

Kapitel: Galvanische Elemente

Kapitel Primär Elemente – nicht wiederaufladbare galvanische Elemente

Beispiele

- Alkali/Mangan-Batterie (für Geräte mit höherem Energiebedarf, beispielsweise Walkman)
- Kohle/Zink-Batterie (für einfache Anwendungen, beispielsweise Wecker)
- Lithium-Batterie (beispielsweise für Fotokameras, Armbanduhren oder Taschenrechner)
- Zink/Luft-Batterie (Spezialbatterie, beispielsweise für Hörgeräte)
- Silberoxid-Batterie (Knopfzelle, beispielsweise für Uhren oder Taschenrechner)

Am stärksten verbreitet sind in Deutschland die klassischen Stabbatterien des Typs **Alkali-Mangan** (für Geräte mit höherem Energiebedarf) und **Kohle-Zink** (für einfache Anwendungen). Sie machen zusammen mehr als 80% der verkauften Batteriemenge aus.

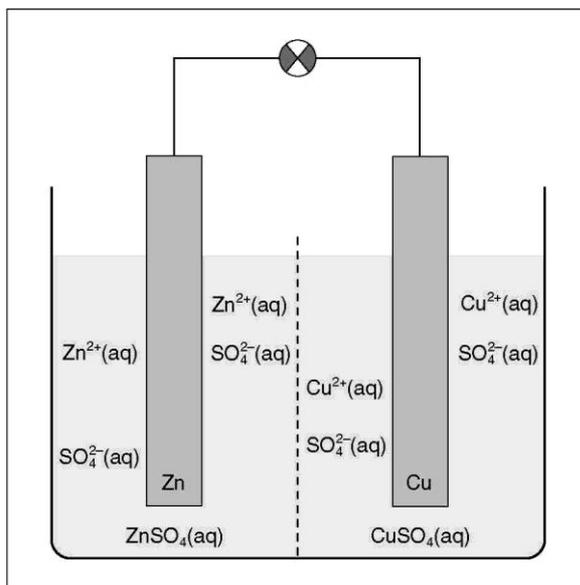
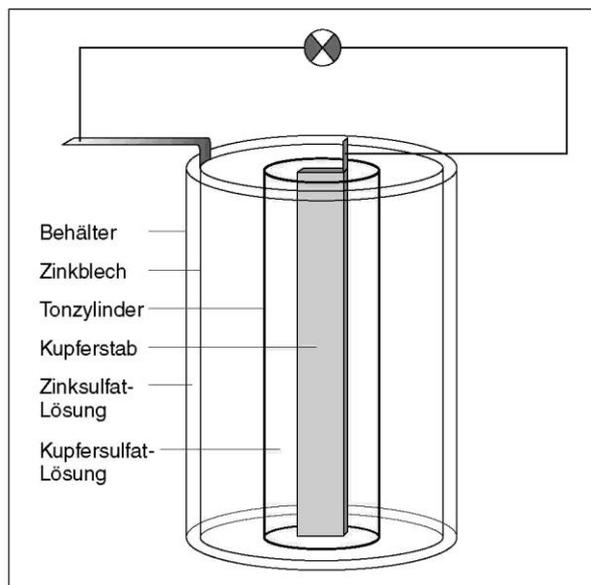
Lehrerdemonstrationsexperiment „Das Daniell-Element“



Das Daniell-Element

Gemessene Spannung = _____ (Literaturwert: 1,1 V)

Auswertung:



1. Ordnen Sie den Minuspol und den Pluspol zu:

Minuspol:

Pluspol:

2. Formulieren Sie die Elektrodenreaktionen.

Minuspol:

Pluspol:

3. Zeichnen Sie in die rechte Skizze die Wanderung der Ionen und der Elektronen ein.

Galvanische Elemente (auch galvanische Ketten oder elektrochemische Elemente genannt) geben die Energie exotherm ablaufender chemischer Reaktionen als **elektrische Energie** ab.

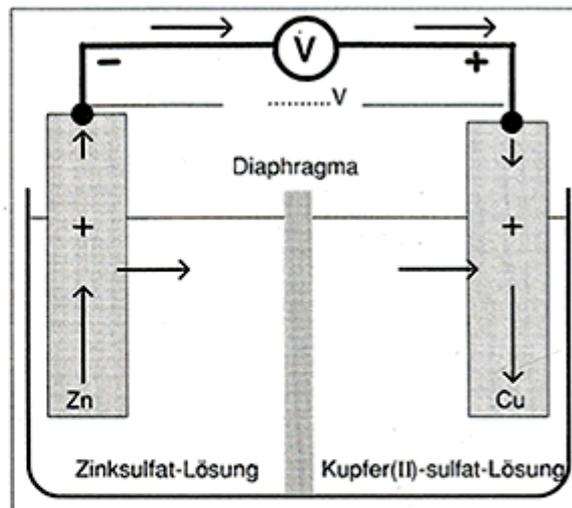
Jedes der beiden **räumlich getrennten Redoxpaare** nennt man eine **Halbzelle**.

Zwischen zwei verschiedenen Halbzellen (Metall und entsprechende Metallsalzlösung, z.B. Redoxpaar Cu/Cu²⁺-Halbzelle), **die leitend verbunden sind, entsteht eine elektrische Spannung**

Arbeitsblatt: Das Daniell-Element

Eine Kombination von zwei verschiedenen Halbzellen, die leitend zusammengeschaltet sind, heißt Galvanisches Element. Der britische Physiker und Chemiker J. F. DANIELL baute 1836 aus einer Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode und einer Zink/Zink-Ionen-Elektrode ein erstes technisch brauchbares Galvanisches Element. Es ging in die Geschichte der Chemie als DANIELL-Element ein.

1. Vervollständigen Sie die Abbildung des DANIELL-Elementes. Beschreiben Sie die an den Elektroden ablaufenden Vorgänge und erklären Sie das Entstehen einer Spannung.



2. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die an der Donator- und Akzeptorzelle ablaufenden Reaktionen auf und geben Sie die Reaktionsarten an. Formulieren Sie die Gleichung für die Zellreaktion.

Donatorzelle:
(Anode) _____

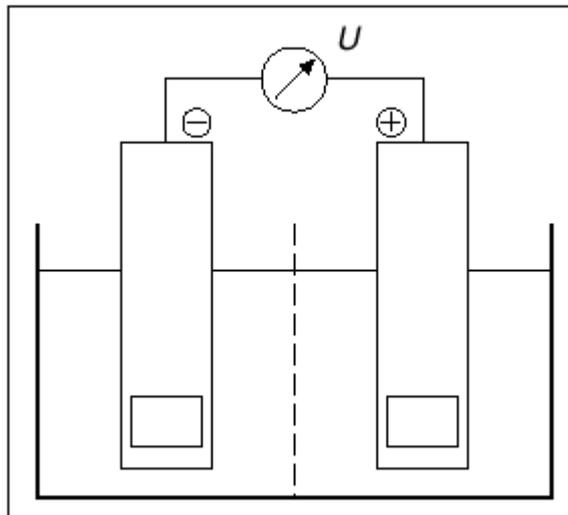
Akzeptorzelle:
(Kathode) _____

Zellreaktion: _____

Die Volta'sche Säule – so fing es an!

Im Jahre 1800 stellte VOLTA (1745– 1827) der Öffentlichkeit eine für die damalige Zeit sensationelle Erfindung vor. Er hatte eine Spannungsquelle entwickelt, mit der sich kontinuierlich starke elektrische Ströme erzeugen ließen. Mit atemlosen Interesse stürzten sich die Wissenschaftler auf dieses neue Experimentiergerät.

Eine Vielzahl von Elektrolysen (siehe Kapitel 3.4!) konnte durchgeführt werden. Dabei wurden neue Elemente entdeckt und die ersten Erkenntnisse über den Zusammenhang von chemischen und elektrischen Vorgängen gewonnen. Die VOLTAsche Säule bestand aus bis zu 30 Paaren von Zink- und Silberplatten. Zwischen den Plattenpaaren befand sich jeweils mit verdünnter Schwefelsäure getränkte Pappe oder Leder.



Aufträge:

(a) Deuten Sie ein Stockwerk der VOLTaschen Säule als galvanische Zelle und ergänzen Sie entsprechend die obige Skizze.

(b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Elektrodenreaktionen:

- **Minuspol:**

- **Pluspol:**

Mit Hilfe der VOLTaschen Säule wurde Wasser elektrolytisch zerlegt. Welche Reaktionsprodukte erhält man am Zinkpol und am Silberpol?

- **Zinkpol:**

- **Silberpol:**

Anode (-Pol): Elektrode, an der Teilchen **oxidiert** werden.
Kathode (+-Pol): Elektrode, an der Teilchen **reduziert** werden.
 Eselsbrücke: An-o-de: **An** Oxidation **den**ken.

