1

Die Elektrodenreaktion – der Kern der Elektrochemie

In diesem Kapitel werden wir die Besonderheiten elektrochemischer Reaktionen gegenüber anderen chemischen Reaktionen kennenlernen und uns mit wichtigen Grundbegriffen und Definitionen vertraut machen. Daran schließt sich eine Diskussion über die Beziehung von geflossener Ladung und chemischem Stoffumsatz an. Wir stoßen bei der Diskussion von Vorzeichen für Strom und Spannung erstmals auf Konventionen, also auf zwischen Menschen erzielte Übereinkünfte, die sich nicht aus Experimenten oder Formeln ableiten, sondern sich bestenfalls zweckmäßig festlegen lassen. Damit ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass unterschiedliche Gremien zu unterschiedlichen Zeiten und an unterschiedlichen Orten zu gegenteiligen Übereinkünften gelangen, wie es leider in der Elektrochemie der Fall war. Die Geschichte der Elektrochemie ist auch aus diesem Grund äußerst interessant und in vielerlei Hinsicht exemplarisch für die Geschichte der Naturwissenschaften. Aus Platzgründen können wir diese aber hier nicht darstellen. Wir werden in diesem Buch bei der Erwähnung von Personennamen aber eine biografische Notiz als Fußnote angeben, um eine grobe historische Einordnung zu ermöglichen (und um zum Weiterlesen anzuregen).

Weiterführende Literatur. Zu Konventionen in der Elektrochemie, zum Satz von Formelzeichen, Indices und Einheiten hat die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) eine zusammenfassende Darlegung herausgegeben, die auch im Netz abrufbar ist [1]. Zu den historischen Aspekten der Elektrochemie verweisen wir auf einige klassische Abhandlungen [3–5]. Wikipedia [6] bietet häufig weitergehende Informationen zu biografischen und historischen Hintergründen wissenschaftlicher Entwicklungen.

1.1 Stromfluss und Stoffumsatz in elektrochemischen Zellen

Stellen wir uns folgenden experimentellen Aufbau vor: In einem offenen Behälter platzieren wir zwei Metallbleche aus einem inerten Metall, z. B. aus Platin (Abb. 1.1). Die Bleche werden über einen Spannungsteiler mit einer Gleichstromquelle verbunden, die etwa 50 V Spannung liefern kann. Ein Strommessgerät zeigt den fließenden Strom an. Dies könnte ein Multimeter oder im einfachen Fall eine in Reihe geschaltete Glühlampe sein. Zwischen die Metallbleche platzieren wir nun unterschiedliche Stoffe, entweder feste Stoffe, die wir mit den Blechen berühren, oder Flüssigkeiten, die wir in den Behälter füllen. Wir beobachten dann den Stromfluss und das Entstehen neuer Stoffe.

Der Aufbau aus den beiden Metallblechen mit dem ionenleitenden Medium zwischen ihnen bezeichnen wir als **elektrochemische Zelle**.

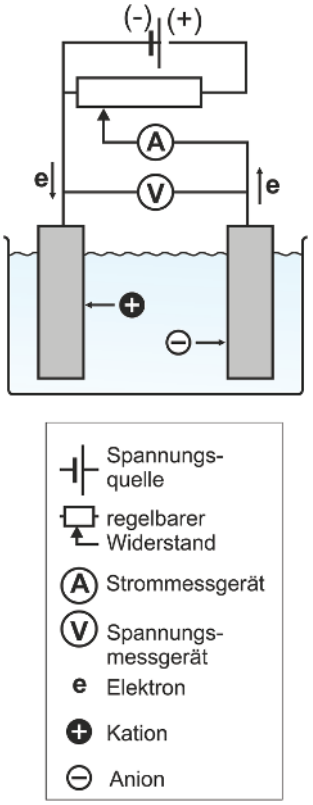


Abb. 1.1 Grundaufbau einer Elektrolysezelle.

Lehrbuch der Elektrochemie: Grundlagen, Methoden, Materialien, Anwendungen, 1. Auflage. Gunther Wittstock.
© 2023 WILEY-VCH GmbH. Published 2023 by WILEY-VCH GmbH.

Wird mit den Metallblechen zunächst ein trockener Kristall aus NaCl berührt, beobachten wir keinen Stromfluss. Das gleiche Ergebnis erhalten wir, wenn reines Wasser (z. B. bidestilliertes Wasser) in den Behälter gefüllt wird. Lösen wir dagegen den NaCl-Kristall in Wasser auf, beobachten wir einen Stromfluss. Außerdem steigen an den Metallblechen feine Gasbläschen auf. An dem Blech, das mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist, entsteht Wasserstoff, den wir z. B. mittels einer Knallgasprobe identifizieren können. An dem anderen Blech entsteht Chlorgas (Geruch).

Dieser Versuch lässt sich erweitern, indem wir zwischen die Metallbleche eine NaCl-Schmelze in einem speziellen Tiegel, eine verdünnte Lösung von Salzsäure (HCl) oder eine Na_2SO_4-Lösung bringen. [Elektrochemische Reaktionen in Salzschmelzen werden Schmelzflusselektrolysen genannt (Abschn. 11.4.1); dazu werden meist Salzgemische (wegen des abgesenkten Schmelzpunktes) und Kohlestäbe als Stromzuleitungen (wegen der größeren Korrosionsstabilität und weniger ausgeprägten Passivierung) verwendet.] Tabelle 1.1 fasst diese Beobachtungen zusammen.

Aus diesen Versuchen können wir die folgenden Bedingungen für den Stromfluss in elektrochemischen Zellen ableiten:

1) Ein Stromfluss tritt nur auf, wenn zwischen den Platten bewegliche Ladungsträger in ausreichender Zahl vorhanden sind. So enthält eine wässrige Lösung von NaCl bewegliche Na^+- und Cl^--Ionen und ist daher ein Ionenleiter. In festem NaCl oder reinem H_2O ist das nicht der Fall.
2) Ein Gleichstrom (*direct current*, DC) ist immer mit einem Stoffumsatz an *beiden* Metallblechen gekoppelt, weil das Medium zwischen den Blechen chemisch umgewandelt wird. Wir sprechen von **Elektrolyse** (Zersetzung durch elektrischen Strom).

