichtige Beispiele brachten, gehört die Elektroraffination der Metalle zu den Elektrolysen mit angreifbaren Elektroden.

4.7.4. Galvanotechnik

Zu den Elektrolysen mit angreifbaren Elektroden gehören auch die verschiedenen Verfahren der Galvanotechnik. Wir verstehen darunter die elektrolytische Erzeugung von Metallüberzügen.

Hängen wir in eine Kupfersulfatlösung als Katode (Abscheidungs-elektrode) ein Werkstück aus Stahl, so scheidet sich darauf beim Stromdurchgang metallisches Kupfer ab. Das Werkstück wird galvanisch verкупfert. Als Anode (Lösungselektrode) wird in diesem Falle Kupfer verwendet, damit in der Elektrolytlösung die Konzentration an Kupferionen konstant bleibt:



In der Galvanotechnik werden die Elektrolytlösungen allgemein als Galvanisierbäder bezeichnet.

Um festhaftende Überzüge zu erzielen, müssen die Werkstücke vorbehandelt (vor allem entfettet) und ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden (Konzentration der Elektrolytlösung, Zusätze zur Elektrolytlösung, Stromstärke u. a.).

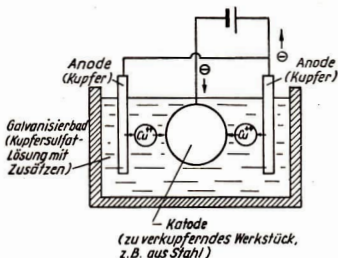


Bild 4-14

Galvanische Erzeugung eines Metallüberzuges

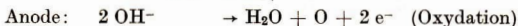
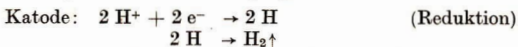
Noch größere Bedeutung als das galvanische Verkupfern besitzen das Vernickeln und das Verchromen. Es werden aber auch Überzüge aus Silber, Gold, Zinn, Zink und anderen Metallen auf galvanischem Wege erzeugt. Voraussetzung ist, daß sich das betreffende Metall aus wäßrigen Lösungen elektrolytisch abscheiden läßt (vgl. Abschnitt 4.4.).

4.7.5. Eloxieren

Die Leichtmetalle Aluminium und Magnesium überziehen sich an der Luft mit dichten Oxidschichten, die nicht nur chemisch wesentlich beständiger sind als die Metalle, sondern auch eine größere Härte besitzen als diese. Durch diese Oxidschichten werden diese beiden sehr unedlen Metalle überhaupt erst als Werkstoffe verwendbar. Die äußerst dünnen Oxidschichten (ca. 0,0001 mm) lassen sich durch elektrochemische Oxydation (Eloxieren) künstlich verstärken.

Während das Galvanisieren auf einer katodischen Reduktion beruht — das zu schützende Werkstück wird als Kathode in die Elektrolysenzelle gehängt —, handelt es sich beim Eloxieren um eine anodische Oxydation. Das mit einer Schutzschicht zu versehende Werkstück muß hier als Anode in die Elektrolysenzelle eingehängt werden (vgl. Bild 4-15). Als Kathode dienen meist Aluminiumbleche. Als Elektrolytlösung wird unter anderem Schwefelsäure verwendet.

Es laufen folgende Elektrodenvorgänge ab:



Der an der Katode entstehende Wasserstoff entweicht gasförmig aus dem Eloxierbad. Der an der Anode entstehende Sauerstoff oxydiert oberflächlich das Aluminium:

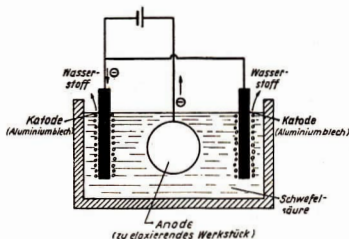
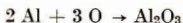


Bild 4-15
Schematische Darstellung
eines Eloxierbades

Zwischen Galvanisieren und Eloxieren besteht aber noch ein weiterer Unterschied (vgl. Bild 4-16). Während beim Galvanisieren ein fremdes Metall (z. B. Nickel) auf der Oberfläche des zu schützenden Metalls (z. B. Eisen) abgeschieden wird, wächst bei der Eloxierung die Oxidschicht (z. B. Aluminiumoxidschicht) in die Oberfläche des zu schützenden Metalls hinein.

Die 0,02 bis 0,03 mm starke Eloxalschicht ist mit dem Grundmetall untrennbar verbunden, sie kann also nicht abblättern, wie das bei galvanischen Überzügen unter Umständen geschieht. Außerdem haften Farben und Lacke auf der Eloxalschicht wesentlich besser als auf einer Metalloberfläche.

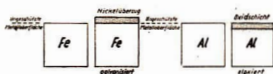


Bild 4-16

Vergleich zwischen der Oberflächenveredlung durch Galvanisieren und durch Eloxieren

Der vielseitige Einsatz von Leichtmetallen bzw. Leichtmetalllegierungen, vor allem im Flugzeug- und Fahrzeugbau, aber auch in der industriellen Erzeugung anderer Verbrauchsgüter (Küchengeräte und Haushaltsmaschinen, Schmuckwaren, Möbelbeschläge u. a.) ist erst durch die technische Anwendung der anodischen Oxydation möglich geworden.

Sie haben damit die wichtigsten Anwendungsgebiete der Elektrolyse anhand einiger Beispiele kennengelernt.

Vielleicht werden auch in Ihrem Betrieb elektrochemische Verfahren angewandt. *Versuchen Sie, diese Verfahren in der gleichen Weise zu erläutern, wie es in den vorangegangenen Abschnitten für einige Beispiele geschehen ist!*

C. Schwerpunkte für die Zusammenfassung

1. Voraussetzungen der Elektrolyse
2. Vorgänge bei der Elektrolyse
3. anodische Oxydation — katodische Reduktion
4. Akkumulatoren
5. Faradaysche Gesetze
6. Anwendungen der Elektrolyse (möglichst Beispiele aus dem eigenen Betrieb, die auch in der Konsultation vorgetragen werden sollten).