Bei Elektrolysen ist es genau umgekehrt!

- **Zusatzauftrag:** Kennzeichnen Sie im Falle der Voltaschen Säule Anode und Kathode!

Versuch: Bau eines Leclanché-Elements (Trockenbatterie)



Geräte:

Teelicht-Becher, Graphitstab, Spannungsmessgerät, Kabel und Klemmen.

Chemikalien:

Ammoniumchlorid (Xi), Braunstein, Graphit, Stärke.

Durchführung:

Bereite entsprechend der Bechergöße eine Mischung aus 2/3 Massenanteilen Ammoniumchlorid und 1/3 Mangandioxid. Dazu gibst du noch etwas Stärke zur Stabilisierung und (wenn du hast) etwas Graphitpulver zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit hinzu. Rühre das ganze mit etwas Wasser zu einem zähen Brei an. Fülle diesen in den Metallbecher, auf dessen Boden du ein Filterpapier als Diaphragma gelegt hast, und stecke dann einen Graphitstab in den Brei hinein.

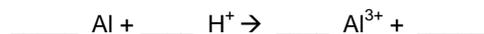
Messe die Spannung zwischen Becher und Graphitstab. Bestimme die Pol-Vorzeichen. Versuche, einen vom Lehrer ausgegeben Elektromotor zu betreiben.

Ergebnis

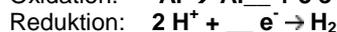
Du erhältst eine Spannung von _____. Der Aluminiumbecher ist der _____.

Auswertung:

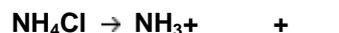
Das Element beruht primär auf der Auflösung eines unedlen Metalls durch eine Säure, also auf einer sehr einfachen chemischen Redox-Reaktion:



Diese Reaktion können wir aufteilen:



Als **Elektrolyt** (Elektrolyte sind Stoffe, die in der Lage sind, den elektrischen Strom zu leiten) und **H⁺-Spender** dient **Ammoniumchlorid (NH₄Cl)**, ein saures Salz:



Der bei der Reduktion entstehende **Wasserstoff (H₂)** gleich wieder mit dem **Braunstein (MnO₂)** zu Wasser und wird dabei wieder oxidiert:



Der Wasserstoff wird also nicht frei. Das würde auch zu einem Überdruck in dem geschlossenen Element führen; es würde platzen.

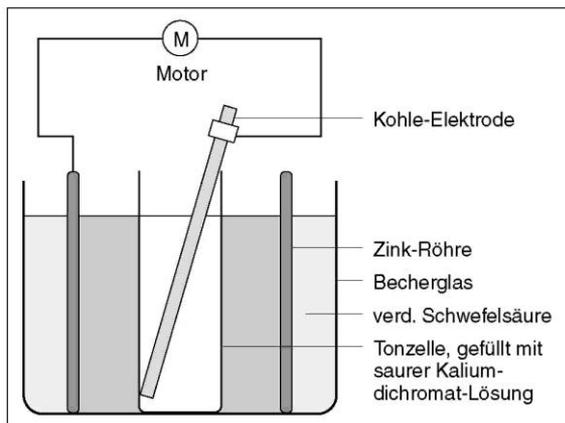
In einem Leclanché-Element werden also eigentlich nicht Wasserstoff-Ionen, sondern Mangan-Ionen reduziert. Das ist auch schon aus der großen Spannung ersichtlich.

Letztlich läuft also folgende Gesamtreaktion ab:



Arbeitsblatt: Die BUNSEN-Batterie

1841 gelang Robert BUNSEN der Bau einer preiswerten und leistungsfähigen Batterie. Diese war bis zur Erfindung des Dynamos die leistungsfähigste elektrische Energiequelle. Über diese Batterie berichtete BUNSEN 1841 in LIEBIGS Annalen der Chemie:

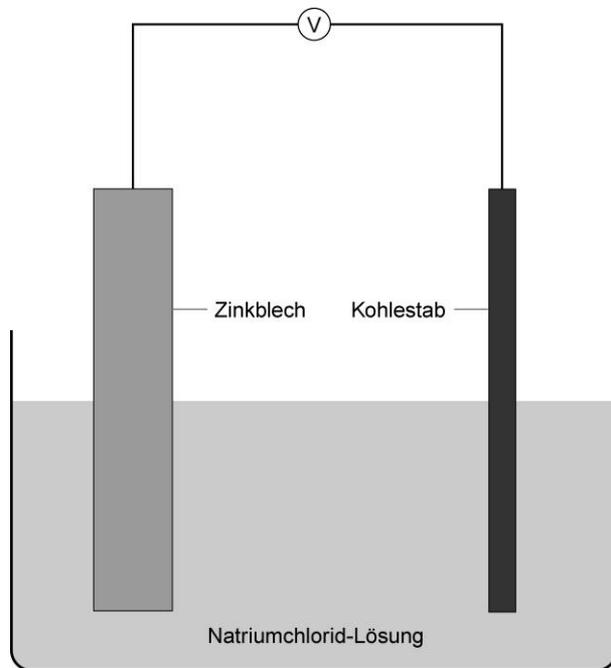


BUNSEN-Batterie im Versuch

„Ueber eine neue Construction der galvanischen Säule; Ich habe mich in dieser Zeit mit einigen Versuchen über die vorteilhafteste Construction einer Zink-Kohle-Batterie beschäftigt, die zu sehr befriedigenden Resultaten geführt haben. Man erhält durch heftiges Glühen eines Gemenges von Steinkohlen und Coaks eine poröse, aber außerordentlich feste, fast metallglänzende Kohle, die sich sehr leicht mit den Werkzeugen der Holzarbeiter bearbeiten läßt, und die dem Platin in der elektrischen Spannungsreihe sehr nahe steht ..Füllt man eine solche, mit amalgirtem Zink combinirte Zelle mit geeigneten Oxydationsmitteln an, um durch secundäre Zersetzung die Ausscheidung des Wasserstoffs und den Absatz von Zink und Zinkoxyd an der Kohle zu beseitigen, so erhält man ebenso constante, als kräftige Wirkungen. Ich habe mich anfangs zu dieser Oxydation des Salpeters, des chromsauren und chlorsauren Kalis, oder einer Chlormischung aus Kochsalz und Braunstein bedient ...

Eine einzige Zinkplatte, drei Zoll hoch und vier Zoll breit, mit einer entsprechenden Kohlezelle combinirt, giebt bei dem Schließen der Kette lebhafte Funken, bringt feine Kohlenspitzen zum Glühen, verbrennt Eisendrath Nr. 8, und erhält einen zolllangen Platindrath von der Dicke eines Pferdehaares constant im Glühen. Unterbricht man den Schließungsdrath in einem Voltameter durch Salzsäure, Jodkalium, Bleioxydlösung, Silbersolution etc., so erhält man eine sichtbare Gasentwicklung und in wenigen Minuten bedeutende Ausscheidungen von Jod und krystallinischen Metallvegetationen ... Es dürfte nicht zu bezweifeln seyn, daß diese Batterie für die Anwendung electromagnetischer Kräfte von Wichtigkeit werden kann. Marburg, den 14. Mai 1841.“

Bauen Sie die „Bunsen-Batterie“ Batterie nach:



Fülle ein Becherglas zur Hälfte mit Natriumchlorid-Lösung. Befestige mithilfe von Klemmen jeweils ein Kabel an einem Zinkblech und an einem Kohlestab. Tauche Zinkblech und Kohlestab in die Lösung und miss die Spannung zwischen den beiden Elektroden mit einem Spannungsmesser. Schließe einen kleinen Elektromotor an.

Auftrag: Erklären Sie die Vorgänge dieses Modellexperiments.

Sekundär Elemente – wiederaufladbare galvanische Elemente (= Akkumulatoren)

Beispiele:

- Blei-Akku (Autobatterie)
- Nickel/Cadmium-Akku (für Geräte mit hohem Stromverbrauch, preisgünstig)
- Nickel/Metallhydrid-Akku (für Spielzeug, Videokameras, Funkgeräte, umweltschonender als Nickel/Cadmium-Akkus)
- Lithium-Akkus (für Mobiltelefon, Notebook oder Digitalkamera)

Geschichtliche der Akkus

Im Jahr 1859 entwickelte der französische Chemie Experte Planté den ersten aufladbaren Bleiakku. Die "geladene Energie" konnte jedoch noch nicht gelagert werden. Nach Jahren weiterer Entwicklung und vielen Experimenten ist es dann 1868 gelungen, die elektrische Energie zu lagern und wieder nutzbar zu machen, so wie wir es heute kennen, als Autobatterie.

