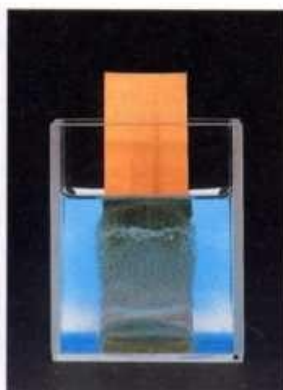


7.4 Die Redoxreihe



B1 Eisennagel in Kupfer(II)-sulfat-Lösung



B2 Kupferblech in Silbernitratlösung

V 1 Reduktion von Kupfer(II)-Ionen. a) Tauchen Sie einen blanken Eisennagel in eine Kupfer(II)-sulfat-Lösung.

b) Geben Sie Eisenpulver in eine verdünnte Kupfer(II)-sulfat-Lösung und schütteln Sie die erhaltene Suspension. Versetzen Sie dann eine Probe der Lösung mit Kalium-hexacyanoferrat(III)-Lösung (Kap. 7.1, > V2).

V 2 Redoxreihe der Metalle. Tauchen Sie blanke Streifen der Metalle Eisen, Kupfer, Silber und Zink nacheinander jeweils in Eisen(II)-sulfat-, Kupfer(II)-sulfat-, Silbernitrat- und Zinksulfatlösung.



V 3 Redoxreihe der Halogene. Drei Reagenzgläser werden mit je 1 ml Heptan gefüllt (Abzug!). Man gibt in a) 2 ml verdünnte Kaliumbromidlösung, in b) und c) je 2 ml verdünnte Kaliumiodidlösung. Zu a) und b) gibt man dann je 1 ml Chlorwasser und zu c) 1 ml Bromwasser. Danach werden die Reagenzgläser kurz geschüttelt. *Hinweis:* Braun- bzw. Violett-färbung in Heptan zeigt die Bildung von Brom bzw. Iod an.

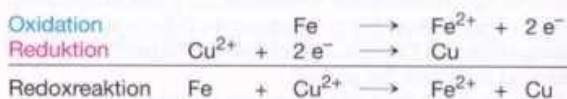
V 4 Reduktion von Oxoniumionen. Lassen Sie auf Proben der Metalle Eisen, Kupfer, Silber und Zink verdünnte Salzsäure einwirken.

A 1 Formulieren Sie zu den in den Versuchen > V2 und > V3 ablaufenden Redoxreaktionen die Teilgleichungen für die Oxidations- und Reduktionsvorgänge sowie die Gesamtgleichungen.

A 2 An welcher Stelle der Redoxreihe der Metalle ist mit den Ergebnissen von > V4 das Redoxpaar H_2/H_3O^+ einzuordnen?

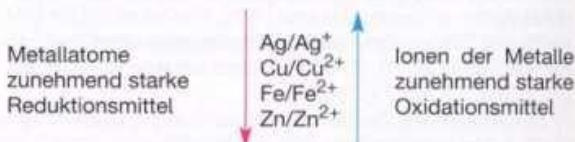
Bei Redoxreaktionen in wässriger Lösung, an denen Metalle beteiligt sind, geben die Metallatome in der Regel unter Bildung von Kationen Elektronen ab. Die Fähigkeit zur Elektronenabgabe und somit das Reduktionsvermögen ist unterschiedlich ausgeprägt.

Redoxreihe. Taucht man z.B. einen Eisennagel in eine Kupfer(II)-sulfat-Lösung, so scheidet sich am Eisen Kupfer ab, und es bilden sich Eisen(II)-Ionen (> V1, > B1). Die Reaktion ist eine Redoxreaktion, bei der Eisenatome Kupfer(II)-Ionen zu Kupferatomen reduzieren.



Gibt man umgekehrt ein Stück Kupferblech in eine Eisen(II)-sulfat-Lösung, so ist keine Reaktion feststellbar. Kupferatome sind nicht in der Lage, Eisen(II)-Ionen zu reduzieren. Eisenatome geben offensichtlich leichter Elektronen ab als Kupferatome. Eisen ist somit von den beiden Metallen das stärkere Reduktionsmittel. Von den beiden entsprechenden Metallkationen ist demnach das Kupfer(II)-Ion das stärkere Oxidationsmittel.