   Betrachten wir die Reaktionen etwas genauer: In den Versuchen (3) und (5) entsteht Cl_2 durch Oxidation von Cl^- und H_2 durch Reduktion von H^+.

$$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad \text{(Oxidation)} \tag{1.1}$$

$$2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad \text{(Reduktion)} \tag{1.2}$$

   In Versuch (4) entsteht durch Oxidation Cl_2 und durch Reduktion Na.

$$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad \text{(Oxidation)} \tag{1.3}$$

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na \quad \text{(Reduktion)} \tag{1.4}$$

   In Versuch (6) entsteht schließlich durch Oxidation O_2 und durch Reduktion H_2.

$$2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4e^- \quad \text{(Oxidation)} \tag{1.5}$$

$$4\,H_2O + 4e^- \rightarrow 2\,H_2 + 4\,OH^- \quad \text{(Reduktion)} \tag{1.6}$$

3) Bei elektrochemischen Reaktionen laufen eine **Oxidation** und eine **Reduktion** immer *gleichzeitig, aber räumlich getrennt* ab.

Tabelle 1.1 Reaktionsprodukte einer Elektrolyse in verschiedenen Elektrolyten

Nr.	Stoff zwischen den Blechen	Stromfluss	Produkt an (+)	Produkt an (−)
1	H_2O reinst	nein	–	–
2	NaCl (fest)	nein	–	–
3	NaCl-Lsg.	ja	Cl_2	H_2
4	NaCl-Schmelze	ja	Cl_2	Na
5	HCl-Lsg.	ja	Cl_2	H_2
6	Na_2SO_4-Lsg.	ja	O_2	H_2

Die Teilreaktionen, die an den Stromableitern (im Beispiel an den Pt-Blechen) ablaufen, heißen **Elektrodenreaktionen**.

Wir erkennen aber auch, dass die beweglichen Ionen im Medium zwischen den Blechen die Ausgangstoffe für die Elektrodenreaktion sein können [Versuch (4)], aber nicht sein müssen und oft auch nicht sind [Versuch (6)].

Aus den Bedingungen für den Stromfluss ergeben sich zwei Leitfragen der Elektrochemie und damit befasste Teilgebiete, für die leider nur griffige englische Begriffe existieren:

1) Wie läuft der **Ladungstransport** im ionenleitenden Medium (Lösung, Membranen, ionenleitender Festkörper) im Detail ab? („*ionics*“).
2) Wie läuft der **Ladungstransfer** an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt ab? („*electrodics*“).

1.2 Elektroden und Ionen

Bereits Michael Faraday[1] erkannte, dass die Grenzfläche zwischen den Stromableitern und den Lösungen der Ort ist, an dem die Oxidations- und Reduktionsreaktionen ablaufen. Er schlug vor, eine solche spezielle Grenzfläche als „Elektrode“ zu bezeichnen und anstelle des bis dahin üblichen Begriffs „Pol“ zu verwenden. Eine moderne Formulierung dieses Prinzips lautet:

Eine **Elektrode** ist eine Phasengrenze zwischen *zwei elektrisch leitenden Phasen* unterschiedlicher Struktur, an der durch *Stoffumsätze* elektrochemische Gleichgewichte eingestellt oder angestrebt werden. *Mindestens eine Phase muss ein Ionenleiter sein.*

Mindestens zwei Elektroden bilden eine **elektrochemische Zelle**. Es gibt allerdings sehr unterschiedliche Arten von Elektroden und Zellen.

Faraday war seiner Zeit weit voraus: Er identifizierte die Grenzflächenreaktion als die zentrale Gemeinsamkeit aller Elektroden – was umso erstaunlicher ist, als noch einige Jahrzehnte vergehen sollten, bis die Elementarteilchen und Ionen entdeckt wurden. Daher ist es vielleicht nicht verwunderlich, dass sich neben der wissenschaftlich präzisen Definition bis heute eine umgangssprachliche Verwendung des Begriffs „Elektrode“ erhalten hat. Wenn Sie bei der Vorbereitung des Versuches aus Abb. 1.1 Ihren Kommilitonen bitten: „Gib mir bitte die Pt-Elektrode!“, wird sie oder er Ihnen sicher ohne Zögern ein Pt-Blech mit dem daran befestigten Ableitungsdraht und eventuell vorhandenen Einfassungen, z. B. aus Glas, reichen (Abb. 1.2). Die Situation ist tatsächlich noch komplizierter, da in ein und demselben elektrochemischen Text der Begriff „Elektrode“ sowohl im Sinne der Faraday’schen Definition als auch im umgangssprachlichen Sinne auftreten kann. Zur Abgrenzung der verschiedenen Bedeutungsnuancen werden Hilfsbegriffe wie „Elektrodenoberfläche“, „Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt“ oder „Elektrodenkörper“ usw. verwendet. Leider gibt es viele weitere begriffliche Probleme in der Elektrochemie. Sie resultieren aus den unterschiedlichen Wissenschaftsgebieten, die in verschiedenen Entwicklungsphasen wesentliche Anstöße für die Elektrochemie gaben und mit ihrer jeweiligen Fachsprache zum Vokabular

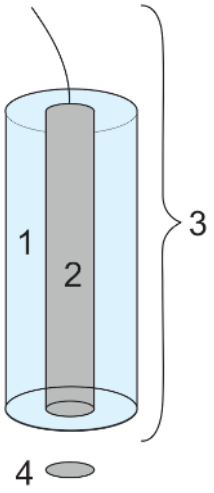


Abb. 1.2 Umgangssprachliche und elektrochemische Bedeutung des Begriffs „Elektrode“.

1) Mantel oder isolierende Einfassung;
2) metallischer Leiter;
3) umgangssprachlicher Begriff von Elektrode;
4) elektrochemischer Begriff von Elektrode nach Faraday (Elektrodenfläche).

[1] Michael Faraday, 1791–1867, englischer Physiker und Chemiker, machte entscheidende Entdeckungen auf den Gebieten der Elektrizität sowie des Elektromagnetismus und formulierte die nach ihm benannten Faraday’schen Gesetze.

der Elektrochemie beitrugen (Chemie mit verschiedenen Teilgebieten, Physik, Elektrotechnik). So hinterließen sie uns eine Vielzahl von Synonymen und Begriffen mit ähnlichen aber oft nicht vollständig identischen Bedeutungen, die das Studium der elektrochemischen Literatur für Anfänger (und Experten!) erheblich erschweren. Diese historischen Hintergründe sind in Literaturstelle [3] anschaulich zusammengefasst.

F: Was ist die Bedeutung des Begriffs „Phase“ oder „Phasengrenze“ in der Definition der Elektrode nach Faraday?
A: Als *Phase* bezeichnen wir in der Thermodynamik einen Stoff oder ein Stoffgemisch mit räumlich konstanten Eigenschaften. Die Flächen, an denen sich Eigenschaften unstetig (plötzlich) ändern, heißen *Phasengrenzen*. Beispiele: Zinkpulver (eine Phase). Zinkspäne in Wasser suspendiert (zwei Phasen), Zinknitrat in Wasser gelöst (eine Mischphase), Wasser auf einer heißen Herdplatte (am Boden 70 °C, an der Luft-Wasser-Grenzfläche 40 °C, aber ohne unstetigen Übergang, daher eine Phase).