1899 entwickelte Junger den bestehenden Akku weiter. Er verwendete Nickel als positive Elektrode, Cadmium als negative Elektrode und Kalilauge als Elektrolyt. Der Alkaline-Akku war geboren. Zwei Jahre später produzierte Edison einen Nickel/Cadmium- und einen Nickel/Eisen-Akku.

Weil die Materialien für Alkaline-Akkus im Vergleich zu den normalen Bleiakkus teuer waren, waren die Alkaline-Akkus nur für spezielle (militärische) Nutzung vorgesehen. Nach einigen Jahren aber, weil immer mehr Elektrogeräte in Gebrauch waren und längere Benutzungszeiten gefragt waren, wurde die Entwicklung schnell vorangetrieben. Im Jahre 1932, die Elektroexperten Schlecht und Ackermann entwickelten die ersten Verbesserungen, wurde die interne Konstruktion der Zelle drastisch geändert, so dass damit mehr Energie gelagert und aufgenommen werden konnte. 1961 aber kam der richtige Durchbruch! Neumann realisierte eine komplett geschlossene Nicad-Zelle, die nicht das bisherige Problem hatte, beim Laden und Entladen viel Flüssigkeit (Elektrolyt) zu verlieren und dazu ein viel stabileres Benutzungsverhalten aufwies. Es war die japanische Firma Sanyo die diese Entwicklung im gleichen Moment nutzte und als erste mit einer Massenproduktion der sogenannten Cadnica-Zelle aufwartete, natürlich gefolgt von vielen anderen Herstellern wie Panasonic.

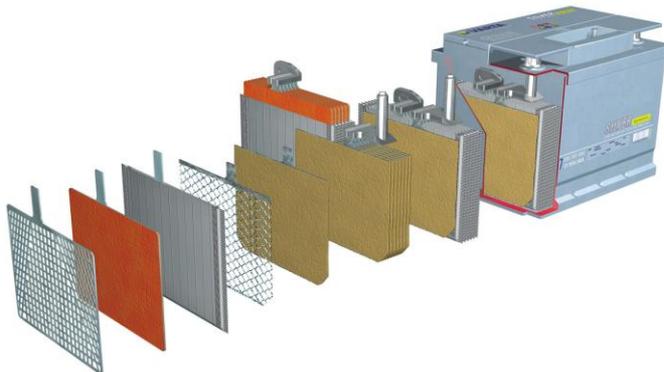
Durch diese großen Verbesserungen sind aufladbare Akkus in unserer Zeit nicht mehr wegzudenken. So sind z.B. Handys, Laptops, Bohrmaschinen, und ferngesteuerte Modelle auf Akkus angewiesen. Aber die Entwicklung geht weiter! Die Zellen werden durch die Nutzung von neuen Techniken und besseren Materialien immer kleiner und leichter und können mehr Energie speichern.

Aufbau des Bleiakkus

Bleiakkus bestehen aus einzelnen galvanischen Zellen, wobei jede Zelle für sich eine Spannung von 2V besitzt. Meist werden 3 oder 6 solcher Zellen hintereinander geschaltet, um 6V oder 12V Gesamtspannung zu erreichen.

Eine Einzelzelle besteht aus einer Bleigitterelektrode, die mit fein verteiltem metallischen Blei und einer Bleigitterelektrode, die mit Blei-(IV)-oxid (PbO₂) befüllt ist. Zwischen den Platten sind Trennwände, die sogenannten Separatoren.

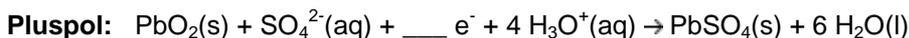
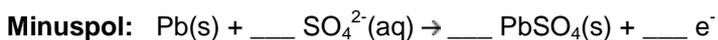
Die Elektroden tauchen in 20-40%ige Schwefelsäure (H₂SO₄).



Funktionsweise des Bleiakkus

- **Entladen:**

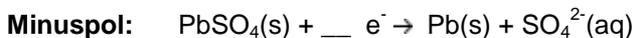
Bei der Stromentnahme fließen Elektronen vom Blei (Minuspol) zum Blei-(IV)-oxid (Pluspol). Blei wird dabei zu Pb²⁺ _____, Blei-(IV)-oxid zu Pb²⁺ _____. Die an beiden Elektroden entstandenen Pb²⁺- Ionen reagieren mit den Säurerestionen der Schwefelsäure (SO₄²⁻, Sulfat-Ionen) zu schwerlöslichem, weißen _____, das sich an den Elektroden oder als Bodenkörper absetzt.



Das Entladen ist eine freiwillig verlaufende Redoxreaktion. Schwefelsäure wird verbraucht und es entsteht Wasser. Die Dichte der Säure sinkt bei diesem Prozess von ca. 1,26 g/cm³ auf ca. 1,18 g/cm³. Man ist demnach in der Lage, den Ladungszustand des Akkus mit Hilfe der Säuredichte zu bestimmen.

- **Laden:**

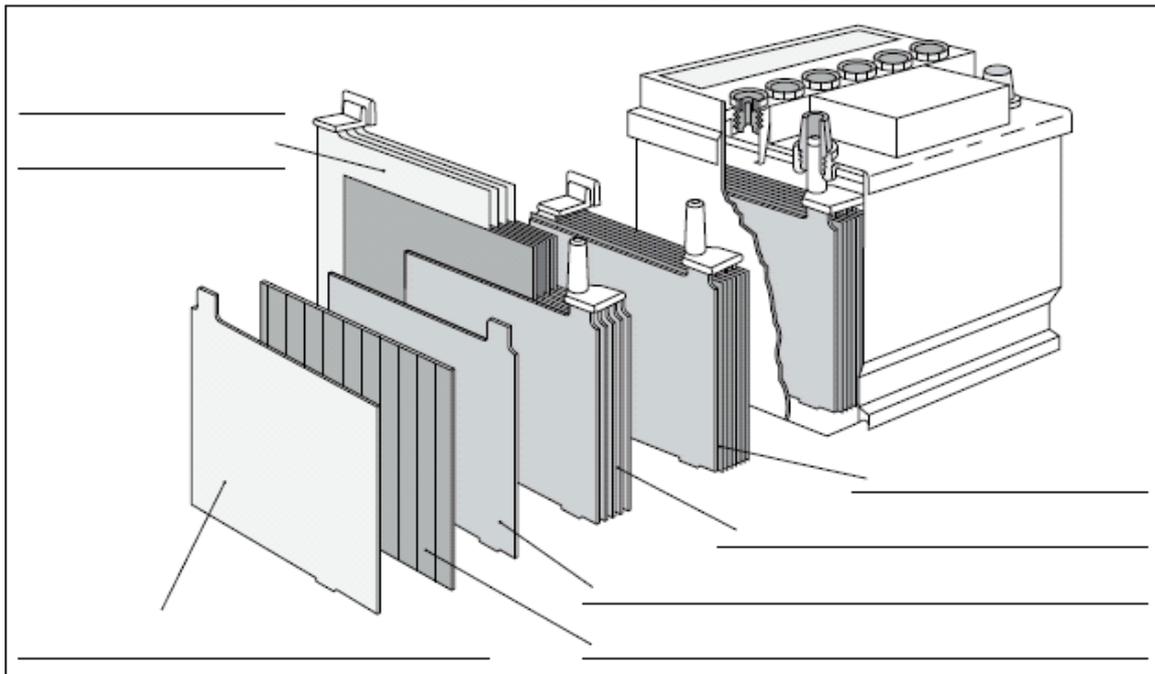
Der Ladevorgang ist ein erzwungener Prozess, bei dem man Spannung an die Elektroden anlegt und so die Stromrichtung und die beim Entladen stattfindenden elektrochemischen Prozesse umkehrt.



Gesamt:

Wenn man bei einer Säuredichte von 1,15 g/cm³ nicht nachlädt, wird der Akku irreversibel beschädigt. Der Akku ist erschöpft, wenn das gesamte Bleioxid reduziert wurde.

Wie funktioniert die Autobatterie? Der Bleiakku



- a) Benenne die Bestandteile der Autobatterie in der Zeichnung.

b) Welche Säure wird in der Autobatterie verwendet? _____
2. Formuliere das Reaktionsschema für das Entladen der Autobatterie.

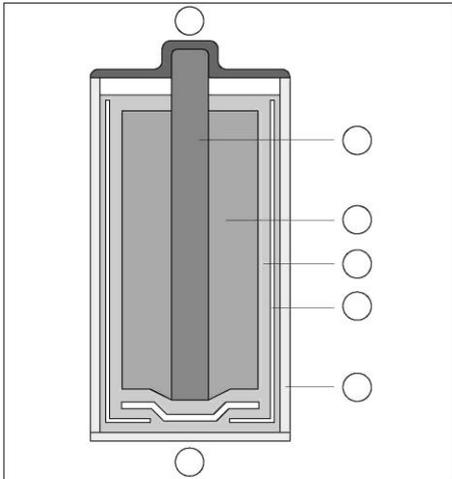
3. Formuliere das Reaktionsschema für das Aufladen der Autobatterie.