D. Zusammenfassung

Die Elektrolyse ist eine Zerlegung mit Hilfe des elektrischen Stromes. Voraussetzung hierfür ist die elektrolytische Dissoziation, die bei wäßrigen Lösungen durch die Dipolmoleküle des Wassers, bei Schmelzen durch die zugeführte Wärme hervorgerufen wird.

In der Elektrolysenzelle wird zwischen den beiden Elektroden mit Hilfe einer Spannungsquelle eine Potentialdifferenz hervorgerufen. Die positiv geladenen Ionen (Kationen) wandern zu der mit dem negativen Pol der Spannungsquelle verbundenen Elektrode, der Katode. Die negativ geladenen Ionen (Anionen) wandern zu der mit dem positiven Pol der Spannungsquelle verbundenen Elektrode, der Anode.

An der Katode werden die positiven Ionen durch Aufnahme von Elektronen entladen (= katodische Reduktion), an der Anode die negativen Ionen durch Abgabe von Elektronen (= anodische Oxydation).

Die Akkumulatoren beruhen darauf, daß die in einem galvanischen Element ablaufenden elektrochemischen Vorgänge unter bestimmten Voraussetzungen durch Anlegen einer äußeren Spannung umgekehrt werden können. Es findet dann eine Elektrolyse statt. Beim Aufladen eines Akkumulators wird elektrische Energie in chemische Energie verwandelt, beim Entladen eines Akkumulators dagegen chemische Energie in elektrische.

Michael Faraday erkannte zuerst die Beziehungen, die bei jeder Elektrolyse zwischen den Stoffmengen und der Elektrizitätsmenge bestehen. Die beiden nach ihm benannten Gesetze lauten:

1. Die bei einer Elektrolyse an den Elektroden abgeschiedenen Stoffmengen sind der durch den Elektrolyten geflossenen Elektrizitäts-

menge proportional. Für die Masse der abgeschiedenen Stoffmenge gilt:

$$m = \ddot{A} \cdot I \cdot t$$

$\ddot{A}$ ist das für jeden Stoff spezifische elektrochemische Äquivalent.

2. Gleiche Elektrizitätsmengen scheiden bei einer Elektrolyse stets äquivalente Stoffmengen ab. Das bedeutet, daß ein Grammäquivalent eines jeden in Ionenform vorliegenden Stoffes zu seiner Abscheidung die gleiche Elektrizitätsmenge, nämlich 96480 Ampere-sekunden, erfordert.

Auf elektrolytischem Wege erfolgen unter anderem:

- a) die Gewinnung von Leichtmetallen (Al, Mg, Na),
- b) die Gewinnung von Chlor und Natronlauge (Alkalichloridelektrolyse),
- c) die Elektroraffination von Metallen,
- d) die Erzeugung von galvanischen Metallüberzügen,
- e) das Eloxieren.

E. Übungen und Kontrollfragen

- 4-1. Formulieren Sie die bei der Schmelzflußelektrolyse von Magnesiumchlorid ablaufenden Vorgänge!
- 4-2. Formulieren Sie die bei der Elektrolyse folgender wäßriger Lösungen ablaufenden Vorgänge:
- a) Natriumchlorid,
 - b) Kupfer(II)-sulfat,
 - c) Kupfer(II)-bromid,
 - d) Magnesiumsulfat!

Kennzeichnen Sie hierbei den Oxydations- und Reduktionsvorgang!

- 4-3. Wenn man einen Streifen mit Wasser angefeuchtetes Pol-reagenzpapier, das ist ein mit Phenolphthalein und Natriumchlorid getränktes Indikatorpapier, mit dem positiven und dem negativen Pol einer Gleichstromquelle berührt, so kann man diese beiden Pole voneinander unterscheiden. Wodurch ist das möglich?
- 4-4. Vergleichen Sie die Kupfermengen, die bei gleichen Elektrizitätsmengen aus einer wäßrigen Lösung von
- a) Kupfer(I)-chlorid¹ und
 - b) Kupfer(II)-chlorid entstehen!

¹ Da sich Kupfer(I)-chlorid in Wasser nur sehr wenig löst, muß mit einer Lösung gearbeitet werden, die neben Kupfer(I)-chlorid Natriumchlorid und Salzsäure enthält.

- 4-5. Vergleichen Sie die Chlormengen, die von der gleichen Elektrizitätsmenge aus einer Kupferchlorid- und aus einer Natriumchloridlösung abgeschieden werden!
- 4-6. Im Bild 4-10 sind drei verschiedene Elektrolysen dargestellt, die in Reihe geschaltet sind. Durch diese Lösungen soll 5 Minuten lang ein Strom von 2 Ampere geschickt werden. Berechnen Sie
- a) die Chlormenge (in g und ml), die in der ersten Elektrolysenzelle entsteht,
 - b) die Chlormenge (in g und ml), die in der zweiten Elektrolysenzelle entsteht,
 - c) die Wasserstoffmenge (in g und ml), die in der dritten Elektrolysenzelle entsteht,
 - d) die Zinkmenge, die in der zweiten Elektrolysenzelle entsteht!
- Die Volumina sind für Normbedingungen (0°C , 760 Torr) zu berechnen!
- 4-7. Wieviel a) g und b) ml Chlorgas (von 20°C und 760 Torr) ergeben sich bei einer Kupfer(II)-chlorid-Elektrolyse, bei der an der Katode 12,4 mg Kupfer abgeschieden werden?
- 4-8. Beim galvanischen Vernickeln wird an der Katode neben Nickel auch etwas Wasserstoff abgeschieden. Wieviel Prozent der Elektrizitätsmenge wurden für die Nickelabscheidung ausgenutzt, wenn bei 8 A Stromstärke in 4 Stunden 30,5 g Nickel abgeschieden werden?
- 4-9. Mit 3 A Stromstärke werden aus einer Kupfer(II)-sulfatlösung in 24 Stunden 71 g Kupfer abgeschieden. Wie groß ist die Stromausbeute?