Derartige Versuche kann man systematisch auch mit anderen Metallen und Salzlösungen durchführen (> V2). Mit den Ergebnissen dieser Versuche lassen sich die Metalle nach zunehmendem Reduktionsvermögen bzw. die entsprechenden Metallkationen nach zunehmendem Oxidationsvermögen in einer Reihe, der *Redoxreihe*, anordnen.



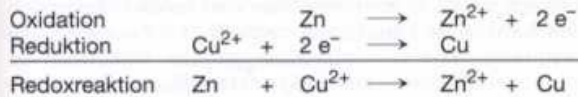
Ein Metallatom kann die Ionen des in der Redoxreihe über ihm stehenden Metalls reduzieren.

Eine Redoxreihe kann auch für Redoxpaare des Typs Nichtmetallanion/Nichtmetallmolekül aufgestellt werden. Chlormoleküle können z.B. Bromidionen zu Brommolekülen bzw. Iodidionen zu Iodmolekülen oxidieren. Brommoleküle können ihrerseits Iodidionen zu Iodmolekülen oxidieren (> V3). Somit muss für die drei Redoxpaare die folgende Redoxreihe gelten:



7.5 Galvanische Elemente

Taucht man ein Zinkblech in eine Kupfer(II)-sulfat-Lösung, so scheidet sich Kupfer am Zink ab (Kap. 7.4, > V2).



Der Elektronenübergang findet unmittelbar an der Zinkoberfläche statt. Er kann als elektrischer Strom mit einer geeigneten Versuchsanordnung nachgewiesen und nutzbar gemacht werden.

Das Daniellelement, ein galvanisches Element. Taucht man ein Kupferblech in Kupfer(II)-sulfat-Lösung und ein Zinkblech in Zinksulfatlösung – wobei die Elektrolytlösungen durch ein *Diaphragma* (poröse Trennwand) voneinander getrennt sind (> B1) – und ermöglicht die Elektronenübertragung durch eine leitende Verbindung (Draht), so kann ein kleiner Elektromotor betrieben werden (> V1). Das Diaphragma erlaubt Ionenwanderung zwischen den beiden Elektrolytlösungen, verhindert aber eine rasche Vermischung der Lösungen durch Diffusion. Durch die Ionenwanderung wird der Stromkreis geschlossen.

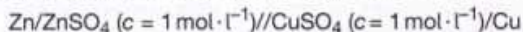
> B2 zeigt die chemischen Vorgänge in einem solchen *Daniellelement* (J.F. DANIELL, 1836) bei Stromfluss. Die Elektronen fließen im äußeren Metalldraht vom Zink zum Kupfer. Zu jeder Zeit ist die elektrische Neutralität der Lösungen gewahrt: Sulfationen bewegen sich in Richtung auf die Zinkelektrode, an der Zinkionen gebildet werden; gleichzeitig wandern Zinkionen zur Kupferelektrode, wo Kupfer(II)-Ionen entladen werden.

Eine Versuchsanordnung, bei der Oxidation und Reduktion räumlich getrennt ablaufen, bezeichnet man als galvanisches Element (galvanische Zelle).

Ein galvanisches Element besteht aus zwei *Halbelementen* (Halbzellen), die durch ein Diaphragma getrennt sind.

Ein Elektronenleiter (Metall oder Graphit), der in eine Elektrolytlösung taucht, wird als **Elektrode** bezeichnet. Die Elektrode, an der Teilchen oxidiert werden, wird **Anode** (von griech. ana, hinauf; hodos, Weg) genannt, die andere, an der Teilchen reduziert werden, heißt **Kathode** (von griech. kata, herab). Die Anode stellt bei einem *galvanischen Element* den *Minuspol* dar, da hier Elektronen aus dem Element in den äußeren Metalldraht austreten. Die Kathode ist der *Pluspol*.