F: Bestehen alle elektrochemischen Zellen aus genau zwei Elektroden?
A: Nein, elektrochemische Zelle können auch mehr als zwei Elektroden besitzen, Beispiele besprechen wir in Kap. 5.

Nach Faraday bezeichnen wir als **Kathode** diejenige Elektrode einer elektrochemischen Zelle, an der die **Reduktion** stattfindet („Elektronen fließen aus der Elektrode in die Lösung“). Als **Anode** bezeichnen wir die Elektrode, an der die **Oxidation** stattfindet („Elektronen treten aus der Lösung in die Elektrode ein“).

Die Flüssigkeit oder der Feststoff zwischen den beiden Elektroden in Abb. 1.1 muss ein Ionenleiter sein. Flüssigkeiten, in denen sich Ionen bewegen können, erhalten wir durch Schmelzen von Salzen oder durch das Auflösen von Salzen, Basen oder Säuren in geeigneten Lösungsmitteln wie z. B. Wasser. In diesen Lösungsmitteln dissoziieren die Verbindungen in positiv und negativ geladene Teilchen, die **Ionen**. Negativ geladene Ionen werden als **Anionen** bezeichnet, da sie bei einer Elektrolyse zur Anode [„(+)-Pol“ bei der Elektrolyse] wandern. **Kationen** sind positiv geladene Ionen. Sie werden von der Kathode [„(–)-Pol“ bei der Elektrolyse] angezogen. Einen Stoff, in dem bewegliche Ionen vorhanden sind, bezeichnen wir als **Elektrolyt**. Der Elektrolyt muss nicht unbedingt eine wässrige Lösung sein. In Betracht kommen auch Lösungen von hydrophoben Ionen in organischen Lösungsmitteln, ionische Flüssigkeiten, gelartige Polymere oder einige ionische Festkörper, die bei höheren Temperaturen ionenleitend werden (Festkörperelektrolyte, Kap. 11).

F: Woher leiten sich die Begriffe „Anode“ und „Kathode“ ab?
A: Die Begriffe „Anode“ und „Kathode“ gehen auch auf Faraday zurück. Ihre Herleitung ergibt sich aus der Stromrichtung, der Orientierung des Erdmagnetfeldes und einer daraus abgeleiteten Definition der Stromrichtung [3].

Es gibt eine große Vielfalt unterschiedlicher Elektroden. Zunächst unterscheiden wir zwischen Ionen- und Redoxelektroden: Bei **Ionenelektroden** ist das durch die Phasengrenze hindurchtretende Teilchen ein Ion, bei **Redoxelektroden** tritt ein Elektron durch die Phasengrenze hindurch (Abb. 1.3).

Innerhalb beider Gruppen existiert eine weitere Vielfalt verschiedener Elektroden. Zur platzsparenden Beschreibung von Zellen verwenden wir eine Kurzschreibweise,

in der die chemischen Symbole für die Zusammensetzung der Phasen durch senkrechte Striche getrennt werden. Die Substanzangaben können noch durch Konzentrations- oder Aktivitätsangaben (1 mol L^{-1} KNO_3) für die Lösungsphase ergänzt werden. Der Aggregatzustand wird in Klammern angegeben. Dabei steht *s* für *solid* (fest), *l* für *liquid* (flüssig), *g* für *gaseous* (gasförmig) und *aq* (*aqueous*) für eine wässrige Lösung. Das Kürzel *sa* (*saturated*) steht für eine gesättigte Lösung.

Beispiel 1.1 Formulieren Sie die Kurzschreibweise für einen Silberdraht, der in eine 0.1 mol L^{-1} $AgNO_3$-Lösung eintaucht.

$Ag(s)|0.1\ mol\ L^{-1}\ AgNO_3(aq)$

Beispiel 1.2 Formulieren Sie die Kurzschreibweise für einen Silberdraht, der mit einer Schicht festen Silberchlorids überzogen ist und in eine 1 mol L^{-1} NaCl-Lösung eintaucht.

$Ag(s)|AgCl(s)|1\ mol\ L^{-1}\ NaCl(aq)$

Bereits hier wollen wir uns ein wichtiges Charakteristikum elektrochemischer Reaktionen verdeutlichen: Ladungstransferreaktionen benötigen immer *zwei* Reaktionspartner. In homogenen Redoxreaktionen gehen Elektronen von einem Reduktionsmittel direkt auf ein Oxidationsmittel über. Die Geschwindigkeit einer solchen Elektronenübertragung ist stark abstandsabhängig und meist nur über die Distanz von einigen hundert Pikometern möglich, also einigen Bindungslängen. In elektrochemischen Reaktionen ist einer der Reaktionspartner eine Elektrode. Der Ladungstransfer wird dadurch zu einem Ladungsdurchtritt an einer Grenzfläche (Abschn. 3.1.1). Die starke Abstandsabhängigkeit bleibt aber erhalten. Für eine elektrochemische Reaktion müssen die Reaktanten also zur Grenzfläche transportiert werden (Kap. 4).

Die Kopplung von Ladungsdurchtrittsprozessen und Transportprozessen ist ein wesentliches Charakteristikum elektrochemischer Reaktionen.

Es gibt unterschiedliche Ionenelektroden. Bei Elektroden 1. Art steht ein reines Metall in Kontakt mit einer Lösung seines Salzes.

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^- \tag{1.7}$$

Bei Elektroden 2. Art ist der Ionendurchtritt mit einer weiteren Gleichgewichtsreaktion gekoppelt, meist mit einem Löslichkeitsgleichgewicht. So bildet sich bei der Auflösung eines Ag-Drahtes in HCl-Lösung ein Überzug aus schwerlöslichem AgCl. Danach existieren simultan (gleichzeitig) folgende Gleichgewichte:

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^- \tag{1.8}$$

und

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl. \tag{1.9}$$

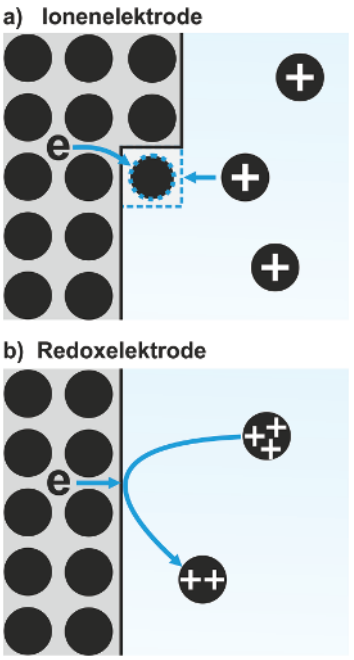


Abb. 1.3 Unterscheidung zwischen a) einer Ionenelektrode (Beispiel galvanische Abscheidung von Metallkationen) und b) einer Redoxelektrode (Beispiel: Reduktion von Fe^{3+}- zu Fe^{2+}-Ionen).