STICHWORTVERZEICHNIS

Abscheidungsselektrode 100
 Akkumulatoren 86 f., 92
 Aluminium 102
 —azetat 44
 —chlorid 42 f.
 —hydroxid 43
 —nitrat 44
 Ammoniak 6 f., 12, 23 f.
 Ammoniumchlorid 56
 Amperesekunden 94
 Anion 77
 Anode 77 f.
 Anodenschlamm 100
 anodische Oxydation 77, 102

Blei 49 f., 54 f., 85, 88 f.
 —akkumulator 88 f.
 —(IV)-oxid 88 f.
 Braunstein 20, 56
 Bromthymolblau 38

Chlor 76, 80, 99
 —, Normalpotential 84
 Chrom 86, 101

Dampfdruck 61
 Daniell-Element 55 f., 65
 Diaphragma 65, 99
 Diffusionspotential 67
 Dissoziationsgleichgewicht des
 Wassers 28 f.
 Druck 12 ff., 23
 dynamisches Gleichgewicht 9

edle Metalle 53
 Eisen 47 f., 54, 59 f., 85 f.
 Elektrizitätsmenge 94
 elektrochemische Korrosion 58
 — Oxydation 102

elektrochemisches Äquivalent
 94, 98
 — Potential 65
 Elektroenergie 86 f.
 Elektrolyse 77, 84
 — mit angreifbaren Elektroden
 101
 — wäßriger Lösungen 79
 elektrolytische Dissoziation des
 Wassers 29
 Elektrolytkupfer 100
 elektromotorische Kraft 66
 Elektronenmangel 63, 71, 79
 —überschuß 63, 70 f., 79
 Elektroraffination von Metallen
 100
 Eloxieren 102 f.
 Energie, chemische 92
 —, elektrische 92
 Entladbarkeit der Anionen 86
 — der Kationen 86
 Enzyme 23
 Essigsäure 44

Faraday, Michael 93
 Faradaysche Gesetze 92 f.
 Faradaysches Gesetz, erstes 93
 — —, zweites 96
 Fermente 23

Galvani, Luigi 55
 galvanische Kette 55
 galvanisches Element 55, 78 f.
 Galvanisierbäder 102
 Galvanisieren 101
 Galvanotechnik 101
 geschlossenes System 17
 Gleichgewicht, dynamisches 9
 —, chemisches 6
 Gleichgewichtslage 12 f.
 —zustand 9 ff., 17 ff.

Gold 53, 98
 Grammäquivalent 95 f.
 Grammatom 29, 95
 Grammion 29, 95

Hartblei 89
 heterogene Reaktionen 11
 heterogenes System 18
 Hinreaktion 6, 10
 Hofmannscher Apparat 81
 homogene Reaktion 10
 Hydrolyse 42 f.
 Hydroxidionen 30, 32, 81 f.

Indikatoren 38 f.
 Ionenprodukt des Wassers 30

Kadmium 92
 Kadmium-Normalelement 57
 Kalilauge 92, 99
 Kalium 98
 —chlorid 99
 Kalziumkarbonat 17
 —oxid 17
 Katalysator 20 f.
 Kation 77
 Katode 77 f.
 katodische Reduktion 77, 102
 Klemmenspannung 66
 Kohlendioxid 4, 17
 —säure 4, 42
 Kohlenstoff 56
 Kontaktkorrosion 58 f.
 Konzentration 16
 — der Hydroxidionen 32 f.
 — der Wasserstoffionen 32 f.
 Korrosion, elektrochemische 58
 Kreisprozeß 26
 Kupfer 47 f., 55 f., 59 f., 65, 80,
 100 f.
 —(II)-chlorid 47, 78, 84
 —(II)-sulfat 47

Lackmusfarbstoff 38
 Lage chemischer Gleichgewichte
 12
 Leclanché-Element 56
 Lokalelement 58, 60
 Lösungsdruck 61 f.
 Lösungselektrode 100

Magnesium 98, 102
 —karbonat 3
Mangan(IV)-oxid 20, 56
Metalle, edle 53
 —, unedle 53
Minuspol 65, 78 f.
Mischkatalysator 21
Mol 29, 95

Natrium 98
 —azetat 44
 —chlorid 42, 84, 99
 —hydroxid 31, 42
 —karbonat 42
 —nitrat 44
 —sulfat 81
Natronlauge 32, 99
Neutralisation 29, 32 f., 43
Nickel 54 f., 85,
 — -Kadmium-Akkumulator 91
 — -Eisen-Akkumulator 92
 —(III)-hydroxid 92
Niederschlagsselektrode 100
Normalelement 57
Normalpotential 70 f., 84
Normal-Wasserstoffelektrode 69

offenes System 17
osmotischer Druck 62 f.
Oxydation 49
 —, anodische 77 f.

Phasen 11
pH-Wert 35 f.
Pluspol 65, 78 f.
Poggendorfsche Kompensations-
schaltung 66
Potential, elektrochemisches 65
Primärelement 89
primäre Vorgänge 77
Prinzip vom kleinsten Zwang 12
 — von Le Chatelier und Braun 12

Reaktionsgeschwindigkeit 8
Reduktion 49
 —, katodische 77
Rückreaktion 6, 10

Salzsäure 18 f., 31 f., 52,
Schmelzflußelektrolyse 76, 98

Schwefeldioxid 15, 19
 —säure 5, 88 f.
 —trioxid 15, 19, 21 f.
 Sekundärelement 89
 sekundäre Vorgänge 77
 Silber 49 f., 94, 98
 Spannung 53 f.
 Spannungsquelle 78 f.
 Spannungsreihe der Metalle 50 f.
 Stahlsammler 91
 Stromschlüssel 68
 System, geschlossenes 17
 —, offenes 17

 Taschenlampenbatterie 56
 Temperatur 14 f., 18 f., 24 f.
 Trockenelement 56

 Überspannung 85
 Umkehrbarkeit chemischer
 Reaktionen 3
 Umschlagsbereich 39
 unedle Metalle 53

Universalindikatoren 38
 Urspannung 66 f.