4. Warum sind in der Autobatterie sechs galvanische Elemente in Reihe geschaltet?

5. Mit einem „Säureprüfer“ kann man den Ladezustand einer Autobatterie prüfen. Was sagt die Konzentration der Schwefelsäure über den Ladezustand der Batterie aus?

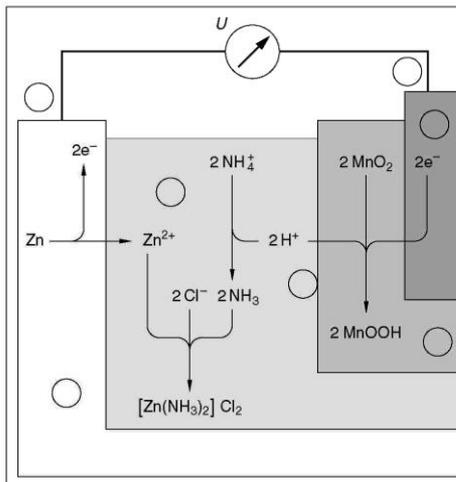
Zusatzauftrag: Informieren Sie sich über die Vor- und Nachteile der Autobsatterie!

Das Leclanché-Element:



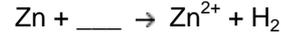
Auftrag:
Ordnen Sie die folgenden Bauteile in beiden Abbildungen zu:

- ① Minuspol
- ② Braunstein/Graphit-Gemisch
- ③ Separator
- ④ Pluspol
- ⑤ Kohlestift
- ⑥ Elektrolyt
- ⑦ Zinkbecher



Wie funktioniert eine handelsübliche Batterie?

Das Element beruht primär auf der Auflösung eines unedlen Metalls durch eine Säure, also auf einer sehr einfachen chemischen Redox-Reaktion.



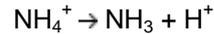
Diese Reaktion kann man formal aufteilen.

- **Oxidation:**

- **Reduktion:**

Wenn man Reduktion und Oxidation in örtlich getrennten Bereichen ablaufen lässt, kann zwischen diesen ein Strom fließen.

Wegen der Schwefelsäure war das Voltaelement (siehe Kapitel) recht unhandlich und konnte nicht überall hin mitgenommen werden. Erst **Leclanché** gelang es, die Bedingungen für diese Redox-Reaktion so zu gestalten, dass er eine geschlossene Trockenbatterie erhielt. Als festen Elektrolyten und Protonenspender wählte er **Ammoniumchlorid**, bekanntlich ein saures Salz.



Die **Freisetzung von Wasserstoff** wird unterbunden, indem man ihn im Moment des Entstehens zu Wasser rückoxidiert. Die vielen Varianten dieses Batterietyps unterscheiden sich nur darin, wie der Wasserstoff rückoxidiert wird. Hier zwei Beispiele:

Zink-Mangan-Zelle („Taschenlampenbatterie“)

(siehe Abbildung links!!)

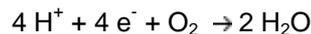
Oxidationsmittel Braunstein (Mangandioxid, MnO₂):



Zink-Kohle- oder Zink-Luft-Element

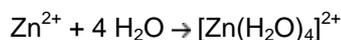
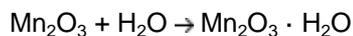
Oxidationsmittel Sauerstoff (O₂):

Der Wasserstoff wird an einem mit Luft gesättigten Kohlestab entladen und rückoxidiert.



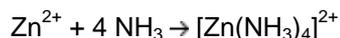
In beiden Fällen spielt der Kohlestab die Rolle des **Katalysators**, an dessen Oberfläche die Wasserstoff-Ionen zunächst reduziert und anschließend unter Bildung von Wasser rückoxidiert werden.

Das störende Wasser wird durch das gebildete Mangan(III)-oxid oder durch Zink-Ionen chemisch als Hydrat- bzw. als Komplexwasser fixiert.



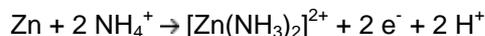
Dennoch verflüssigt sich der Inhalt des Elements mit der Zeit, da mehr Wasser entsteht als gebunden werden kann. Zu bedenken ist auch, dass der Zinkbecher nicht gleichmäßig, sondern punktuell zersetzt wird, also regelrecht korrodiert ("Lochfraß"). Die Batterie kann deshalb während des Betriebs sogar auslaufen.

Das Ammoniak, das aus dem Ammoniumchlorid entsteht, wird ebenfalls von den Zink-Ionen komplexartig gebunden; z. B.:



Alle Reaktionen laufen natürlich simultan ab. Deshalb werden die *wesentlichen*, bei der stromliefernden Redox-Reaktion ablaufenden Vorgänge durch folgende Gleichungen beschrieben:

Oxidation (Minuspol; _____ode):

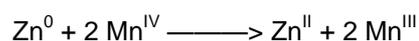


Reduktion (Pluspol; _____ode):



Redoxreaktion:

Du kannst die Gleichung des Redoxvorgangs auch in stark verkürzter Form unter Verwendung von Oxidationszahlen schreiben:



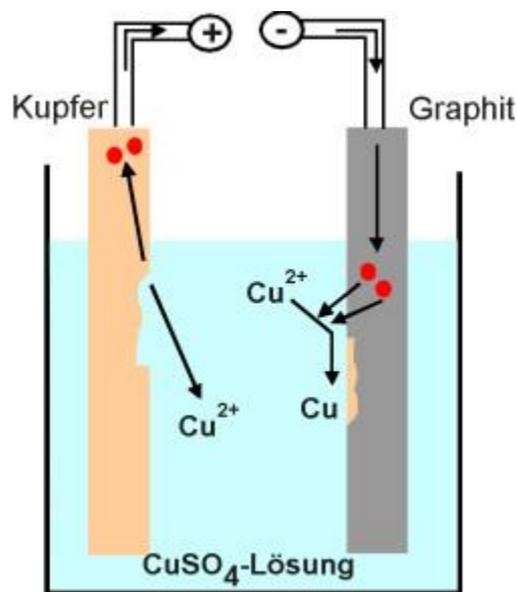
Batterien – eine Übersicht:

| | | |
|--|---|---|
| <p>Zink-Kohle-Batterie (Leclanché-Element):</p> <ul style="list-style-type: none"> Redoxreaktion (verkürzt): $Zn^0 + 2 Mn^{+IV} \rightarrow 2 Mn^{+III} + Zn^{+II}$ Spannung: 1,5 Volt | <p>Alkali-Mangan-Batterie:</p> <ul style="list-style-type: none"> $Zn^0 + 2 Mn^{+IV} \rightarrow Zn^{+II} + 2 Mn^{+III}$ Spannung: 1,5 Volt | <p>Lithium/Braunstein-Zelle:</p> <ul style="list-style-type: none"> Ruhespannung: 3,5 V (da Lithium sehr unedel ist) $Li^0 + Mn^{+IV} \rightarrow Mn^{+III} + Li^+$ |
| <p>Minuspol: Zinkbecher, der mit einer Mischung aus Braunstein und feuchtem NH_4Cl gefüllt ist.</p> <p>Pluspol: Der Kohlestab bildet den Pluspol, der Zinkbecher den Minuspol. Die Zink-Kohle-Batterie liefert eine</p> <p>Elektrolyt (Elektrolyte sind Stoffe, die in der Lage sind, den elektrischen Strom zu leiten): Ammoniumchlorid (NH_4Cl), ein saures Salz.</p> | <p>Elektrolyt: Im Unterschied zur Zink-Kohle-Batterie wird Kaliumhydroxid (KOH) verwendet!</p> | |
| <p>Oxidation (-Pol): $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$</p> <p>Reduktion (+-Pol):</p> <p>(1) $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$</p> <p>Der bei der Reduktion entstehende Wasserstoff reagiert gleich wieder mit dem Braunstein zu Wasser und wird dabei wieder oxidiert:</p> <p>(2) $H_2 + 2 MnO_2 \rightarrow H_2O + Mn_2O_3$</p> <p>Der Wasserstoff wird also nicht frei. Das würde auch zu einem Überdruck in dem geschlossenen Element führen (platzen der Batterie).</p> <p>Im Leclanché-Element werden also eigentlich nicht Wasserstoff-Ionen, sondern Mangan-Ionen (Mn-Ionen) reduziert.</p> | <p>Oxidation (-Pol): $Zn + 2 OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2 e^-$</p> <p>Reduktion: $2 MnO_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 2 OH^-$</p> <p>Es entsteht im Vergleich zur Zink-Kohle-Batterie kein Wasserstoff! Das Zinkhydroxid, $Zn(OH)_2$, stört jedoch bei der Redoxreaktion. Mit überschüssigen Hydroxid-Ionen reagiert es zu folgendem löslichen Komplex:</p> <p>$Zn(OH)_2 + 2 OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$</p> | |

