



# Elektrochemische Spannungsreihe

Ralf Ackermann, WS 10/11

## Gliederung

1	Galvanisches Element.....	2
1.1	Aufbau und chemische Vorgänge eines galvanischen Elements .....	2
1.2	Apfel-Uhr - ein galvanisches Element.....	3
1.3	Galvanische Zelle aus zwei Halb-Zellen.....	4
2	Experimenteller Vergleich von Halb-Zellen.....	5
3	Elektrochemische Spannungsreihe .....	6
3.1	Anwendungen für die elektrochemische Spannungsreihe.....	8
3.2	Zell-Spannung der Apfel-Uhr.....	9

**Einstieg:** Steckt man in die Hälften eines frisch aufgeschnittenen Apfels jeweils zwei Metall-Spieße unterschiedlichen Materials (Abb. 2) und verbindet diese mit Kabeln, wie es in Abb. 1 gezeigt ist, mit einer Digital-Uhr, so kann man nach kurzer Zeit beobachten, dass auf dem zuvor leeren Display die Uhr-Zeit angezeigt wird.



Abb. 1: Apfeluhr - zwei Apfelhälften (in Reihe geschaltet) sind über Kabel mit einer Digitaluhr verbunden



Abb. 2: Metall-Spieße (Elektroden) aus Messing (oben) und Stahl (unten), die leitend über ein Kabel verbunden sind

Ohne etwa eine Batterie oder andere Strom-Quelle anzuschließen lässt sich die Digital-Uhr mit den Apfel-Hälften „in Gang bringen“. Also muss der Apfel mit den Metall-Streifen eine Art von Strom-Quelle sein. Um die Vorgänge, die im Apfel mit den Metall-Spießen ablaufen, zu erklären, soll im Folgenden der Aufbau eines galvanischen Elements dienen.

(Die verwendete Apfeluhr ist im Handel nicht mehr erhältlich. Eine ähnliche Uhr wird zurzeit von Kosmos angeboten: Limo-Uhr, EAN: 4002051659073, Art.-Nr.: 65907, [http://www.kosmos.de/produktdetail-172-172/limo\\_uhr-329](http://www.kosmos.de/produktdetail-172-172/limo_uhr-329) (7.12.2012))

# 1 Galvanisches Element

## 1.1 Aufbau und chemische Vorgänge eines galvanischen Elements

Bei einem galvanischen Element werden in eine Salz-Lösung, dem Elektrolyten, zwei Metall-Stäbe oder Streifen aus unterschiedlichem Material eingetaucht. Diese Elektroden bestehen in diesem Beispiel zum einem aus Magnesium und zum anderen aus Silber. Als Elektrolyt wird verdünnte Schwefelsäure verwendet. Verbindet man beide Elektroden leitend miteinander und schaltet ein Spannungsmessgerät parallel in die Leitung kann man eine elektrische Spannung gemessen werden (Abb. 4).

Die Kombination aus zwei verschiedenen Elektroden und einem Elektrolyten bezeichnet man als galvanisches Element. Mit diesem kann chemische in elektrische Energie umgewandelt werden. Grund ist die Eigenschaft der unterschiedlichen Metalle in Lösungen Elektronen abzugeben. Magnesium gibt im Vergleich zu Silber in Lösungen leichter seine Elektronen ab. So gehen mehr zweifach positiv geladene Magnesium-Ionen ( $\text{Mg}^{2+}$ ) als einfach geladene Silber-Ionen ( $\text{Ag}^+$ ) in Lösung (Abb. 3).

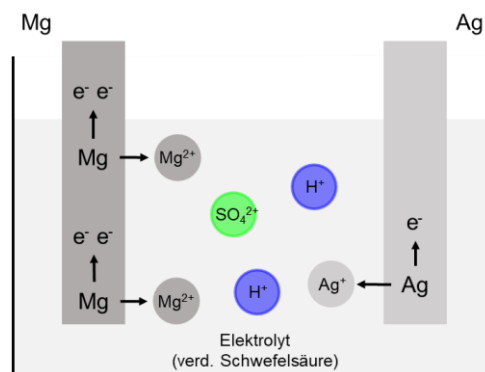
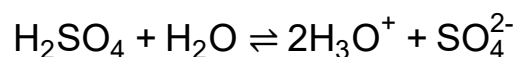


Abb. 3: Magnesium gibt im Vergleich zu Silber in Lösungen leichter Elektronen ab; dieser Prozess kommt ohne Verbindung der Metalle nach sehr kurzer Zeit zum Erliegen.