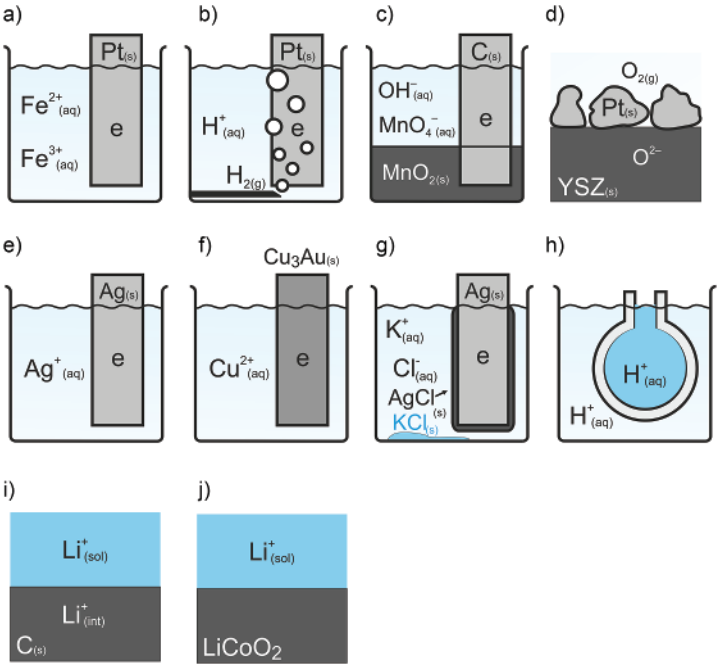


Abb. 1.4 Beispiele für weitere Redoxelektroden und Ionenelektroden.

Redoxelektroden:

a) Umladungselektrode, Pt(*s*)|Fe^{2+}(*aq*), Fe^{3+}(*aq*)
b) Gaselektrode, Pt(*s*)|H_2(*g*), H^+(*aq*)
c) C(*s*)|MnO_2(*s*), MnO_4^-(*aq*), OH^-(*aq*)
d) Pt(*s*)|O_2(*g*), O^{2-}(*s*) (im Oxidgitter des YSZ (*yttria-stablizied zirconia*), siehe Exkurs 11-1)

Ionenelektroden:

e) Elektrode 1. Art, Ag(*s*)|Ag^+
f) Legierungselektrode 1. Art, Cu_3Au(*s*)|Cu^{2+}
g) Elektrode 2. Art, Ag(*s*)|AgCl(*s*)|KCl(*sa*)
h) Glaselektrode (Abschn. 5.2.3)

Andere:

i) Graphit-Interkalationselektrode, $[(C_6)_n][Li^+](s)|Li^+(sol)$ (Abschn. 15.6)
j) Metalloxid-Interkalationselektrode, $Li_xCoO_2(s)|Li^+(sol)$ (Abschn. 15.6)

Die Elektrodenreaktion ist somit

$$Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-. \tag{1.10}$$

Sehr selten wird von Elektroden 3. Art gesprochen. Bei diesen steht eine Durchtrittsreaktion im Gleichgewicht mit zwei Gleichgewichten in der Lösung. Ein Beispiel hierfür wäre eine Metallionenelektrode $M|M^{n+}$, wobei das freigesetzte Metallion M^{n+} durch einen Komplexbildner L komplexiert wird. Ein weiteres Metallion M'^{m+} aus der Lösung konkurriert um den Komplexbildner. Dadurch wird das Potential dieser Elektrode abhängig von M'^{m+}.

$$M \rightleftharpoons M^{n+} + ne^- \tag{1.11}$$

$$M^{n+} + L \rightleftharpoons ML^{n+} \tag{1.12}$$

$$M'^{m+} + L \rightleftharpoons M'L^{m+} \tag{1.13}$$

1.3 Welche quantitative Beziehung besteht zwischen Stoffumsatz und Ladung?

Faraday beschäftigte sich intensiv mit dem Zusammenhang von Strom I und Ladung Q. Für einen zeitlich konstanten Strom ist die Ladung Q das Produkt aus Strom und Zeit t, über die der Strom geflossen ist ($Q = I \cdot t$). Für zeitlich veränderliche Ströme müssen wir über t integrieren und erhalten das **erste Faraday'sche Gesetz**:

Q - Ladung [C = As]
t - Zeit [s]
I - Strom(stärke) [A]

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t)\,\mathrm{d}t. \tag{1.14}$$

Für die elektrochemische Reaktion in Gl. (1.2) gilt, dass ein Elektron ein Proton reduzieren kann. Ein Mol Elektronen kann ein Mol Protonen reduzieren. Die benötigte Ladung Q für die Umsetzung einer Stoffmenge N wird durch das **zweite**

Faraday'sche Gesetz beschrieben. Q ergibt sich somit aus der Reaktionsladungszahl n (Abschn. 2.2.4), der Elementarladung e und der Objektzahl in einem Mol, N_A (Avogadro-Konstante[2]). Die Reaktionsladungszahl ist die Zahl der übertragenen Ladungen bei einem Formelumsatz, also dem einmaligen Ablaufen einer Reaktionsgleichung. Bei einfachen Reaktionen wie in Gl. (1.11) entspricht n der Ladung des abgeschiedenen Ions bei der Bildung eines Moleküls H_2 aus H^+ und wäre für diesen Fall $n = 2$.

$$Q = n \cdot N \cdot e \cdot N_A \tag{1.15}$$

$$Q = n \cdot N \cdot F \tag{1.16}$$

Q - Ladung [C = As]
N - umgesetzte Stoffmenge [mol]
n - Reaktionsladungszahl [einheitenlos]
e - Elementarladung = 1.6021×10^{-19} As
N_A - Avogadro-Konstante = 6.022045×10^{23} mol^{-1}
F - Faraday-Konstante [As mol^{-1}]

Die Größen e und N_A waren zu Faradays Zeiten nicht bekannt und daher nicht separat bestimmbar. Jedoch ließ sich das Produkt $e \cdot N_A$ bestimmen. Diese Größe wird als **Faraday-Konstante** F bezeichnet und entspricht der Ladung von 1 mol Elementarladungen in elektrischen Einheiten [Gl. (1.17)].