 Val 95
 Verchromen 102
 Verkupfern 102
 Vernickeln 102
 Volumen 13 f.

 Wasser 81
 Wasserstoff 16, 52, 68, 82, 99
 —elektrode 88 f.
 —ionen 29, 81 f.
 —ionenkonzentration 35 f.
 —peroxid 20
 Weston-Normalelement 57

 Zärium 53
 Zersetzungsspannung 84
 Zink 50 f., 61 f., 70, 85
 —chlorid 76
 Zinn 54, 85

Bildquellennachweis

Bild 3-20: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Universität Dresden

Bild 4-8: VEB Berliner Akkumulatoren- und Elementefabrik

Bild 4-9: VEB Grubenlampenwerke Zwickau

INHALTSVERZEICHNIS

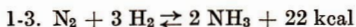
1.	Chemisches Gleichgewicht	(6 Stunden)	3
1.1.	Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen		3
1.2.	Das chemische Gleichgewicht		6
1.3.	Die Verschiebung der Lage eines chemischen Gleichgewichts		12
1.3.1.	Einfluß des Druckes		12
1.3.2.	Einfluß der Temperatur		14
1.3.3.	Einfluß der Konzentration		16
1.4.	Störungen des Gleichgewichtszustandes		17
1.5.	Einflüsse auf die Geschwindigkeit, mit der sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt		18
1.6.	Das Zusammenwirken der verschiedenen Faktoren in der Technik		23
2.	Dissoziationsgleichgewicht des Wassers ..	(4 Stunden)	28
2.1.	Elektrolytische Dissoziation des Wassers		29
2.2.	Ionenprodukt des Wassers		30
2.3.	Verhältnis von Wasserstoffionen- und Hydroxidionen-konzentration bei der Neutralisation		32
2.4.	pH-Wert		35
2.5.	Hydrolyse		42
3.	Elektrochemische Spannungsreihen	(7 Stunden)	47
3.1.	Chemische Umsetzungen zwischen Metallen und Salzlösungen		47
3.2.	Spannungsreihe der Metalle		50
3.3.	Galvanische Elemente		53
3.4.	Elektrochemische Korrosion		58
3.5.	Elektrolytischer Lösungsdruck und osmotischer Druck		61
3.6.	Normalpotentiale		65
4.	Elektrolyse	(7 Stunden)	75
4.1.	Elektrolyse einer Salzschnmelze		75
4.2.	Anodische Oxydation und katodische Reduktion		77
4.3.	Elektrolyse wäßriger Lösungen		79

4.4.	Zersetzungsspannung und Überspannung	84
4.5.	Akkumulatoren	86
4.5.1.	Der Bleiakкумулятор	88
4.5.2.	Der Nickel-Kadmium-Akkumulator	91
4.6.	Faradaysche Gesetze	92
4.6.1.	Erstes Faradaysches Gesetz	92
4.6.2.	Zweites Faradaysches Gesetz	94
4.7.	Praktische Anwendung der Elektrolyse	98
4.7.1.	Elektrolytische Zerlegung von Schmelzen	98
4.7.2.	Elektrolytische Zerlegung wäßriger Lösungen	99
4.7.3.	Elektrorefinierung von Metallen	100
4.7.4.	Galvanotechnik	101
4.7.5.	Eloxieren	102
	Stichwortverzeichnis	107

Lehrbrief Chemie 2

Antworten und Lösungen

- 1-1. Eine endotherme Reaktion wird durch Temperaturerhöhung begünstigt. Quecksilberoxid zerfällt beim Erhitzen in die Elemente.
- 1-2. Eine Reaktion, die unter Volumenverminderung verläuft, wird durch erhöhten Druck begünstigt.



Um eine hohe Ausbeute an Ammoniak zu erhalten, muß das Gleichgewicht möglichst weit rechts liegen. Eine Verschiebung nach rechts wird erreicht durch

- a) hohen Druck (das Volumen von N_2 und 3H_2 ist größer als das von 2NH_3),
- b) niedrige Temperatur (da bei der Bildung von Ammoniak Wärme frei wird, wirken hohe Temperaturen der Ammoniakbildung entgegen).

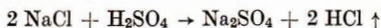
Der Höhe des Druckes sind dadurch Grenzen gesetzt, daß mit zunehmendem Druck die Anforderungen an die technischen Apparaturen sehr rasch anwachsen. Die Temperatur darf nicht tiefer als 400°C liegen, da andernfalls der Katalysator die Reaktion nicht mehr genügend beschleunigt.

- 1-4. a) Bei den Reaktionen 2, 4 und 5 ist das Volumen der Stoffe auf der linken Seite der Gleichung größer, als das der Stoffe auf der rechten Seite. Die Gleichgewichte werden bei Druckerhöhung nach rechts verschoben.

Die Reaktionen 1 und 3 verlaufen ohne Volumenänderung. Der Druck besitzt deshalb keinen Einfluß auf die Gleichgewichtslage.

- b) Bei Temperaturerhöhung erfolgt eine Gleichgewichtsverschiebung nach der Seite des Wärmeverbrauchs. Demnach wird durch Temperaturerhöhung die Lage des Gleichgewichts bei den Reaktionen 1, 2, 4 und 5 nach links, bei der Reaktion 3 nach rechts verschoben.

1-5. Beim Erwärmen entweicht aus dem System



fortlaufend gasförmiger Chlorwasserstoff. Durch diese anhaltende Konzentrationsverminderung der Salzsäure kann sich kein Gleichgewicht einstellen. Es kommt zum vollständigen Verbrauch des Natriumchlorids bzw. der Schwefelsäure.

1-6. a) Beispiel: $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \uparrow$

b) Beispiel: $2 \text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$

In beiden Fällen handelt es sich um heterogene Systeme, aus denen ein Bestandteil als Gas entweicht (NH_3 bzw. SO_2). Es stellt sich kein Gleichgewicht ein, sondern es kommt zum vollständigen Ablauf der Gesamtreaktion von links nach rechts.