Wenn man die beiden Elektroden mit einem metallischen Leiter verbindet, gibt Magnesium **ständig** Kationen in die Lösung ab. Die dabei freiwerdenden Elektronen wandern über den Leiter von der Magnesium-Elektrode zur Silber-Elektrode. Die Silber-Elektrode wird gegenüber der Lösung negativ, die Magnesium-Elektrode positiv aufgeladen. Die Magnesium-Elektrode (Minus-Pol) wird als Anode, die Silber-Elektrode (Plus-Pol) als Kathode bezeichnet. Verdünnte Schwefelsäure liegt nahezu vollständig dissoziiert vor. Im Elektrolyt liegen also vorwiegend Oxonium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) und Sulfat-Anionen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) vor.



Die frei beweglichen Ionen werden von den Elektroden elektrostatisch angezogen. Sulfat-Anionen werden von der Magnesium-Elektrode, Oxonium-Ionen werden von der Silber-Elektrode angezogen und durch die Elektronen entladen (Abb. 4). An den beiden Metallen laufen entgegengesetzte elektrochemische Reaktionen ab.

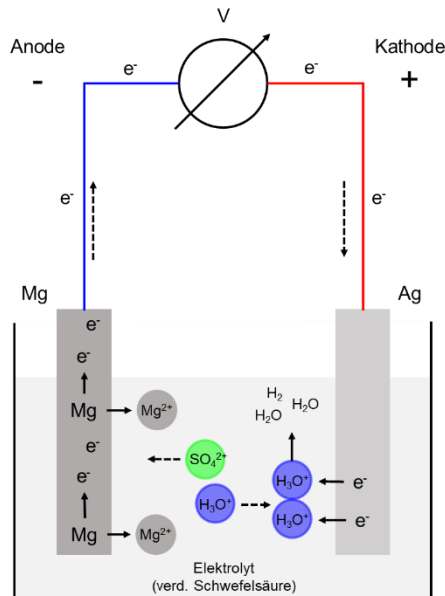
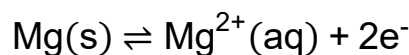
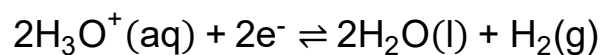


Abb. 4: Elektronen wandern über den Leiter von der Magnesium- zur Silber-Elektrode. Ionen werden von den Elektroden elektrostatisch angezogen.

Die Magnesium-Elektrode gibt hier Elektronen ab und es werden Kationen gebildet. Die Magnesium-Elektrode „löst“ sich dabei mit der Zeit auf (Abb. 4, linke Seite).



An der Kathode bildet sich Wasserstoff. Bei der Aufnahme von je einem Elektron durch zwei Oxonium-Ionen aus dem Elektrolyt entsteht neben Wasser auch Wasserstoff (Abb. 4, rechte Seite). Der im Elektrolyten gelöste Wasserstoff entweicht schließlich als gasförmiger Wasserstoff.



An den Elektroden laufen also entgegengesetzte Redox-Prozesse ab. An der Anode wird elementares Magnesium zu Magnesium-Kationen oxidiert. An der Kathode werden Oxonium-Ionen zu Wasserstoff reduziert. Voraussetzung dafür ist, dass die Elektroden leitend (Metall-Leiter, Leiter 1. Ordnung) über einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden und im Elektrolyt frei bewegliche geladene Teilchen (Ionen-Leiter, Leiter 2. Ordnung) vorhanden sind.