Beispiel 1.3 Berechnung der Faraday-Konstante.

$$\begin{aligned} F &= e \cdot N_A \\ &= 1.602189 \times 10^{-19}\ \text{As} \cdot 6.022045 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \\ &= 96484.5\ \text{As mol}^{-1}. \end{aligned} \tag{1.17}$$

1.4 Welche Beziehung besteht zwischen Stromfluss und Reaktionsgeschwindigkeit?

Reagieren die Stoffe nur an einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen, sprechen wir von **heterogenen Reaktionen**. Elektrochemische Reaktionen sind wichtige, aber nicht die einzigen heterogenen Reaktionen. Auch die Reaktionen von Gasen an Festkörperoberflächen sind heterogene Reaktionen. **Homogene Reaktionen** laufen dagegen im Volumen eines Gases oder einer Lösung ab (Abb. 1.5).

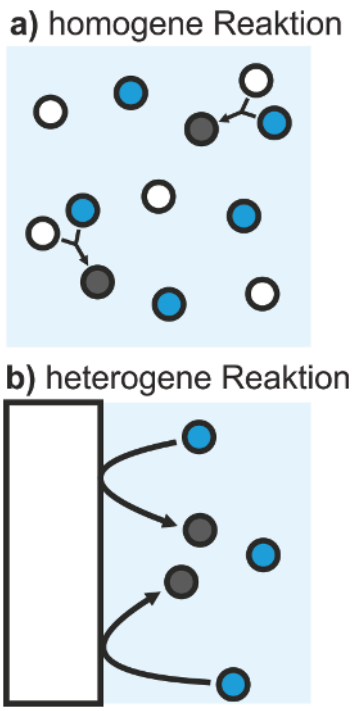


Abb. 1.5 Vergleich zwischen a) homogenen und b) heterogenen Reaktionen.

Als **Reaktionsgeschwindigkeit** r einer homogenen Reaktion bezeichnen wir in der chemischen Kinetik den auf das Volumen V bezogenen Stoffumsatz pro Zeit.

$$r = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt} = \frac{dc}{dt} \tag{1.18}$$

r - homogene Reaktionsgeschwindigkeit [mol L^{-1} s^{-1}]
N - umgesetzte Stoffmenge [mol]
t - Zeit [s]
V - Volumen [L]
c - (Stoffmengen-)Konzentration [mol L^{-1}]

Die Geschwindigkeit einer heterogenen Reaktion erhalten wir, indem der Stoffumsatz auf die Größe der beteiligten Grenzfläche A bezogen wird.

$$r = \frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt} \tag{1.19}$$

r - heterogene Reaktionsgeschwindigkeit [mol cm^{-2} s^{-1}]
A - Fläche [cm^2]

[2] Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, 1776–1856, italienischer Physiker und Chemiker, Professor für Mathematische Physik an der Universität Turin, Namensgeber auch für das Mineral Avogadrit und einen Mondkrater.

Aus dem ersten Faraday'schen Gesetz [Gl. (1.14)] erhalten wir $I(t) = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$. Setzen wir für Q die rechte Seite von Gl. (1.16) ein und berücksichtigen, dass n und F Konstanten sind, ergibt sich

Q - Ladung [C = As]
n - Reaktionsladungszahl [einheitenlos]
F - Faraday-Konstante [As mol^{-1}]

$$I(t) = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(N \cdot n \cdot F) = n \cdot F \cdot \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}. \tag{1.20}$$

Durch Umstellen ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \frac{I(t)}{nF}. \tag{1.21}$$

Durch Einsetzen von Gl. (1.21) in Gl. (1.19) erhalten wir für die heterogene Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = \frac{1}{A} \cdot \frac{I(t)}{nF}. \tag{1.22}$$

Wir erkennen als ein weiteres Charakteristikum elektrochemischer Reaktionen, dass der Strom zu jedem Zeitpunkt *proportional zur momentanen Reaktionsgeschwindigkeit* ist. Damit bieten elektrochemische Systeme die einzigartige Möglichkeit, chemische Reaktionsgeschwindigkeiten direkt zu messen. Außerdem bewirkt eine Stromunterbrechung ($I = 0$) eine sofortige Beendigung der Reaktion, was eine hervorragende Möglichkeit der Reaktionskontrolle darstellt, die es so für andere chemische Reaktionen nicht gibt und die z. B. bei elektrochemischen Synthesen ausgenutzt wird. Um Vergleiche unterschiedlicher Experimente zu erleichtern, wird der Strom oft bezogen auf die Elektrodenfläche angegeben; diesen flächenbezogenen Strom nennen wir **Stromdichte**, $j = I / A$. Damit ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit

r - Reaktionsgeschwindigkeit [mol cm^{-2} s^{-1}]
j - Stromdichte [A cm^{-2}]

$$r = \frac{1}{nF} \cdot j. \tag{1.23}$$

Häufig laufen an einer Elektrode gleichzeitig zwei Elektrodenreaktionen ab. Dabei verteilt sich der insgesamt durch die Grenzfläche tretende Strom auf mehrere Reaktionen. Treten m verschiedene Elektrodenreaktionen auf, beschreibt die **Stromausbeute** $\varepsilon_{\mathrm{F},l}$ den Anteil am Gesamtstrom, der für die Umsetzung in Reaktion l aufgewendet wurde:

$\varepsilon_{\mathrm{F},l}$ - Stromausbeute für die l-te Reaktion (einheitenlos, $0 \leq \varepsilon \leq 1$, sprich „epsilon")
N - Menge der Formelumsätze, Index l ist die Nummer der Reaktion [mol]

$$\varepsilon_{\mathrm{F},l} = \frac{n_l F N_l}{\int I(t)\,\mathrm{d}t} = \frac{n_l F N_l}{\sum_{k=1}^{m} n_k F N_k}. \tag{1.24}$$

F: Was bedeuten die Indices F und l in $\varepsilon_{\mathrm{F},l}$? Könnten wir sie nicht einfach weglassen?

A: Der Index F steht für Faraday, weil wir eine Ausbeute bezogen auf das Faraday'sche Gesetz berechnen. Der Index F dient auch zur Unterscheidung anderer Effizienzgrößen in Kap. 15 (Energieeffizienz einer Batterie entspricht der Energieausbeute). Das F wird gerade (steil) gesetzt, da es eine Abkürzung ist. Das in diesem Buch häufig auftretende kursive

Formelzeichen F steht dagegen für die Faraday-Konstante, ein Produkt aus Zahlenwert und Einheit ($F = 96484.5 \cdot \mathrm{As} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$). Das l ist die Nummerierung der l-ten Reaktion im System. Es wird kursiv gesetzt, weil es selber wieder ein Formelzeichen ist (und *keine* Abkürzung). Wir können die Indices auch weglassen, wenn im Kontext klar ist, worum es geht. In diesem Lehrbuch haben wir allerdings versucht, alles einheitlich und (trotzdem) eindeutig auszuweisen.