Elektrolysen – erzwungene Redoxreaktionen

Sie haben gelernt, dass Kationen edler Metalle (z. B. Kupfer-Kationen) in Lösung durch unedle Metalle (z. B. Zink) reduziert werden können. Bei diesem Vorgang gibt das unedle Metall Elektronen ab, die von den Metall-Kationen in Lösung aufgenommen werden. Das stärkste Reduktionsmittel sind aber die **Elektronen** selbst, also elektrischer Strom. Aus diesem Grund können mit Hilfe des elektrischen Stroms Metalle aus ihren Salzlösungen abgeschieden werden. Dieses Verfahren heißt **Elektrolyse**. Mit ihr können Redoxreaktionen erzwungen werden, die ansonsten nicht freiwillig ablaufen wie bei einem galvanischen Element:

Eine Elektrolyse ist ein von der Spannungsquelle erzwungener Redoxvorgang.



Schema einer Elektrolyse einer Metallsalz-Lösung

Auftrag: Beschreiben Sie die obere Abbildung und nennen Sie die **Unterschiede zu einem galvanischen Element**.

Versuch: Elektrolyse von Zinkiodid

Materialien: U-Rohr, Graphitelektroden, Gleichspannungsquelle (Trafo), Kabelverbindung zwischen Elektroden und Trafo

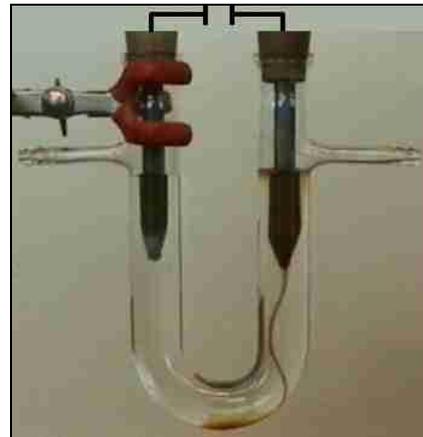
Chemikalien: Zinkiodid, destilliertes Wasser

Versuchsdurchführung: Man löst eine Spatelspitze Zinkiodid in 20 ml dest. Wasser, gibt die Lösung in ein U-Rohr und setzt Graphitelektroden ein (s. Abb.). Die beiden Elektroden werden mit einer Gleichspannungsquelle verbunden und eine Spannung von 10 V eingestellt. Man beobachtet die Vorgänge in den nächsten 10 Minuten.

Beobachtungen:

Kathode (-Pol):

Anode (+ Pol):



Auswertung: Formulieren Sie entsprechende Reaktionsgleichungen

Kathode (Reduktion):

Anode (Oxidation):

Redoxreaktion:

Elektrolyse:

- Die Kathode wirkt als Elektronenspender (Elektronendonator) und dadurch als Reduktionsmittel (kathodische Reduktion)
- Die Anode wirkt als Elektronensauger (Elektronenakzeptor) und dadurch als Oxidationsmittel (anodische Oxidation)

- Berechnung Sie die Zersetzungsspannung:

$$\text{Zn/Zn}^{2+} \quad E^\circ = - 0,76 \text{ V}$$

$$\text{I}^-/\text{I}_2 \quad E^\circ = + 0,54 \text{ V}$$

$$\Delta E^\circ = \underline{\hspace{4cm}}$$

Schmelzelektrolyse von Aluminium

1855 gelang es auf der Pariser Weltausstellung erstmals das „Silber aus Lehm“ (l'argent de l'argile) – Aluminium –herzustellen. Aluminium ist zwar das häufigste Metall in der Erdkruste, es ist aber sehr schwer zu reduzieren.

Reihenfolge des Auftretens der Gebrauchsmetalle in der Geschichte des Menschen:

1. Ag Cu Pb Sn (Bronze) vor ca. 5000 Jahren
2. Fe vor ca. 3500 Jahren (Ausnahme: Meteoreisen)
3. Al vor ca. 100 Jahren

Aluminium war zunächst teurer als Gold. Unter Napoleon III. aßen bevorzugte Gäste am Hof aus Al-Geschirr, die anderen „nur“ aus Gold.

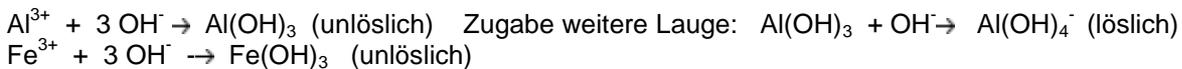
Eigenschaften von Aluminium

- Schmelzpunkt: 650°C
- Dichte 2,65 g/cm³, daher ein Leichtmetall

Die chemische Stabilität (Standardpotential!) beruht auf der Bildung einer geschlossenen Oxidschicht, die das darunter liegende Metall vor weiterem Angriff schützt (= Passivierung) . Aluminium ist zum Beispiel ideal zum Verpacken!

Gewinnung von Al₂O₃

- Ausgangsstoff ist das Mineral **Bauxit**: Al₂O₃, verunreinigt hauptsächlich mit Fe₂O₃:
- Abtrennung des Eisens (nur Al₂O₃ kann später elektrolysiert werden, siehe Standardpotentiale) :



Aluminium geht in überschüssiger Lauge als Al(OH)₄⁻ in Lösung – Fe(OH)₃ (=Eisen(III)-hydroxid)bleibt ungelöst un kann abgetrennt werden.

Bei Säurezugabe fällt erneut Aluminiumhydroxid aus. Wasserabspaltung durch Erhitzen liefert reines Aluminiumoxid, Al₂O₃. Dies wird zur Elektrolyse verwendet:

Schmelzelektrolyse

In eine Eisenblechwanne, die mit Kohleblöcken als Kathode unten und an den Seiten ausgelegt ist, tauchen als Anode geschaltete Kohleblöcke, die während der Elektrolyse abbrennen.

Kryolith (Na₃AlF₆) dient als Flussmittel. Das hoch schmelzende und schlecht leitende Aluminiumoxid löst sich im Kryolith, wodurch die Elektrolyse bei niedrigeren Temperaturen betrieben werden kann

Stromstärke: 10000 - 30000 A; Spannung 5 V (theoretisch wären 2,2 V erforderlich, die Restenergie hält das Bad flüssig):

Anode:



Kathode:



Gesamt:

Pro t Aluminium werden gebraucht:

- 4 t Bauxit
- 0,5 t Kohle
- 4 kg Kryolith (als L
- 15000 kWh Strom (dies ist sehr viel!!!)

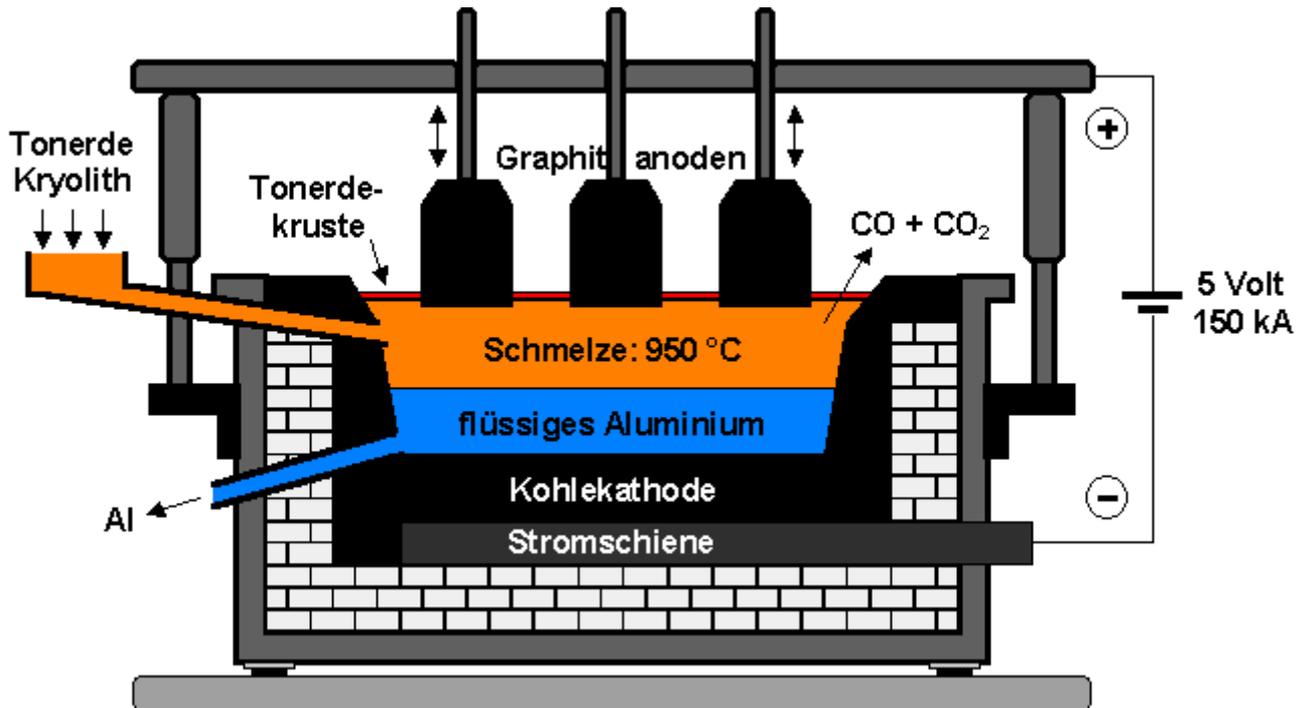
Aluminium-Recycling ist sinnvoll, da nur 5% des Energiebedarfs im Vergleich zu Neuherstellung aufgewendet werden müssen.