## 1.2 Apfel-Uhr - ein galvanisches Element

Vergleicht man den Apfel mit den Metall-Spießen mit dem Aufbau eines galvanischen Elements, so wird deutlich, dass es sich dabei auch um ein solches Element handelt. Die beiden Metall-Spieße aus unterschiedlichem Material (Stahl und Messing, Abb. 2) sind hier die Elektroden (Messing = Kathode, wirksames Element Cu; Zink = Anode). Als Elektrolyt dient der Frucht-Saft des Apfels, der zum größten Teil aus Wasser besteht und unter anderem organische Säuren (dissoziiert) oder auch Mineral-Salze in Form von Ionen enthält. Im Frucht-Saft sind also frei bewegliche, positiv und negativ geladene Teilchen enthalten, die in ihrer Summe für die Leitfähigkeit des Apfels verantwortlich sind (Abb. 5).

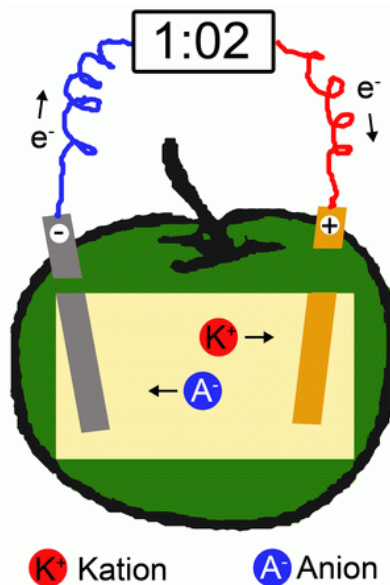


Abb. 5: Apfel mit Elektroden; frei bewegliche und geladene Ionen werden von den Elektroden angezogen

Im Fall der Apfel-Uhr schließt man zwei Apfel-Hälften, also zwei galvanische Elemente, in Reihe, um eine genügend große Spannung für die Versorgung der eingesetzten Digital-Uhr bereitstellen zu können. Eine andere Möglichkeit mit einem galvanische Element eine größere Spannung zu erzeugen, ohne mehrere Elemente in Reihe zu schalten, ist es den Aufbau zu verändern.

### 1.3 Galvanische Zelle aus zwei Halb-Zellen

Trennt man die Elektroden und die Elektrolyt-Lösung, in die diese eintauchen, räumlich voneinander, indem man z. B. zwei getrennte Gefäße, die über eine Salz-Brücke (mit Salz-Lösung gefülltes Glasrohr) verbunden sind oder ein Gefäß, das mit einer halbdurchlässigen Membran (nur durchlässig für Ionen) unterteilt ist, verwendet, so erhält man zwei sog. Halb-Zellen (Abb. 6 und Abb. 7). Oxidation und Reduktion sind hier räumlich voneinander getrennt. Eine solche Kombination aus zwei Halb-Zellen wird als galvanischen Zelle bezeichnet.

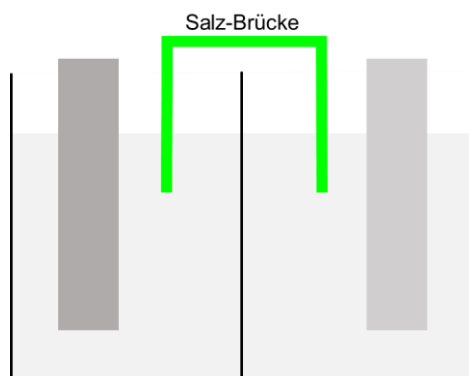


Abb. 6: Galvanische Zelle, Halb-Zellen mit Salz-Brücke für Ionen verbunden

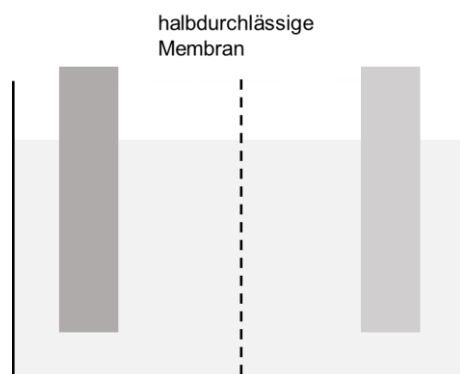


Abb. 7: Galvanische Zelle, Halb-Zellen durch halbdurchlässige Membran für Ionen verbunden

Die Halb-Zellen lassen sich mit unterschiedlichen Elektroden und Elektrolyt-Lösungen bestücken und kombinieren. Oft verwendet man als Elektrolyt ein Metall-Salz, welches das Metall, aus dem die Elektrode besteht, in Ionen-Form enthält. Mit diesem Aufbau und einer geeigneten Kombination aus Elektroden und Elektrolyten lässt sich die Zell-Spannung einer galvanischen Zelle verbessern (siehe Experiment Punkt 2).