Für die Stromausbeute wird in der Literatur auch das Symbol η (eta) verwendet. Dieses Symbol ist auch für die „Überspannung" (Kap. 3) gebräuchlich. Dadurch besteht Verwechselungsgefahr, weil beide Größen auch zusammen auftreten.

Zur Festlegung der **Stromrichtung** benutzen wir Vorzeichen. Es gibt kein eindeutiges Kriterium, welche Stromrichtung welches Vorzeichen erhalten muss. In einem solchen Fall sind wir auf eine Übereinkunft (**Konvention**) angewiesen. Leider gibt es bezüglich der Stromrichtung und anderer Größen in der Elektrochemie konkurrierende Konventionen, die in der aktuellen wissenschaftlichen Literatur parallel auftreten. Der Autor dieses Buches kann an dieser misslichen Lage leider nichts ändern und folgt den Empfehlungen der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [1], stellt aber auch die konkurrierenden Konventionen vor, da ohne ihre Kenntnis ein Zugang zu einem wesentlichen Teil der elektrochemischen Literatur verschlossen bliebe. Beim Studium von Lehrbüchern und Fachartikeln ist also jedes Mal zunächst zu fragen, welcher Konvention die Autoren folgten.

Es sind konkurrierende Vorzeichenkonventionen in Gebrauch.

Nach IUPAC-Definition sind Oxidationsströme (anodische Ströme) positiv und Reduktionsströme (kathodische Ströme) negativ (Abb. 1.6). Die so definierte Stromrichtung entspricht der Bewegungsrichtung der Elektronen im Metall und der Anionen in der Lösung. Dagegen ist die technische Stromrichtung in Richtung des (–)-Pols als positiv definiert und damit genau entgegengesetzt zur IUPAC-Definition. Die Empfehlungen der American Chemical Society (ACS) und der Electrochemical Society (ECS) folgen vielfach der Definition der technischen Stromrichtung [2]. Allerdings erscheinen in wichtigen Zeitschriften dieser Gesellschaften innerhalb

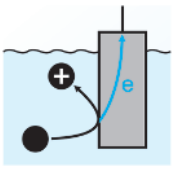
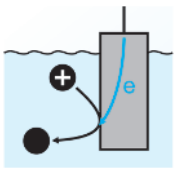
Oxidation	**Reduktion**
	
• Elektronen „fließen" aus der Lösung in das Metall	• Elektronen „fließen" aus dem Metall in die Lösung
• *IUPAC*: positive elektrochemische Stromrichtung, Auftragung in Diagrammen nach oben	• *IUPAC*: negative elektrochemische Stromrichtung, Auftragung in Diagrammen nach unten
• *polarographische Konvention*: negative Stromrichtung, Auftragung nach unten	• *polarographische Konvention*: positive Stromrichtung, Auftragung nach oben
• negative technische Stromrichtung.	• positive technische Stromrichtung

Abb. 1.6 Definition und Erläuterung der Stromrichtung in elektrochemischen Zellen.

eines Heftes Aufsätze mit *beiden* Konventionen! Um Verständnisschwierigkeiten zu vermeiden, ist es wichtig, innerhalb einer wissenschaftlichen Veröffentlichung durchgehend nur *eine* Konvention anzuwenden. Bei diesen und ähnlichen Problemen in der Nomenklatur sollten Sie sich immer vergegenwärtigen, welche Befunde eine objektive Tatsache (also einen vom Beobachter unabhängigen Sachverhalt) darstellen und welche Angaben lediglich auf Konventionen beruhen. Letztere sollten wir nicht überbewerten, denn Konventionen wurden schon mehrfach angepasst und könnten sich auch in Zukunft wieder ändern.

1.5 Galvanische Zellen und Elektrolysezellen

Die Vielfalt elektrochemischer Zellen kann in zwei Gruppen eingeteilt werden. Wir sprechen von **Elektrolysezellen**, wenn durch eine von außen angelegte Spannung ein Stromfluss verbunden mit einer elektrochemischen Umsetzung erzwungen wird, z. B. bei der Elektrolyse von Wasser in Versuch (6) aus Tab. 1.1. Die elektrische Energie wird in chemische Energie umgewandelt (H_2 und O_2 sind viel energiereicher als H_2O). Elektrolysezellen finden Anwendung bei der industriellen Gewinnung von Grundchemikalien (Kap. 17), der Metallgewinnung und -aufreinigung (Kap. 9) und bei einigen chemischen Sensoren (Abschn. 5.4 und Abschn. 18.3.3).

Energiereiche Oxidations- und Reduktionsmittel können in elektrochemischen Zellen aber auch spontan zur Reaktion gebracht werden. So reagieren in einer Brennstoffzelle H_2 und O_2 unter Bildung von Wasser. Die direkte (homogene) Reaktion zwischen den beiden Gasen verläuft über einen großen Bereich der Mischungsverhältnisse explosionsartig (Knallgasreaktion). In einer Brennstoffzelle reagieren H_2 und O_2 in kontrollierter Weise (d. h. mit endlicher Geschwindigkeit), indem die zwischen H_2 und O_2 übertragenen Elektronen über einen äußeren Stromkreis geführt werden und elektrische Arbeit leisten. In einer solchen elektrochemischen Zelle wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Diese Zellen heißen **galvanische Zellen**[3]. Die Reaktion verläuft freiwillig. Wichtige galvanische Zellen sind Batterien (Abschn. 2.4.4 und Kap. 15), Brennstoffzellen (Abschn. 2.4.4 und Kap. 16) und einige Arten von chemischen Sensoren (Abschn. 5.1). Wiederaufladbare Batterien sind beim Entladen galvanische Zellen und beim Laden Elektrolysezellen.

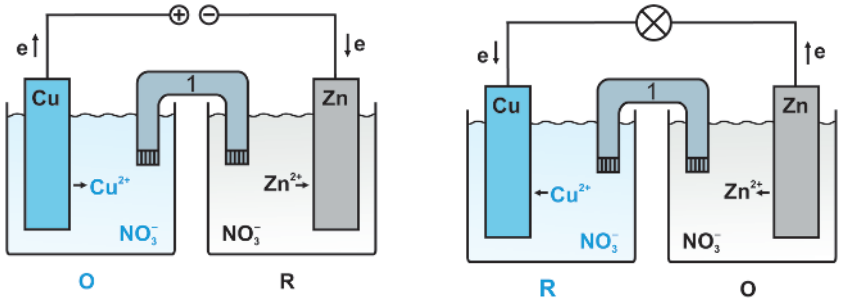
Auch in der Elektrochemie gibt es natürlich kein *Perpetuum mobile*! So kann die elektrische Energie, die zur Wasserelektrolyse aufgewandt wurde, durch Umsatz des gebildeten H_2 und O_2 in einer Brennstoffzelle niemals vollständig zurückgewonnen werden. Der Energetik elektrochemischer Prozesse im Einzelnen werden wir uns in den Kap. 2 und 3 zuwenden und die Energieeffizienz von elektrochemischen Energiewandlern in Kap. 15 besprechen.