Folie:

Schmelzflusselektrolyse zur Herstellung von Aluminium

Al-Weltjahresproduktion: 15 Millionen Tonne,
jährliche Zuwachsraten von mehreren Prozent

Warum kann man keine flüssige, wässrige Aluminiumsalzlösung elektrolysieren?



Pro Tonne Aluminium werden gebraucht:

- 4 t Bauxit bzw. Tonerde (= verunreinigtes Aluminiumoxid, Al_2O_3)
- 0,5 t Kohle bzw. Graphit.
- 4 kg Kryolith (zur Erhöhung der Leitfähigkeit!)
- **15000 kWh Strom (dies ist sehr viel!!!)**

Aluminium-Recycling ist sinnvoll, da nur 5% des Energiebedarfs im Vergleich zu Neuherstellung aufgewendet werden müssen.

Reaktionsgleichungen:



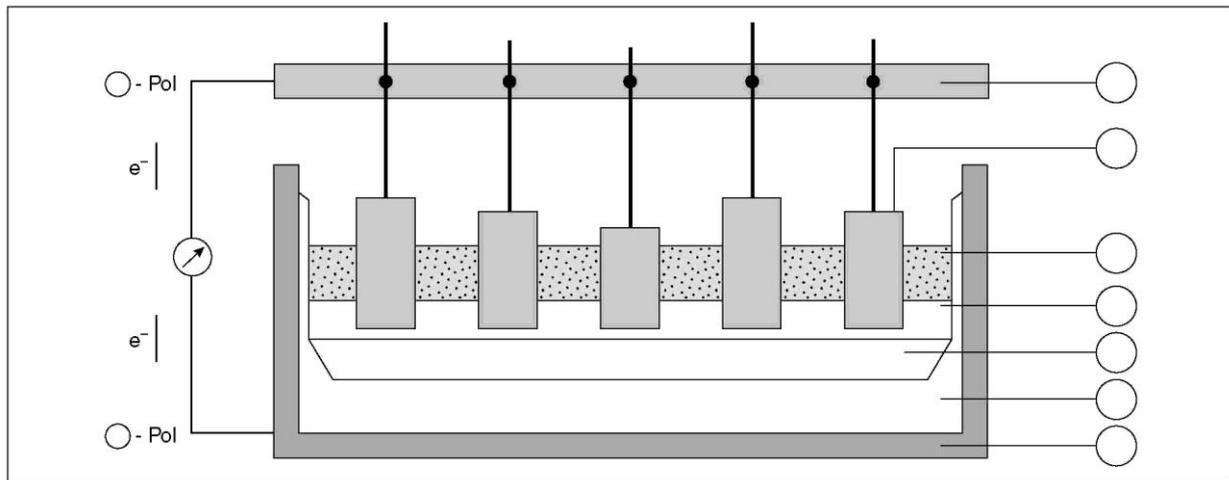
Stellen Sie die Teilgleichungen auf!

Kathode (_____) (- Pol):

Anode (_____) (+ - Pol):

Die Graphitanoden aus Kohlenstoff (siehe Skizze oben) zersetzen sich, da sie mit dem entstehenden Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid reagieren. Sie müssen daher immer weiter abgesenkt werden. Stellen Sie eine Reaktionsgleichung auf.

Arbeitsblatt: Herstellung von Aluminium durch Schmelzfluss-Elektrolyse



1. Ordnen Sie der Schemazeichnung einer Schmelzfluss-Elektrolysezelle zur Aluminiumgewinnung die folgenden Begriffe zu:

- | | | |
|----------------------|---|-------------------------------|
| ① Graphit-Anode | ④ Gemisch aus Aluminium-oxid und Kryolith | ⑥ Eisenwanne |
| ② Graphit-Kathode | ⑤ flüssiges Aluminium | ⑦ bewegliche Anodenverbindung |
| ③ Elektrolytschmelze | | |

2. Geben Sie die Polung sowie die Richtung des Elektronenflusses an.

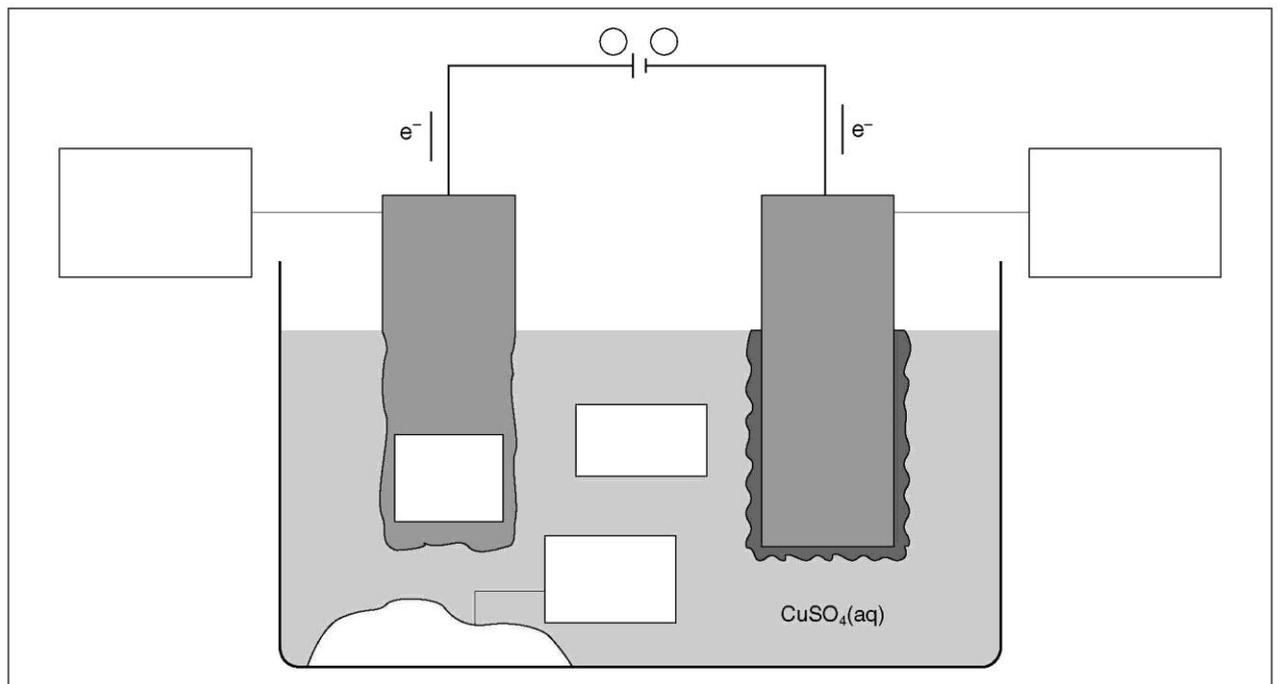
3. Formulieren Sie die an den Elektroden ablaufenden Teilreaktionen und fassen Sie diese zu einer Gesamtreaktion zusammen.

Anode:

Kathode:

Gesamtreaktion:

Arbeitsblatt: Kupfer-Raffination



1. Ordnen Sie den Kästchen in der Schemazeichnung zur Kupfer-Raffination folgende Begriffe und Symbole zu:

Rohkupfer, Reinkupfer, Eisen, Gold, \oplus , \ominus , e^- , $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

2. Welche Elektrodenreaktionen sind denkbar? Geben Sie jeweils auch die Abscheidungspotentiale an. Kennzeichnen Sie die Elektrodenreaktionen, die bei einer angelegten Spannung von 0,3 V ablaufen.