## 2 Experimenteller Vergleich von Halb-Zellen



Misst man viele verschiedene Halb-Zellen gegen eine bestimmte Halb-Zelle, die als Bezugssystem dient, lassen sich die Halb-Zellen mittels der gemessenen Spannung vergleichen.

**Experiment:** Messung der Spannung zweier Halb-Zellen gegen ein Bezugssystem

### Material:

- Petrischale, dreigeteilt
- Je 1 Metall-Streifen, Nagel oder Draht aus Mg, Cu, und Zn
- Zellstoff
- Pinzette
- Spannungsmessgerät
- 3 Kabel
- 3 Krokodil-Klemmen

### Chemikalien:

- **Magnesiumsulfat**-Lösung  
c= 1 mol/L  
CAS-Nr.: 10034-99-8
- **Kupfer(II)-sulfat**-Lösung  
c= 1 mol/L  
CAS-Nr.: 7758-99-8  
 Gefahr  
H302, H315, H318, H410
- **Zinksulfat**-Lösung  
c= 1 mol/L  
CAS-Nr.: 7446-20-0  
 Gefahr  
H302; 318, H410  
P273, P280, P305+P351+P338, P313
- **Kaliumchlorid**-Lösung  
c= 1 mol/L  
CAS-Nr.: 7447-40-7

**Durchführung:** In je ein Segment einer dreigeteilten Petrischale werden Lösungen von  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$  gegeben. In die Segmente mit den Lösungen wird jeweils ein zu den in der Lösung enthaltenen Metall-Ionen passender Draht bzw. ein Metall-Streifen, der als Elektrode dient, gelegt (siehe Abb. 8).

An die Elektroden wird jeweils ein Kabel mittels einer Krokodil-Klemme angeschlossen. Die Magnesium-Halbzelle dient hier als Bezugssystem. Die beiden anderen Halb-Zellen werden gegen diese gemessen.

Zuerst wird dazu die Elektrode der Magnesium-Halbzelle mit der Elektrode der Zink-Halbzelle leitend verbunden. Ein Spannungsmessgerät wird parallel in die Leitung geschaltet.

Beide Halb-Zellen werden anschließend mit einer Salz-Brücke verbunden. Als Salz-Brücke dient hier ein kleines zusammengerolltes Stück Zellstoff, das zuvor in Kaliumchlorid-Lösung getränkt wurde. Dann wird das Spannungspotential gemessen.

Nach der ersten Messung wird die Verbindung zwischen den beiden Elektroden getrennt und die Salzbrücke mit einer Pinzette entfernt.

Anschließend verbindet man die Elektrode der Magnesium-Halbzelle mit der der Kupfer-Halbzelle und verbindet beide Halb-Zellen mit einer neu hergestellten Salz-Brücke. In einer zweiten Messung wird ebenfalls das Spannungspotential bestimmt.

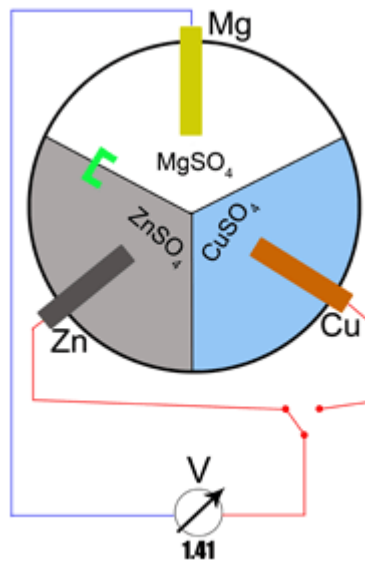


Abb. 8: Versuchsaufbau

**Beobachtung:** Das gemessene Spannungspotential zwischen der Magnesium- und Zink-Halbzelle (1,41 V) ist kleiner als das zwischen der Magnesium- und Kupfer-Halbzelle (2,46 V).