2-1. In 1 Liter Wasser sind 10^{-7} Mol (Grammion) Wasserstoffionen enthalten. In wieviel Litern Wasser ist 1 Mol (Grammion) Wasser dissoziiert?

$$1 \text{ l} : 10^{-7} \text{ Mol} = x : 1 \text{ Mol}$$

$$x = \frac{1 \text{ Mol} \cdot 1 \text{ l}}{10^{-7} \text{ Mol}}$$

$$x = \frac{1}{10^{-7}} \text{ l}$$

$$\underline{\underline{x = 10^7 \text{ l}}}$$

In 10000000 Litern Wasser ist ein Mol Wasser dissoziiert.

2-2. Eine 0,01-normale Kalilauge KOH enthält, da sie als starker Elektrolyt praktisch vollständig dissoziiert ist, annähernd 10^{-2} Mol (Grammion) Hydroxidionen OH^- im Liter. Da $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{l}^2$, beträgt die Wasserstoffionen-Konzentration $[\text{H}^+] = 10^{-12} \text{ Mol/l}$ und der pH-Wert ist 12.

Eine 0,001-normale Salzsäure HCl hat eine Wasserstoffionen-Konzentration $[\text{H}^+]$ von annähernd 10^{-3} Mol/l . Der pH-Wert beträgt 3.

2-3. Der pH-Wert 9 entspricht einer Wasserstoffionen-Konzentration $[\text{H}^+]$ von 10^{-9} Mol/l und einer Hydroxidionen-Konzentration $[\text{OH}^-]$ von 10^{-5} Mol/l . In dieser Lösung zeigen Lackmusfarbstoff blaue, Kresolrot rote und Alizarinengelb gelbe Färbung. Die Lösung ist basisch.

2-4. Eine Hydroxidionen-Konzentration $[\text{OH}^-]$ von 10^{-4} Mol/l entspricht eine Wasserstoffionen-Konzentration von 10^{-10} Mol/l . Die Lösung hat also den pH-Wert 10, sie reagiert basisch.

2-5. Ammoniumnitrat und Aluminiumchlorid reagieren in wäßrigen Lösungen sauer.

Kaliumkarbonat und Natriumazetat reagieren alkalisch,
Natriumnitrat reagiert neutral.

2-6. Auf Grund der Gleichung

$$\begin{aligned} & [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ Mol/l} \\ \text{ergibt sich} \quad & [\text{H}^+] = 10^{-2,8} \text{ Mol/l} \\ & [\text{H}^+] = 10^{0,2} \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \\ & [\text{H}^+] = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \end{aligned}$$

Den Wert 1,58 finden Sie in einer Logarithmentafel als Numerus zu 0,2.

2-7. Wir bedienen uns der Gleichung $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$.

$$\begin{array}{rcl} \lg 8,79 & = & 0,9440 \\ \lg 10^{-12} & = & -12,0000 \\ \hline \lg 8,79 \cdot 10^{-12} & = & -11,0560 \end{array}$$

Der pH-Wert der Lösung beträgt also 11,06. Die Lösung reagiert basisch.

2-8. Den genannten Wasserstoffionen-Konzentrationen entsprechen folgende pH-Werte:

$$\begin{aligned} 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} & \triangleq \text{pH } 2,29 \\ 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} & \triangleq \text{pH } 3,53 \end{aligned}$$

Wir werden also den Meßbereich pH 0 ... 4 benutzen.

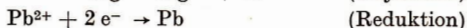
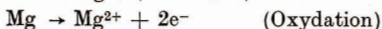
3-1. a) $\text{Mg} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$

b) $\text{Cu} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$ keine Reaktion

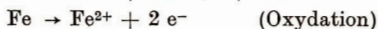
c) $\text{Fe} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$

d) $\text{Sn} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$

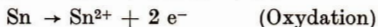
3-2. a) $\text{Mg} + \text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + \text{Pb}$



c) $\text{Fe} + \text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + \text{Pb}$



d) $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + \text{Pb}$



- 3-3. a) $\text{Pb} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}$
 b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb} \rightarrow$ keine Reaktion
 c) $\text{Mg} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{Zn}$
 d) $\text{FeCl}_2 + \text{Cu} \rightarrow$ keine Reaktion
 e) $2 \text{AgNO}_3 + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{Ag}$
 f) $2 \text{AuCl}_3 + 3 \text{Cu} \rightarrow 3 \text{CuCl}_2 + 2 \text{Au}$

- 3-4. $\text{Mg} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$
 also die Reaktion der Aufgabe 3-1a.

Magnesium ist von allen genannten Metallen am unedelsten. Es steht am weitesten links in der Spannungsreihe der Metalle. Blei steht verhältnismäßig weit rechts. Ein genaueres Ergebnis liefert uns der Vergleich der Normalpotentiale. Wir stellen fest, daß zwischen Blei und Magnesium die Potentialdifferenz am größten ist (2,3 Volt).

- 3-5. Nach Beschädigung der Oberfläche tritt in beiden Fällen eine elektrochemische Korrosion ein. Hierbei wird stets das unedlere Metall zerstört. Beim verzinnnten Stahlblech ist das Stahlblech der unedlere Partner. Es wird zerstört, sobald die Zinnschicht an einer Stelle beschädigt ist. Infolge der elektrochemischen Korrosion wird das Stahlblech an dieser Stelle schneller zerstört als ein ungeschütztes Stahlblech.

Beim verzinkten Stahlblech ist das Zink der unedlere Partner, es wird durch elektrochemische Korrosion zerstört, sobald durch Beschädigung des Zinküberzuges das Stahlblech an einer Stelle zutage tritt. Die elektrochemischen Vorgänge wirken dabei einer Zerstörung des Eisens entgegen, so daß die Schutzwirkung eines Zinküberzuges auch dann noch erhalten bleibt, wenn er einige Beschädigungen aufweist.