Ein galvanisches Element wie das Daniellelement kann durch die folgende Schreibweise symbolisiert werden:



Die Schrägstriche bedeuten jeweils eine Phasengrenze. Der doppelte Schrägstrich kennzeichnet ein Diaphragma. Üblicherweise wird zuerst das Halbelement angegeben, welches den Minuspol bildet.

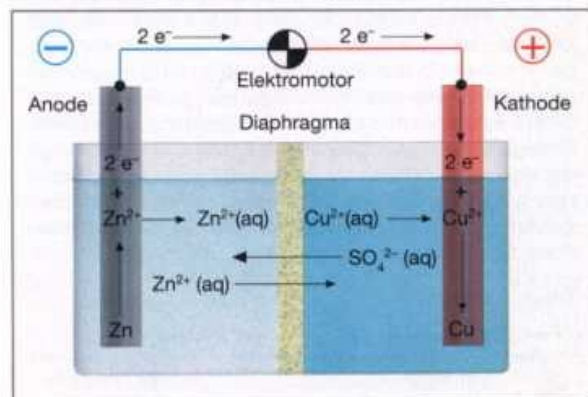
V 1 Daniellelement. In ein Becherglas, das mit Zinksulfatlösung ($c(\text{ZnSO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gefüllt ist, taucht ein poröser Tonzylinder, in dem sich Kupfer(II)-sulfat-Lösung ($c(\text{CuSO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) befindet (gleiche Füllhöhen der Lösungen). In die Zinksulfatlösung taucht ein Zinkblech, in die Kupfer(II)-sulfat-Lösung ein Kupferblech (> B1).

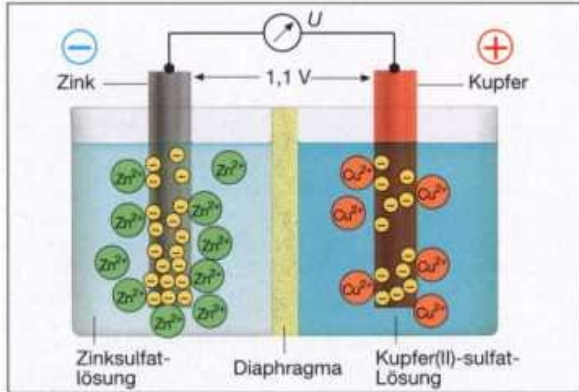
a) Verbinden Sie die Metalle z. B. mit einem Elektromotor. b) Verbinden Sie das Kupferblech mit dem Pluspol, das Zinkblech mit dem Minuspol eines Spannungsmessgerätes (mit hohem Innenwiderstand) und messen Sie die Spannung. Verändern Sie dabei auch die Eintauchtiefe der Metalle. c) Verändern Sie die Eintauchtiefe der Metalle, während diese mit einem Elektromotor verbunden sind. Messen Sie gleichzeitig die Spannung.



B1 Daniellelement im Becherglas

B2 Reaktionen in einem Daniellelement





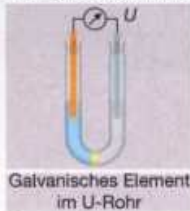
B3 Zustandekommen der Spannung eines Daniellelementes

Verbindet man die beiden Elektroden des Daniellelementes mit einem Spannungsmessgerät statt mit einem Elektromotor, so kann man zwischen den beiden Elektroden eine elektrische Gleichspannung von 1,1V messen, die unabhängig von den Abmessungen der Elektroden ist (\triangleright V1, \triangleright B3). Diese Spannung ruft den Elektronenfluss im galvanischen Element hervor, wenn man die Elektroden leitend verbindet.

Lösungstension. Das Zustandekommen der Spannung eines galvanischen Elementes von der Art des Daniellelementes lässt sich anschaulich darstellen (\triangleright B3). Jedes Metall besitzt die Fähigkeit, in wässriger Lösung Ionen zu bilden. Diese als *Lösungstension* (von lat. tendere, streben) bezeichnete Fähigkeit ist von Metall zu Metall verschieden. Sie hängt von der Energiebilanz bei der Bildung hydratisierter Metallkationen aus dem Metallgitter ab. Das Ausmaß der Ionenbildung hängt auch davon ab, wie groß die Konzentration dieser Ionen bereits ist.