**Interpretation:** Für die Strom-Stärke gilt, dass die Anzahl der Elektronen, die in einer bestimmten Zeit durch einen Leiter mit einer bestimmten Fläche wandern, ein Maß für die Größe des elektrischen Stroms ist. Je mehr Elektronen in einem bestimmten Zeit-Raum also durch einen Leiter wandern, desto größer ist die Strom-Stärke. Also nimmt auch die Spannung zu (Ohmsches Gesetz!). Bei der Redox-Reaktion von Cu/Mg im Vergleich zu Zn/Mg werden also in einer bestimmten Zeit mehr Elektronen frei, die durch den Leiter wandern. Die Kombination aus diesen beiden Halb-Zellen liefert so eine größere Spannung.

Mit einer geeigneten Kombination aus Elektroden und Elektrolyten lässt sich die Zell-Spannung einer galvanischen Zelle erhöhen.

### 3 Elektrochemische Spannungsreihe

Misst man viele verschiedene Halb-Zellen unter Standard-Bedingungen (Temperatur, Druck und Konzentration des Elektrolyten) gegen ein bestimmtes Bezugssystem, lässt sich eine elektrochemische Spannungsreihe erstellen. Als Bezugsquelle wurde willkürlich die Wasserstoff/Platin-Elektrode (Abb. 9) gewählt und deren Standard-Potential ( $E^0$ ) auf 0 V festgelegt. Für die Messung wird Wasserstoff-Gas an einer platinieren Platin-Elektrode vorbeigeleitet, die in Salzsäure  $c = 1 \text{ mol/l}$  eingetaucht wird.

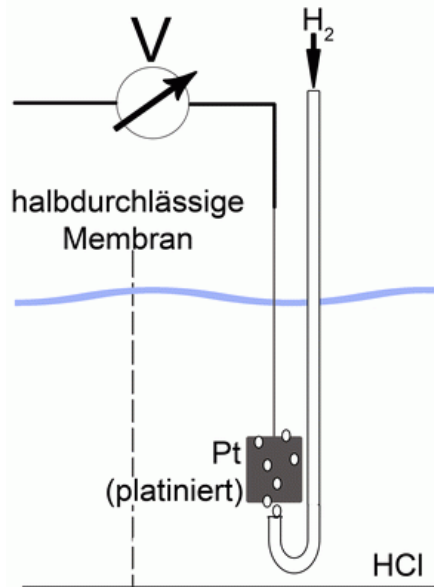


Abb. 9: schematischer Aufbau einer Wasserstoff/Platin-Elektrode [5]

So wurde unlängst experimentell die elektrochemische Spannungsreihe aufgestellt. Die Redox-Paare wurden nach den Werten für die Standard-Potentiale in Bezug auf die Wasserstoff-Platin-Elektrode tabellarisch angeordnet.

oxidierte Form + z e <sup>-</sup>		reduzierte Form	Standardpotential E° [V]
Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	→	Li	-3,03
Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	→	Cs	-2,92
K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	→	K	-2,92
Ba <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Ba	-2,92
Ca <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Ca	-2,84
Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	→	Na	-2,71
Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Mg	-2,38
Be <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Be	-1,70
Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup>	→	Al	-1,66
Mn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Mn	-1,18
Cr <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Cr	-0,90
Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Zn	-0,76
Fe <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup>	→	Fe	-0,44
Cd <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Cd	-0,40
Co <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Co	-0,27
Ni <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Ni	-0,25
Sn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Sn	-0,14
Pb <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Pb	-0,13
2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	H <sub>2</sub> O	0