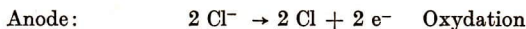
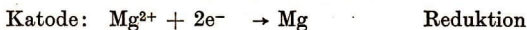
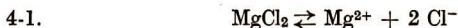
- 3-6. An den Bürsten oder Schleifscheiben zurückgebliebene Metallteilchen können sich dann in die Oberfläche des Aluminiums eindrücken. Es käme so zur elektrochemischen Korrosion (Lokalelementbildung).

- 3-7. a) 0,53 Volt b) 0,79 Volt c) 0,92 Volt d) 1,34 Volt

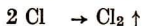
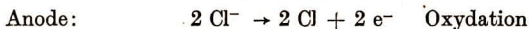
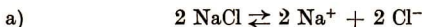
- 3-8. Für den Minuspol ist der Elektronenüberschuß charakteristisch. Bei den galvanischen Elementen tritt er stets an dem unedleren Metall auf, da dieses positive Metallionen in die Lösung schickt. In den Beispielen der Aufgabe 3-7 bilden also jeweils die zuerst genannten Metalle den Minuspol, die an zweiter Stelle genannten den Pluspol.

3-9. Bei unreinem Zink würde die Elektrolytlösung (Ammoniumchlorid) die Bildung von Lokalelementen hervorrufen.

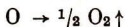
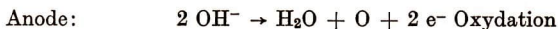
3-10. Das unedle Metall Zink verdrängt das edlere Kupfer aus der Verbindung Kupfer(II)-sulfat. Es entsteht elementares Kupfer, das sich auf dem Zinksulfat abscheidet. Dadurch bilden sich auf der Oberfläche des Zinks viele Lokalelemente. Es fließen Elektronen vom Zink zum Kupfer. Durch diese Elektronen werden am Kupfer in verstärktem Maße Wasserstoffionen entladen.



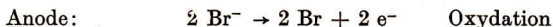
4-2. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit Beilage 3. Im einzelnen ergibt sich:

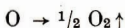
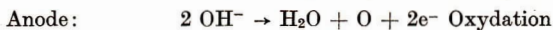
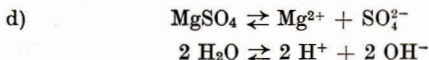


In der Lösung bleiben Natriumionen und Hydroxidionen zurück, sie reagiert daher basisch.



In der Lösung bleiben Wasserstoffionen und Sulfationen zurück, sie reagiert sauer.





Die Gesamtreaktion läuft auf eine elektrolytische Zerlegung des Wassers hinaus.

4-3. Vergleichen Sie hierzu die Elektrolyse einer wäßrigen Natriumchloridlösung (Antwort 4-2a). Da an der Katode infolge der Entladung von Wasserstoffionen ein Überschuß an Hydroxidionen zurückbleibt, muß das mit Phenolphthalein getränkte Indikatorpapier den Minuspol durch Rosafärbung kennzeichnen.

4-4. Ein Cu^+ -Ion benötigt zur Abscheidung nur ein Elektron, bei einem Cu^{2+} -Ion sind hierzu jedoch 2 Elektronen nötig. Demnach müssen sich bei gleichen Elektrizitätsmengen die aus der CuCl - und aus der CuCl_2 -Lösung abgeschiedenen Kupfermengen wie 2 : 1 verhalten.

4-5. Aus jeder Lösung, die Chloridionen enthält, wird von der gleichen Elektrizitätsmenge die gleiche Chlormenge abgeschieden.

$$4-6. \text{ a) } m = \tilde{A} \cdot I \cdot t \quad \tilde{A} = \frac{\text{Val}}{96480 \text{ As}}$$

Da das Chlor einwertig ist, ist hier das Grammäquivalent (Val) gleich dem Grammatom. Ein Val Chlor sind also 35,5 g Chlor. Da ein Mol Chlor (70,9 g) unter Normbedingungen ein Volumen von 22,4 l hat, ist das Volumen V eines Vals Chlor also 11,2 l.

$$m = \frac{35,5 \text{ g} \cdot 2 \text{ A} \cdot 300 \text{ s}}{96480 \text{ As}} \quad V = \frac{11200 \text{ ml} \cdot 2 \text{ A} \cdot 300 \text{ s}}{96480 \text{ As}}$$

$$\underline{\underline{m \approx 0,221 \text{ g Cl}_2}} \quad \underline{\underline{V \approx 69,6 \text{ ml Cl}_2}}$$

b) Im Glas b entsteht die gleiche Chlormenge wie im Glas a, da ja die gleiche Elektrizitätsmenge wirksam wird.

$$\text{c) } m = \frac{1,008 \text{ g} \cdot 2 \text{ A} \cdot 300 \text{ s}}{96480 \text{ As}} \quad V = \frac{11200 \text{ ml} \cdot 2 \text{ A} \cdot 300 \text{ s}}{96480 \text{ As}}$$

$$\underline{\underline{m \approx 0,00627 \text{ g H}_2}} \quad \underline{\underline{V \approx 69,6 \text{ ml H}_2}}$$

Vergleichen Sie das Volumen des entstandenen Wasserstoffs mit dem des entstandenen Chlors!

$$d) m = \frac{32,7 \text{ g} \cdot 2 \text{ A} \cdot 300 \text{ s}}{96480 \text{ As}}$$

$$\underline{\underline{m \approx 0,203 \text{ g Zn}}}$$

Zu beachten ist, daß ein Grammäquivalent des Zinks (65,4 g : 2 =) 32,7 g (Grammatom : Wertigkeit) sind. Bei den Beispielen Chlor und Wasserstoff war Grammatom gleich Grammäquivalent.