Exkurs: Spannungen galvanischer Elemente

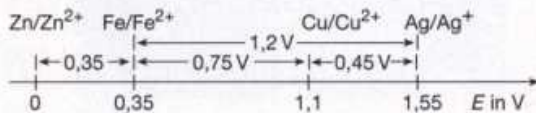
V Bauen Sie z. B. in einem U-Rohr mit Diaphragma die nachfolgend angegebenen galvanischen Elemente auf. Verwenden Sie dazu Elektrolytlösungen jeweils der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/l}$. Ermitteln Sie, welche Spannung (in Volt) zwischen den Halbelementen besteht und welche Elektrode den Minus- bzw. Pluspol des galvanischen Elementes darstellt.



- Zn/ZnSO₄//FeSO₄/Fe
- Zn/ZnSO₄//CuSO₄/Cu
- Zn/ZnSO₄//AgNO₃/Ag
- Fe/FeSO₄//CuSO₄/Cu
- Fe/FeSO₄//AgNO₃/Ag
- Cu/CuSO₄//AgNO₃/Ag

Ergebnis:

In den galvanischen Elementen ist Zink stets der Minuspol, Silber stets der Pluspol. Wählt man *willkürlich* das Halbelement bzw. Redoxpaar Zn/Zn²⁺ als Nullpunkt einer Spannungsskala, kann jedem anderen Redoxpaar eine bestimmte Spannung, ein Redoxpotential E , gegenüber diesem *Bezugshalbelement* bzw. Bezugsredoxpaar zugeordnet werden. Die Reihenfolge der Redoxpaare in dieser Spannungsskala ist mit der in der Redoxreihe identisch. Die Spannungen der anderen galvanischen Elemente können aus den Redoxpotentialen berechnet werden.



Treten aus der Metalloberfläche Metallionen in die Lösung über, so bleiben Elektronen im Metall zurück, das sich dadurch negativ auflädt. Durch die Ionenbildung entsteht an der Grenze zwischen Metall und Lösung ein elektrisches Feld, welches die Bildung weiterer Ionen behindert. Umgekehrt besteht auch die Tendenz, dass Metallkationen durch das elektrische Feld wieder zum Metall zurückgeführt werden und dort Elektronen aufnehmen. Es bildet sich schließlich ein für jedes Metall charakteristisches dynamisches Gleichgewicht aus, das zur Bildung einer **Doppelschicht** aus Ionen und Elektronen führt. Infolge der Teilchenbewegung ist die Doppelschicht nicht völlig starr, sondern diffus.

Mit der Ausbildung der Doppelschicht lässt sich das Zustandekommen der Spannung beim Daniellelement erklären. An der Kupferelektrode gehen weit weniger Ionen in die Lösung über als an der Zinkelektrode. Auf der Kupferelektrode bleiben somit weniger Elektronen zurück, d.h., es herrscht dort ein geringerer „Elektronendruck“. Verbindet man die Elektroden durch einen Draht miteinander, so werden die Elektronen vom Ort höheren Elektronendrucks (Zink) zum Ort niedrigeren Elektronendrucks (Kupfer) verschoben.

Taucht ein Metall in eine Lösung seiner Ionen, liegt ein korrespondierendes Redoxpaar vor und es ist sowohl Oxidation als auch Reduktion möglich. Man kann aber auch eine Spannung messen, wenn zwei verschiedene Metalle in dieselbe beliebige Elektrolytlösung tauchen, da die Metalle gegenüber der Lösung eine unterschiedliche Lösungstension zeigen. Darauf beruht das **Voltaelement** (A. VOLTA, 1800) bei dem Zink und Kupfer bzw. Silber in verdünnte Schwefelsäure tauchen.