Gebrauch, Lagerung, Entsorgung und Recycling von Batterien

Gebrauch:

- Alle Batterien eines Gerätes gleichzeitig erneuern, keine alten und neuen Batterien mischen.
- Nur Batterien des gleichen Typs in einem Gerät verwenden (beispielsweise nicht Alkali- und Zink-Kohle-Batterien mischen).
- Batterien nicht ins Feuer werfen oder erhitzen (Explosionsgefahr, giftige Dämpfe). Niemals öffnen.
- Hitze schadet Batterien & Akkus (beispielsweise bei Sonnenschein Geräte nicht im Auto liegen lassen).
- Bei älteren Akku-Typen (beispielsweise Nickel-Cadmium) ist der «Memory-Effekt» zu beobachten. Um ihn zu vermeiden, sollte man den Akku möglichst ganz entleeren, bevor man ihn wieder auflädt. Auch bei Akkus neueren Typs empfiehlt es sich, sie ab und zu gänzlich zu entladen.
- Batterien aus Geräten entfernen, die über längere Zeit nicht verwendet werden.

Lagerung

- Kohle-Zink-Batterien sind rund 3 Jahre lagerfähig, Alkali-Mangan-Batterien je nach Qualität zwischen 5 und 7 Jahren, Lithium-Batterien 10 Jahre.
- Akkus entladen sich auch bei Nichtgebrauch (rund 80% in drei Monaten).
- Auch im ausgeschalteten Gerät kann geringer Strom fließen; deshalb sollte man die Batterien oder den Akku bei wochen- oder monatelangem Nichtgebrauch aus dem Gerät entfernen.

5.3 Entsorgung

- Batterien sind **Sonderabfälle**. Die Konsumentinnen und Konsumenten sind verpflichtet, alle verbrauchten Batterien & Akkus zu einer Verkaufsstelle oder an eine Sammelstelle zurückzubringen. Für alle Verkaufsstellen gilt die Rücknahmepflicht – unabhängig von einem Kauf.

Recycling

- In den Verwertungsanlagen werden die Batterien sortiert und anschließend ihre einzelnen Bestandteile zur weiteren Verwertung getrennt. Von Nickel-Cadmium-Batterien beispielsweise wird das Cadmium abdestilliert und für die Produktion neuer Energiezellen verwendet. Die "Abfallprodukte" Stahl und Nickel werden dazu benutzt, Edelstahl herzustellen.
- Batterien enthalten, je nach Typ, als giftige Stoffe Blei, Cadmium und Quecksilber. Zwar ist es **seit 2001 verboten, Quecksilber in Batterien** zu verwenden, doch immer noch zirkulieren viele, die das Schwermetall enthalten. Von den insgesamt 34.000 Tonnen Batterien, die in Deutschland jährlich verkauft werden, sind weniger als neun Prozent mit den oben genannten Schadstoffen belastet.
- Batterien mit Rückständen von Quecksilber, das nicht abgedampft werden kann, müssen deponiert werden. Bis alle vor 2001 verkauften Altbatterien, die das Schwermetall enthalten, zurückgegeben wurden, kann es noch einige Jahre dauern.
- Batterien, die Wasserstoff enthalten, werden unter bestimmten Vorsichtsmaßnahmen zerkleinert und ebenfalls für die Herstellung von Edelstahl verwendet. Bleibatterien müssen verhüttet werden. Das gewonnene Blei kann wieder für Batterien verwendet werden.

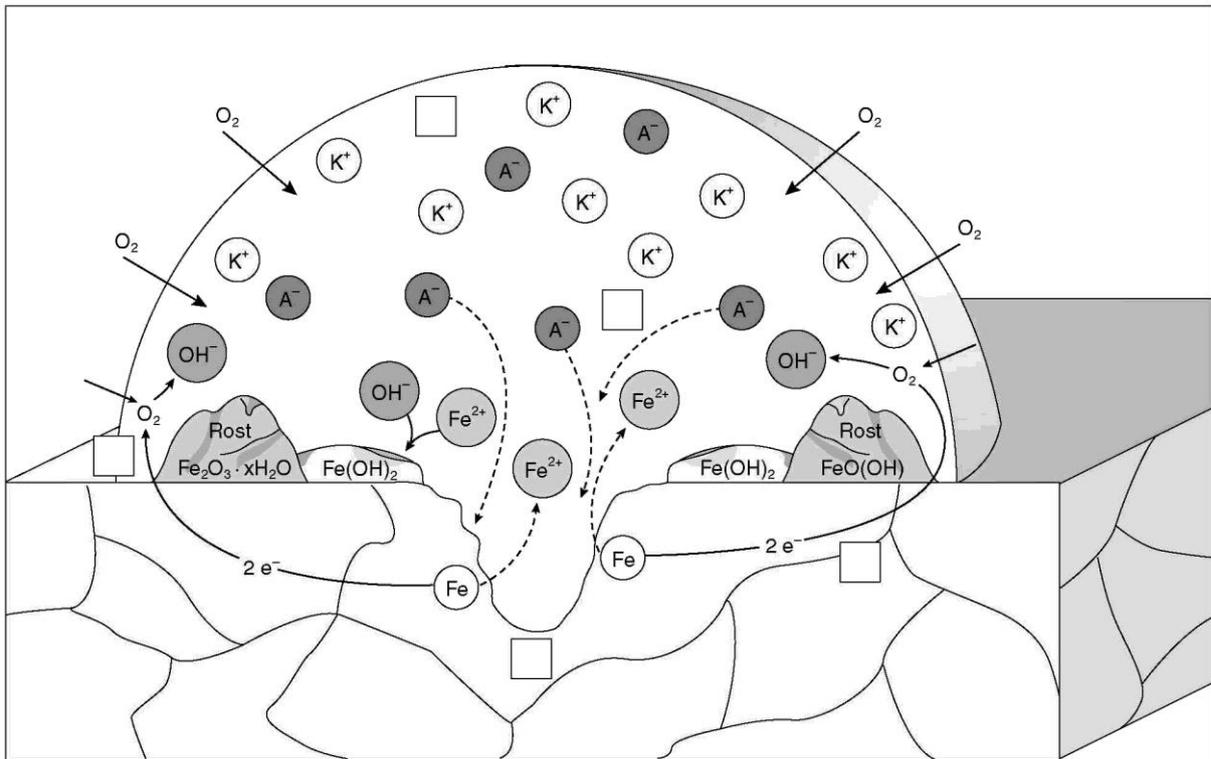
Strom sparen – auch bei Batterien:

| <i>Rohstoff</i> | <i>Herkunft</i> | <i>Transport</i> |
|---------------------------|-----------------|------------------|
| Mangandioxid | Griechenland | Bahn/Lastwagen |
| Zinkpulver | Belgien | Lastwagen |
| Graphit | Schweiz | Lastwagen |
| Separator (Trennmembrane) | Japan | Schiff/Lastwagen |
| Stahlbecher | Deutschland | Lastwagen |
| Label (Beschriftung) | Deutschland | Lastwagen |

Zusatz: Korrosion

Arbeitsblatt: Rosten von Eisen

Die Korrosion von Eisen ist ein elektrochemischer Vorgang. Benachbarte Kristallbereiche weisen aufgrund unterschiedlicher Umgebung, Beanspruchung, Vorbehandlung oder Zusammensetzung ein unterschiedliches elektrochemisches Potential auf. Die Korrosionsstelle bildet mit ihrer unmittelbaren Umgebung ein kurzgeschlossenes galvanisches Element: ein *Lokalelement*.



1. a) Ordnen Sie dem Lokalelement folgende Begriffe zu:

- ① Pluspol, ② Minuspol, ③ Elektronenstrom, ④ Elektrolyt, ⑤ Ionenstrom.

b) Kennzeichnen Sie die Richtung des Elektronenstroms.

2. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Elektrodenreaktionen an.

Minuspol (Anode, Oxidation): _____

Pluspol (Kathode, Reduktion): _____

3. Warum beschleunigen Salze den Rostvorgang?

4. Rost ist eine lockere, poröse Schicht aus Eisenoxidhydrat mit unterschiedlichem Wassergehalt: FeOOH oder Fe₂O₃ · xH₂O.

1) Wieso findet man Rost vor allem am Rand einer Roststelle und nicht in ihrem Zentrum?

2) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Rost.