Abbildung 1.7 macht den Zusammenhang am Beispiel des Daniell-Elements[4] deutlich. Im linken Gefäß taucht ein Cu-Blech in die Lösung eines Kupfersalzes, z. B. $Cu(NO_3)_2$. Wir nennen die Anordnung aus dem Metallblech und der umgebenden Lösung nebst dem Behälter auch **Halbzelle**. Die elektrochemischen Zellen in Abb. 1.7 bestehen aus je zwei Halbzellen. In der rechten Halbzelle befindet sich ein Zn-Blech in einer Zinksalzlösung [$Zn(NO_3)_2$]. In den Halbzellen kommt es aber nur zu Reaktionen, wenn die beiden Metallbleche über einen Elektronenleiter (z. B. einen Draht) miteinander verbunden werden. Auch die Elektrolytlösungen in den beiden Halbzellen müssen elektrisch leitfähig miteinander verbunden werden. Solch eine Verbindung

[3] Luigi Galvani, 1737–1798, italienischer Arzt, Anatom und Physiker, Professor für Medizin in Bologna, berühmt durch seine „Froschschenkel-Versuche“, Namensgeber für Galvanotechnik, Galvani-Spannung, Galvanometer, einen Mondkrater u. a.

[4] John Frederic Daniell, 1790–1845, englischer Wissenschaftler, Professor für Chemie in London. Das Daniell-Element wurde bei der Entwicklung des Telegraphensystems breit eingesetzt.

Elektrolysezelle	Galvanische Zelle
erzwungene Reaktion	freiwillige (spontane) Reaktion
(das edlere Metall Cu löst sich auf, das unedlere Zn scheidet sich ab)	(das edlere Cu scheidet sich ab, das unedlere Zn löst sich auf)
elektrische Energie → chemische Energie	chemische Energie → elektrische Energie



O	Oxidation
R	Reduktion
e	Elektron
	Spannungsquelle
	Glühlampe
1	Salzbrücke
Cu / Cu^{2+}	Kupfer / -ion
Zn / Zn^{2+}	Zink / -ion
NO_3^-	Nitration

Abb. 1.7 Vergleich von Elektrolysezellen (links) und galvanischen Zellen (rechts).

kann mit angefeuchtetem Filterpapier, mit Fritten oder mit Membranen hergestellt werden. Im Labor wird dazu häufig ein „Stromschlüssel" verwendet: Hierbei handelt es sich um ein Rohr, das mit zwei Fritten abgeschlossen ist, die ein Auslaufen der Elektrolytlösung verhindern, den Austausch von Ionen aber gestatten. Ein Synonym für Stromschlüssel ist Salzbrücke (*salt bridge*). Werden die Metallbleche über ein Spannungsmessgerät verbunden, lässt sich die Zellspannung ablesen. Diese Spannung kann einen kleinen Verbraucher mit elektrischer Energie versorgen, wobei sich in der Zelle Cu abscheidet und Zn auflöst. Durch Anschließen der Gleichspannungsquelle an die beiden Halbzellen lässt sich dagegen eine Umkehrung der Reaktion erzwingen: Das edlere Cu löst sich auf und das unedlere Zn scheidet sich ab.

F: Ich dachte, der (+)-Pol ist immer die Anode und der (−)-Pol ist immer die Kathode, stimmt das etwa nicht?

A: Egal, ob wir galvanische Zellen oder Elektrolysezellen betrachten, die Anode ist immer die Grenzfläche, an der die Oxidation abläuft, und an der Kathode findet immer die Reduktion statt. Dies führt dazu, dass in Abb. 1.7 die Grenzfläche Zn|$Zn(NO_3)_2$-Lösung in der galvanischen Zelle die Anode, in der Elektrolysezelle dagegen die Kathode ist! Daher sollten wir bei der Betrachtung elektrochemischer Zellen die Begriffe (+)-Pol und (−)-Pol vermeiden. Im Kontext der Batterietechnik wird diejenige Elektrode als Kathode (Anode) bezeichnet, an der während des *Entladevorgangs* die Reduktion (Oxidation) stattfindet. Da das bei wiederaufladbaren Batterien verwirrend ist, sollten wir in diesem Bereich besser von positiver und negativer Elektrode sprechen.

Durch Kombination zweier Elektroden und des Stromschlüssels ergibt sich die elektrochemische Zelle (Abb. 1.4), wiedergegeben in der Kurzschreibweise für Elektroden, als

$$Cu \mid Cu(NO_3)_2(aq) \mid KNO_3(aq) \mid Zn(NO_3)_2(aq) \mid Zn \mid Cu'$$

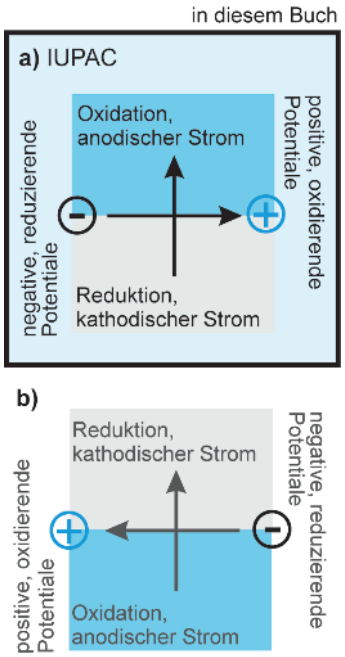


Abb. 1.8 Konventionen für die Auftragung von Strömen und Spannungen a) nach IUPAC und b) nach der polarographischen Konvention, die vor allem in Nordamerika häufig genutzt wird. In diesem Buch benutzen wir die Konvention a), außer wenn wir entsprechende Originalabbildungen aus der Literatur wiedergeben.

Der genaue Inhalt des Stromschlüssels ist aber für viele Betrachtungen nicht von Interesse, und wir können ihn deshalb in der Kurznotation zu einem vertikalen Doppelstrich (||) verkürzen:

$$\mathrm{Cu} \mid 1\ \mathrm{M}\ \mathrm{Cu(NO_3)_2}(aq) \parallel 1\ \mathrm{M}\ \mathrm{Zn(NO_3)_2}(aq) \mid \mathrm{Zn} \mid \mathrm{Cu'}$$

Enthält die Zelle unterschiedliche Metallbleche, müssen wir auch die Verbindung mit einem einheitlichen Material für die Ableitung des Stromes bedenken [hier ein Cu-Draht (Cu′) am Zn-Blech]. Diese Problematik wird in Kap. 2 eingehender betrachtet.