$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$\rightarrow$	Cu	+0,35
$\text{I}_2 + 2 \text{e}^-$	$\rightarrow$	$2 \text{I}^-$	+0,53
$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$\rightarrow$	Hg	+0,80
$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$\rightarrow$	Ag	+0,80
$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$	$\rightarrow$	$2 \text{Br}^-$	+1,07
$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$\rightarrow$	Pt	+1,20
$\text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^-$	$\rightarrow$	$6 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	$\rightarrow$	$2 \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^-$	$\rightarrow$	Au	+1,42
$\text{F}_2 + 2 \text{e}^-$	$\rightarrow$	$2 \text{F}^-$	+2,87

Tab. 1: Ausgewählte Standard-Potentiale  $E^\circ$  unter Standard-Bedingungen ( $T=298 \text{ K}$ ;  $p=1013 \text{ hPa}$ ;  $\text{pH}=0$ ;  $c=1 \text{ mol/L}$ ) [3] [7]

### 3.1 Anwendungen für die elektrochemische Spannungsreihe

Mit der Spannungsreihe lässt sich der Verlauf von Redox-Reaktionen voraussagen. Ist die Differenz der Standard-Potentiale von Oxidationsmittel und Reduktionsmittel größer Null, so läuft die Redox-Reaktion freiwillig und spontan ab.

$$E^0 = E^0_{\text{Reduktionsmittel}} - E^0_{\text{Oxidationsmittel}}$$

$$E^0 > 0 \Rightarrow \text{Redoxreaktion läuft freiwillig ab}$$

Für Metalle lässt sich damit eine Aussage treffen, ob diese unedel (leicht oxidierbar) oder edel (schwer oxidierbar) sind. Je größer das Standard-Potential eines Metalls ist, desto edler ist es. Allgemein lässt sich sagen, dass innerhalb der Spannungsreihe mit steigendem Standard-Potential die Tendenz in den Ionen-Zustand überzugehen und das Reduktionsvermögen abnehmen (Abb. 10).

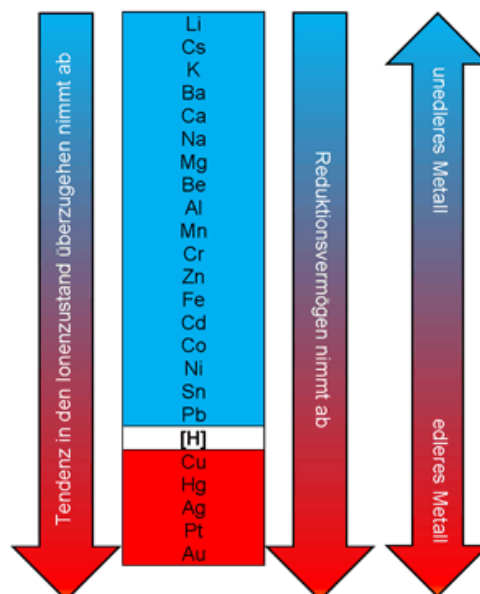


Abb. 10: Tendenzen innerhalb der Spannungsreihe

Außerdem lassen sich mit Hilfe der Werte aus der Spannungsreihe und der Nernst'schen Gleichung die Elektroden-Potentiale „E“ beliebiger Halb-Zellen berechnen.



$$E = E^0 + \frac{R T}{z F} \log \frac{\{c(\text{Ox})\}}{\{c(\text{Red})\}}$$

*R= molare Gas-Konstante (8,3145 J/mol\*K)*

*F= Faraday-Konstante (96.487 C/mol)*

*T= Temperatur (298,15 K)*

*z= Anzahl der übertragenen Elektronen*

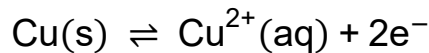
*{c}= Stoffmengen-Konzentration der gelösten Teilchen*

Mit der vereinfachten Form der Nernst'schen Gleichung können die zu erwarteten Spannungen verschiedener galvanischer Zellen berechnet werden, ohne dass Standard-Bedingungen vorliegen.