4-7. Die abgeschiedenen Stoffmengen stehen nach dem 2. Faradayschen Gesetz im Verhältnis der Grammäquivalente. Für das Verhältnis Cu:Cl gilt deshalb:

$$a) \frac{63,5 \text{ g}}{2} : 35,5 \text{ g} = 12,4 \text{ mg} : x$$

$$x = \frac{35,5 \text{ g} \cdot 2 \cdot 12,4 \text{ mg}}{63,5 \text{ g}}$$

$$\underline{\underline{x \approx 13,9 \text{ mg}}}$$

Wenn an der Katode 12,4 mg Kupfer entstehen, so scheiden sich an der Anode gleichzeitig 13,9 mg Chlor ab.

b) Bei der Abscheidung von 63,5 g Kupfer entstehen 22400 ml Chlor Cl₂. Bei der Abscheidung von 0,0124 g Kupfer entstehen x ml Chlor:

$$x = \frac{22400 \text{ ml} \cdot 0,0124 \text{ g}}{63,5 \text{ g}}$$

$$\underline{\underline{x = 4,37 \text{ ml Chlorgas}}}$$

Dabei handelt es sich hier um das unter Normbedingungen geltende Volumen. Es muß noch auf die angegebenen Bedingungen (20 °C und 760 Torr) umgerechnet werden.

$$V = \frac{4,37 \text{ ml} \cdot 293 \text{ °K}}{273 \text{ °K}}$$

$$\underline{\underline{V = 4,69 \text{ ml}}}$$

Bei 20 °C und 760 Torr entstehen 4,69 ml Chlorgas.

$$4-8. \quad m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot 96480 \text{ As}}$$

$$m = \frac{58,7 \text{ g} \cdot 8 \text{ A} \cdot 4 \cdot 3600 \text{ s}}{2 \cdot 96480 \text{ As}}$$

$$m = 35 \text{ g}$$

$$\frac{30,5 \text{ g} \cdot 100}{35 \text{ g}} = \underline{\underline{87,1\%}}$$

87,1% der Elektrizitätsmenge wurden für die Nickelabscheidung ausgenutzt.

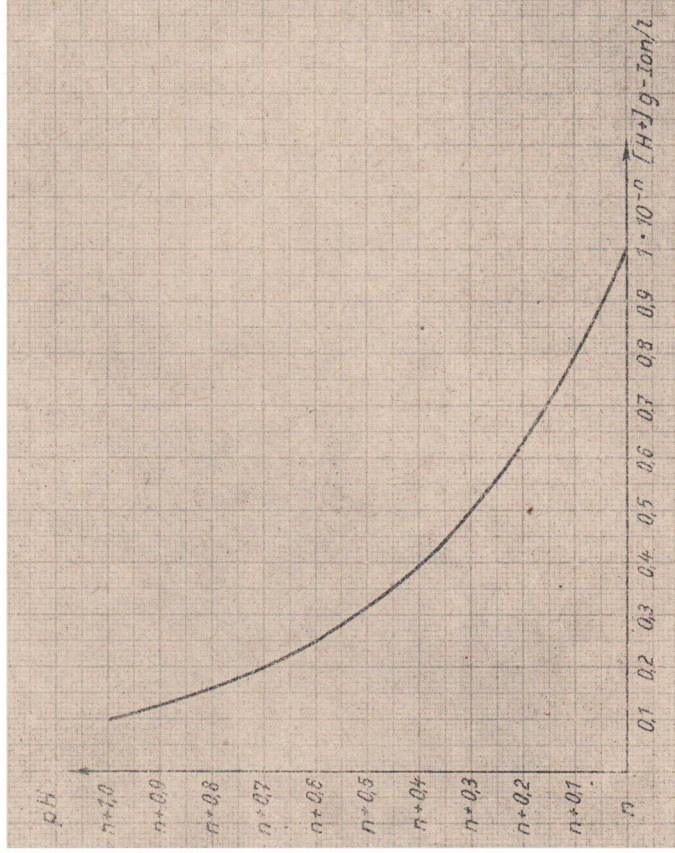
$$4-9. \quad m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot 96480 \text{ As}}$$

$$m = \frac{63,5 \text{ g} \cdot 3 \text{ A} \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s}}{2 \cdot 96480 \text{ As}}$$

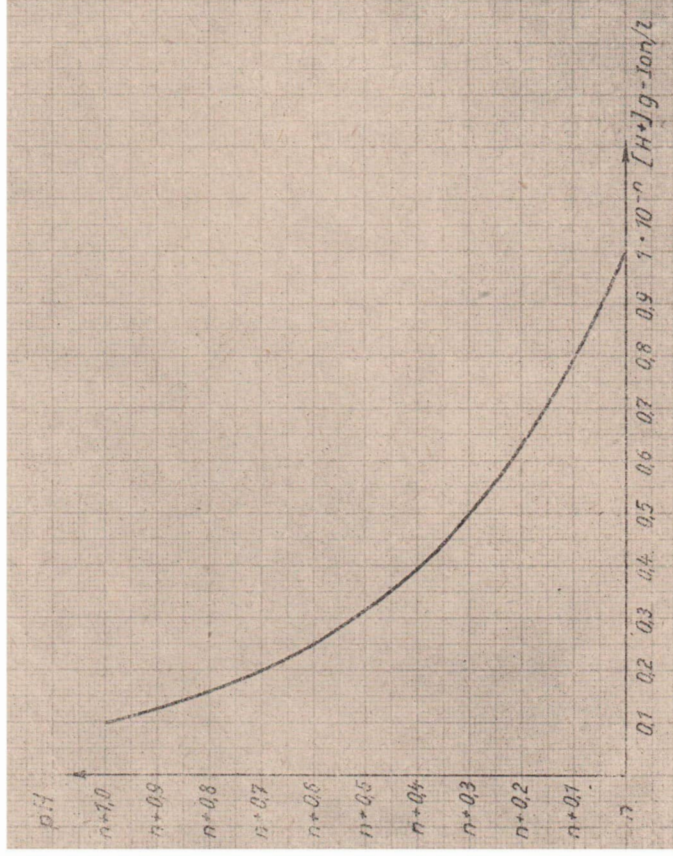
$$m = 85,3 \text{ g}$$

$$\frac{71 \text{ g} \cdot 100}{85,3 \text{ g}} = \underline{\underline{83,2\%}}$$