Zusammenfassung

Elektrochemische Reaktionen sind Redoxreaktionen, bei denen die oxidative und die reduktive Teilreaktionen *zeitgleich*, aber *räumlich getrennt* an zwei Elektroden abläuft: die Oxidation an der Anode, die Reduktion an der Kathode. *Elektroden sind Grenzflächen* zwischen strukturell verschiedenen, elektrisch leitfähigen Phasen, wobei mindestens eine Phase ein Ionenleiter ist. Die über den äußeren Stromkreis fließende Ladung ist gleich der in der anodischen oder der kathodischen Teilreaktion umgesetzten Ladung $Q = nFN$. Der momentane Strom $I = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$ ist proportional zur momentanen heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit $I = nF\ \mathrm{d}N/\mathrm{d}t$. Den auf die Fläche bezogenen Strom nennen wir *Stromdichte j*. Das Vorzeichen des Stromes zeigt die *Stromrichtung* an. Oxidative (anodische) Teilströme sind nach IUPAC-Empfehlung positiv und nach oben aufgetragen, positive und oxidierende Potentiale nach rechts (Abb. 1.8a). Die entgegengesetzte *Konvention* ist ebenfalls verbreitet (Abb. 1.8b). In einer *Elektrolysezelle* wird ein Stoff unter Aufwendung elektrischer Energie umgesetzt (erzwungene Reaktion). Reagieren elektrochemische Zellen freiwillig und unter Abgabe elektrischer Energie, sprechen wir von *galvanischen Zellen*.

Kontroll- und Übungsaufgaben

Aufgabe 1.1: Stellen Sie die Definitionen folgender Begriffe und Größen (letztere mit Symbol und Einheit) zusammen: Elektrode, Anode, Kathode, Elektrodenreaktion, homogene Reaktion, heterogene Reaktion, Stromdichte, Faraday-Konstante, Avogadro-Konstante, Elementarladung, Elektrolysezelle, galvanische Zelle, Halbzelle, anodischer Strom, kathodischer Strom, Ionen, Elektrolyte, Anionen, Kationen. Geben Sie, wenn möglich, die Formel oder ein Beispiel an.

Aufgabe 1.2: Eine Lösung enthält 0.4 mol $\mathrm{L^{-1}}$ Kaliumchlorid und 0.3 mol $\mathrm{L^{-1}}$ Magnesiumchlorid. Wieviel Gramm Chloridionen sind in 200 mL dieser Lösung gelöst?

Aufgabe 1.3: Bei der elektrolytischen Herstellung von $\mathrm{H_2}$ und $\mathrm{O_2}$ aus Wasser fließt an einer Elektrode mit einer Fläche von 16 $\mathrm{m^2}$ ein Strom von 28 kA. Berechnen Sie die Stromdichte und die Reaktionsgeschwindigkeit für die Entstehung von molekularem Wasserstoff in mol $\mathrm{cm^{-2}\ s^{-1}}$.

Aufgabe 1.4: Eine Anlage zur elektrolytischen Raffination von Nickel wird rund um die Uhr mit einer konstanten Stromstärke von 15 kA betrieben. Dabei wird Rohnickel an der Anode aufgelöst ($\mathrm{Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-}$) und an der Kathode erneut abgeschieden ($\mathrm{Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni}$).

a) Wieviel Tonnen Nickel können in 16 Tagen gereinigt werden?
b) Welche Kantenlänge hätte ein Würfel, der das in 16 Tagen gereinigte Nickel enthält?

Aufgabe 1.5: Bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer wird Rohkupfer an der Anode aufgelöst und an der Kathode erneut abgeschieden. In einer Technikumsanlage wird eine Anode von 10 cm Länge, 10 cm Breite und 1 cm Dicke eingesetzt, ein konstanter Strom von 10 A genutzt und mit 1500 Umdrehungen pro Minute gerührt. Die Energie kommt aus einer Windkraftanlage, die insgesamt 2 MW Leistung ins Netz einspeist und während des Versuchs unter Volllast läuft. Wie lange (Stunden und Minuten) dauert die Elektrolyse bei 40 °C mindestens, wenn die Stromausbeute 90 % beträgt?

Aufgabe 1.6: Das bei der Chloralkalielektrolyse erzeugte Chlorgas wird in einem Stahlzylinder von 100 L mit einem Druck von 10 MPa (bei 298 K) abgefüllt. Ein Modul einer großtechnischen Elektrolyseanlage arbeitet mit 2 V Zellspannung und 200 kA Strom.

a) Wie lange dauert die Produktion für eine Stahlzylinderfüllung?
b) Wie lange müsste eine Windkraftanlage von 2 MW Leistung bei Volllast arbeiten, um die für die Produktion einer Stahlzylinderfüllung nötige Energie ins Stromnetz einzuspeisen, wenn die Stromausbeute 100 % betrüge und Umwandlungsverluste *außerhalb* der elektrochemischen Zelle vernachlässigt würden (Übertragungsverluste, Transformationsverluste, Verluste bei der Anpassung der Spannung)

Diskutieren Sie die Bedeutung des numerischen Ergebnisses für die betrachtete Problemstellung!

Aufgabe 1.7: Zeichnen Sie eine Skizze der Zelle
Ag|AgCl| 1 mol L^{-1} KCl|| 1 mol L^{-1} KBr|AgBr|Ag.

Aufgabe 1.8: Geben Sie die Kurzschreibweise der in Aufgabe 1.4 beschriebenen Zelle an. Das Anion sei Chlorid.

Aufgabe 1.9: Erklären Sie die grundlegenden Unterschiede zwischen einer galvanischen Zelle und einer Elektrolysezelle.

Weiterführende Literatur

1 Konventionen und Festlegungen der IUPAC zur Elektrochemie und zu anderen Themen lassen sich im Internet nachschlagen unter http://goldbook.iupac.org/ (letzter Aufruf 17.09.2022)
In Buchform gibt es: IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

2 M. Ciobanu, J. P. Wilburn, M. L. Krim, D. E. Cliffel; Fundamentals, in *Handbook of Electrochemistry* (C. G. Zoski, Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2007, pp. 3–8.

3 Eine sehr kompakte Einführung in die Elektrochemie mit Betrachtungen zur Genese verschiedener Begriffe findet sich in folgendem Buch, das in einer gut sortierten Universitätsbibliothek zu finden sein sollte.
L. Dunsch, *Vom Ion zur Elektrode*, 2. Aufl. Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983.

4 L. Dunsch; *Geschichte der Elektrochemie, Ein Abriß*. Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985.

5 A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (Ed.); *Electrochemical Dictionary*, 2. Aufl., Springer-Verl., Heidelberg, 2012.

6 Wikipedia; https://de.wikipedia.org/wiki/ und https://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page (letzter Aufruf 17.09.2022)