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log\{c(\text{Ox})\}$$

Rechen-Beispiel für eine Kupfer-Halbzelle mit einer Kupfersulfat-Konzentration des Elektrolyten von 2 mol/L:

Die Redox-Reaktion für die Halb-Zelle lautet:



Bei der Reaktion werden 2 Elektronen übertragen ( $z=2$ ). Das Potential dieser Halb-Zelle wird folgendermaßen berechnet:

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{2 \text{ mol/mL}}{1 \text{ mol/mL}}$$

$$E = 0,35 \text{ V} + 0,0295 \text{ V} * 0,301$$

$$E = 0,3589 \text{ V}$$

Mit den Werten aus der Spannungsreihe kann auch die zu erwartende Standard-Zellspannung  $U^0$  verschiedener galvanischer Zellen berechnet werden.

$$U^0(\text{Zn/Cu}) = E^0(\text{Cu}) - E^0(\text{Zn})$$

$$U^0(\text{Zn/Cu}) = 0,35 \text{ V} - (-0,76 \text{ V})$$

$$U^0(\text{Zn/Cu}) = 1,11 \text{ V}$$

### 3.2 Zell-Spannung der Apfel-Uhr

Im Fall von Legierungen, wie es bei den Elektroden der Apfel-Uhr der Fall ist, kann nicht einfach auf Werte der elektrochemischen Spannungsreihe zur Berechnung des Elektroden-Potentials zurückgegriffen werden, da es sich bei einer Legierung um ein Gemisch (aus meist zwei Metallen) und nicht um einen Reinstoff mit bestimmten Eigenschaften handelt. Die Eigenschaften, also auch die elektrochemischen, variieren mit der Zusammensetzung der Legierung. Außerdem ist die für die Berechnung nötige Konzentration des Elektrolyten (Fruchtsaft des Apfels) nicht bekannt. Die Zell-Spannung kann hier ex-

perimentell durch Messen bestimmt werden. Die Spannung hängt aber stark vom verwendeten Apfel, also von der Qualität des Elektrolyten ab. Die in Reihe geschalteten "Apfel-Halbzellen" liefern eine genügend große Spannung, damit die hier gezeigte Digital-Uhr betrieben werden kann.

### Zusammenfassung

- Mit Metall-Streifen aus unterschiedlichem Material als Elektrode und einem Apfel lassen sich galvanische Elemente realisieren, die in Reihe geschaltet genügend Spannung liefern, um eine Digital-Uhr zu versorgen.
- Von einer galvanischen Zelle spricht man, wenn die Reaktionsräume für Oxidation und Reduktion voneinander getrennt sind (z. B. durch eine halbdurchlässige Membran).
- Mit einer gut gewählten Kombination aus zwei Halb-Zellen lässt sich die Spannung einer galvanischen Zelle erhöhen.
- Durch Messung verschiedener Halbzellen gegen eine Bezugselektrode ( $H_2/Pt$ -Elektrode) lässt sich experimentell eine Spannungsreihe aufstellen.
- Mit Hilfe der Spannungsreihe lässt sich das Verhalten bestimmter Redox-Paare bei einer Redox-Reaktion voraussagen.
- Mit Werten der Spannungsreihe und der Nernst'schen Gleichung lassen sich die Elektroden-Potentiale „E“ beliebiger Halb-Zellen berechnen.
- Die Standard-Zellspannung „U<sup>0</sup>“ einer galvanischen Zelle kann mit Werten aus der Spannungsreihe berechnet werden.

### Abschluss: fehlt

#### Quellen:

1. Atkins, Peter W.; Paula, Julio de: Physikalische Chemie, WILEY-VCH, Weinheim 2008
2. Beck, Wolfgang et al., Chemie 3, Oldenburg, München 1996
3. Lautenschläger, Karl-Heinz et al.; Taschenbuch der Chemie, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M. 2005
4. Mortimer, Charles E.; Müller, Ulrich: Chemie, Thieme, Stuttgart 2007
5. Riedel, Erwin; Janiak, Christoph: Anorganische Chemie, 8. Auflage, De Gruyter, Berlin 2011
6. Tipler, Paul A.: Physik, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin 1995
7. [http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrochemische\\_Spannungsreihe](http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrochemische_Spannungsreihe); (20.11.2012)