Zusatz:

Galvanisieren - Metallbeschichtung durch Elektrolyse

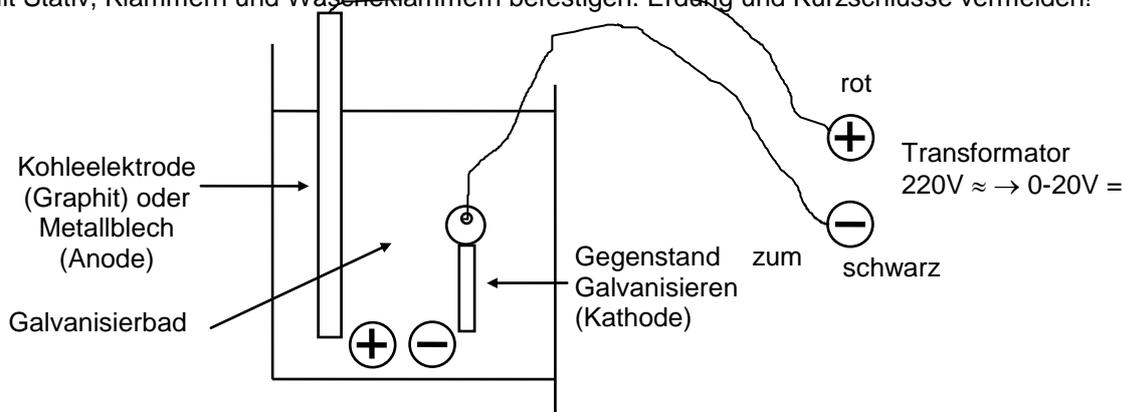
Galvanisieren¹ ist eine Elektrolyse mit dem Ziel, Metalle oder andere leitende Materialien mit einer Metallschicht zu überziehen. Eine edlere Metallschicht wirkt schön und schützt relativ unedle Metalle gegen Oxidation und Korrosion.

Vorbereitung zum Galvanisieren

- Reinige den **Metallgegenstand zum Galvanisieren**. Er muss sauber und fettfrei sein. Berühre ihn nun nur noch mit der Pinzette. Aktiviere die Oberfläche des Gegenstandes ca. 5 min in verdünnter Salzsäure HCl aq 1M . Nach dem Spülen mit Wasser ist der Gegenstand zum Galvanisieren bereit.
- Als **Stromquelle** dient uns ein Transformator. Er transformiert 220V-Wechselspannung aus der Steckdose in regelbare Gleichspannung zwischen 0 und 20V. Flüssigkeit im Transformator könnte einen Kurzschluss verursachen. Stelle ihn zur Sicherheit erhöht.
- Schüttele das **Galvanisierbad** in der Flasche. Giesse es zum Galvanisieren in ein Becherglas mit passendem Volumen. Während dem Galvanisieren wird es nicht gerührt.
- Als **Anode** (hier **Pluspol**) wird beim Galvanisieren meist eine Kohle-Elektrode benutzt. Sie entzieht der Lösung Elektronen, nimmt aber selber an den chemischen Reaktionen nicht teil. Die Kohle-Elektrode wird am Transformator-Pluspol angeschlossen, mit einer Klammer an einem Stativ befestigt und möglichst tief in das Galvanisierbad getaucht (vgl. Skizze). Als Anode kann auch ein entsprechendes Metallstück dienen, also Kupfer beim Verkupfern, Nickel beim Vernickeln etc. Metallanoden werden beim Galvanisieren oxidiert.
- Als **Kathode** (hier **Minuspol**) wird der zu galvanisierende Gegenstand geschaltet. Er wird mit einer Krokodilklemme mit dem Transformator-Minuspol verbunden und vollständig in das Galvanisierbad getaucht. Das Kabel kann mit einer Wäscheklammer befestigt werden.
- **Wende** den Gegenstand für eine **regelmässige Metallschicht** beim Galvanisieren ab und zu. Setze die Krokodilklemme möglichst knapp an und und setze sie mindestens einmal um.
- **Vermeide Kurzschlüsse**. Der Gegenstand sollte keine anderen Gegenständen im Galvanisierbad und vor allem nicht die Anode berühren.
- **Spüle** den Gegenstand schliesslich mit entmineralisiertem Wasser und **reibe** ihn **sofort** mit **Haushaltpapier ab**.

Schaltung für die Galvanisieren

Mit Stativ, Klammern und Wäscheklammern befestigen. Erdung und Kurzschlüsse vermeiden!



Sicherheit Die Galvanisier-Lösungen sind korrosiv und giftig. Trage Schutzbrille und Labormantel und vermeide möglichst Hautkontakt.

¹Nach Luigi Galvani, einem italienischer Arzt und Naturforscher des 18. Jh.

Verkupfern nach Arendt-Dörmer. Die vorbereitete Kupfer-Galvanisierlösung enthält

Kupfer(II)kationen Cu^{2+} aq: 125g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50g H_2SO_4 , 50g Ethanol, Wasser auf 1L.

- Gegenstände aus Eisen oder vernickeltem Eisen (Schlüssel; Münzen) eignen sich gut.
- Den vorbereiteten Gegenstand 10 -15 min mit 4.5 V (I_{max} 0.2 A) Gleichspannung verkupfern.

Vernickeln nach Chemie heute II, Schroedel-Verlag. Die vorbereitete Nickel-Galvanisierlösung

enthält **Nickel(II)kationen Ni^{2+} aq**: NiCl_2 aq 1M in HCl 0.1M.

- Gegenstände aus Kupfer und verkupferte Gegenstände eignen sich gut.
- Den vorbereiteten Gegenstand 10 -15 min mit 6 V (I_{max} 0.2 A) Gleichspannung vernickeln.

Vergolden nach J. M. Saurer, Gymnase Français. Das vorbereitete Gold-Galvanisierbad enthält

Gold(III)kationen Au^{3+} aq: 0.6g $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 3g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 3g K_2CO_3 , 200ml H_2O

- Gegenstände aus Kupfer, Nickel oder Kupfernickel z. B. Münzen (-.10 bis 5.-) oder andere nickelhaltige Gegenstände (Schlüssel, Anhänger...) eignen sich gut. Dimethyl-Glyoxim-Test machen!
- Den vorbereiteten Gegenstand mit kleiner Spannung und Strom (ca. $10\text{mA}/\text{cm}^2$) elektrolysieren. Gasentwicklung an Kohle-Anode darf nicht zu stark sein, nur gerade knapp sichtbar.

Vermessingen nach Chemie heute II. Die vorbereitete Messing-Galvanisierlösung enthält **Kupfer(II)**

Cu^{2+} aq und **Zink(II)kationen Zn^{2+} aq**: 4g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1,2g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 32g Kaliumnatriumtartrat-Tetrahydrat $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1,6g NaOH, Wasser auf 400mL.

- Gegenstände aus Eisen- oder vernickelte Gegenstände eignen sich gut.
- Den vorbereiteten Gegenstand mit 4.5V ca. 10 min vermessen.

Auswertung

1. Reaktion an der Kathode (Minuspol) beobachten, interpretieren und formulieren.
2. Reaktion an der Anode (Pluspol) beobachten, interpretieren und formulieren.
3. An welchen Stellen würde der nicht gewendete Gegenstand stärker beschichtet? Wieso?
4. Kann die Dicke der Metallschicht auf dem Gegenstand gemessen/berechnet werden?
5. Wieso wird Gleich- und nicht Wechselstrom verwendet?
6. Welche Reaktion passiert bei einem passenden Metallblech, wenn es als Anode verwendet wird?

Entsorgung

Das **Gold-Galvanisierbad** direkt in die Vorratsflasche, **die anderen Bäder** durch einen Papierfilter zurückgiessen. Salzsäure HCl 1M in Säure/Base-Kanister giessen.

Es gibt neben der galvanischen auch noch andere Möglichkeiten mit Metallen zu beschichten:

- **Im flüssigen Metall:** Metallschichten bilden sich nach dem Eintauchen in flüssiges Metall.
Beispiel: „Feuer“verzinken von Eisengegenständen, z. B. verzinkte Giesskannen.
- **Chemische Reaktion:** Metallschichten bilden sich durch chemische Reduktion von Metallkationen.
Beispiel: Silbermetallschichten auf Glasspiegeln entstehen durch Reduktion von Silberkationen Ag^+ aq durch Traubenzucker in wässriger Lösung.
- **Aufdampfen von Metallen:** Metallschichten bilden sich beim Resublimieren von Metaldampf.
Beispiel: Eine schwarze Schicht metallischen Wolframs bildet sich manchmal im Innern einer Glühbirne, wenn sie durchbrennt. Wolfram vom Glühwendel verdampft dabei und resublimiert am kalten Glas. Damit sind technisch ganz dünne und feine Beschichtungen möglich.

Auftragen/Kleben

von

Metallfolien:

Beispiel: Kunstwerke aus Holz werden mit Blattgold, einer dünnen Goldfolie vergoldet.