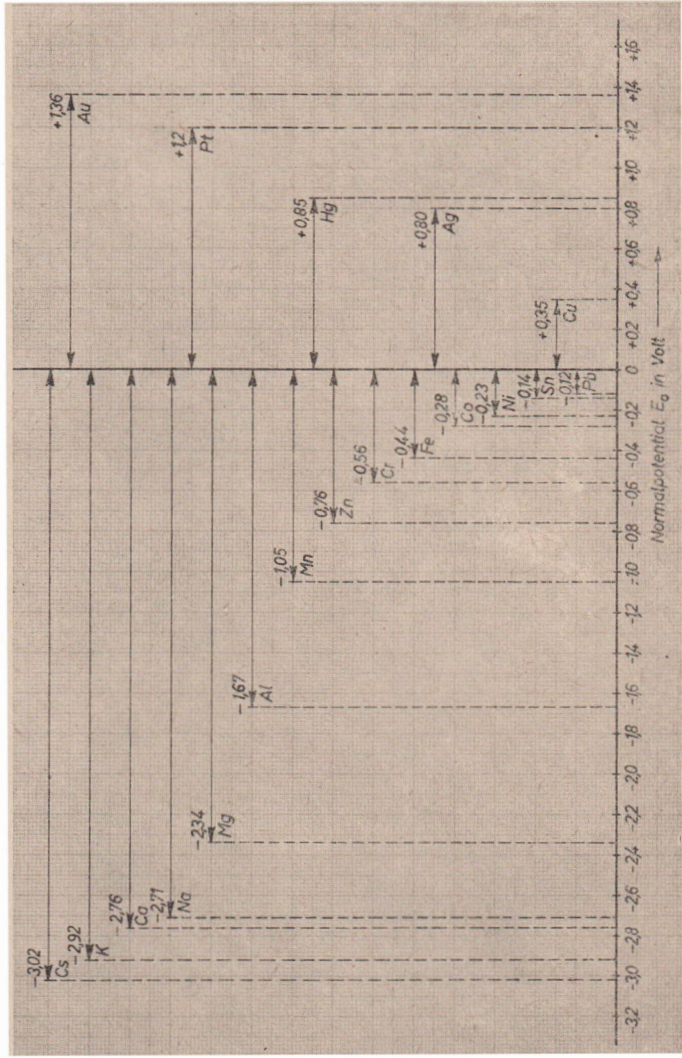
Die Stromausbeute beträgt 83,2%.



Tafel zum Umrechnen von pH-Wert in Wasserstoffionkonzentration und umgekehrt



Tafel zum Umrechnen von pH-Wert in Wasserstoffionkonzentration und umgekehrt



Normalpotentiale einiger wichtiger Metalle

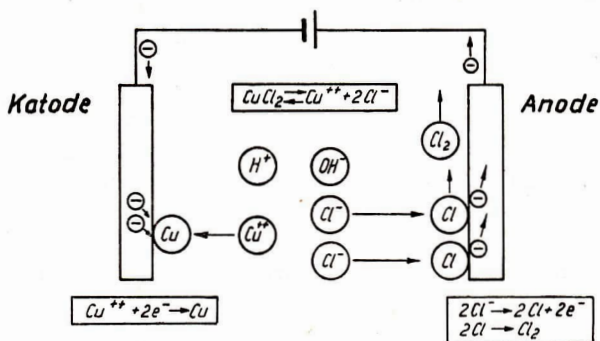


Bild 1. Elektrolyse einer wäßrigen Kupfer(II)-chloridlösung

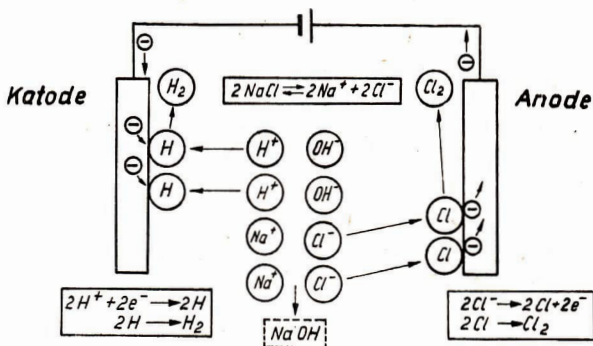


Bild 3. Elektrolyse einer wäßrigen Natriumchloridlösung

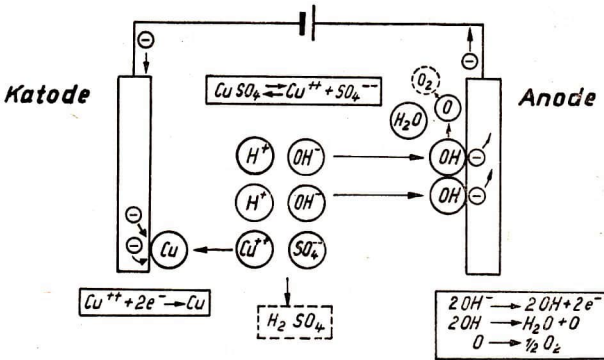


Bild 2. Elektrolyse einer wässrigen Kupfer(II)-sulfatlösung

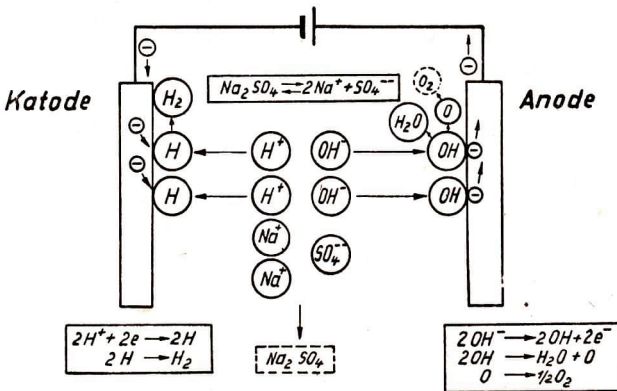


Bild 4. Elektrolyse einer wässrigen Natriumsulfatlösung