




## Elektrolysen

### Redoxreaktion und Elektrolyse

Redoxreaktionen und Elektrolysen hängen eng miteinander zusammen. Die folgenden Versuche mögen dies verdeutlichen:

### Redoxreaktion

#### Zn + Bromwasser

Geräte:	Chemikalien:	Sicherheit:
Reagenzgläser Uhrglas Brenner Glastrichter Faltenfilter	Zn-Pulver Bromwasser (T) dest. Wasser	  

**Durchführung:** Etwas Bromwasser wird in einem RG je nach Bedarf verdünnt. Dazu gibt man etwas Zn-Pulver bis zur Entfärbung des Bromwassers.

Es wird abfiltriert. Ein Teil des Filtrats wird im Reagenzglas bis zur Trockne eingedampft und ein anderer auf dem Uhrglas langsam eingedunstet.

**Beobachtung:** Das Bromwasser entfärbt sich, es bildet sich nach dem Eindampfen ein fester Stoff.

**Auswertung:**  $\text{Zn} + \text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnBr}_2(\text{aq})$

Es handelt sich um eine Elektronenübertragungsreaktion:

Zn	→	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	Oxidation
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	→	$2\text{Br}^-(\text{aq})$	Reduktion
<hr/>			
$\text{Zn} + \text{Br}_2$	→	$\text{ZnBr}_2(\text{aq})$	Redoxreaktion

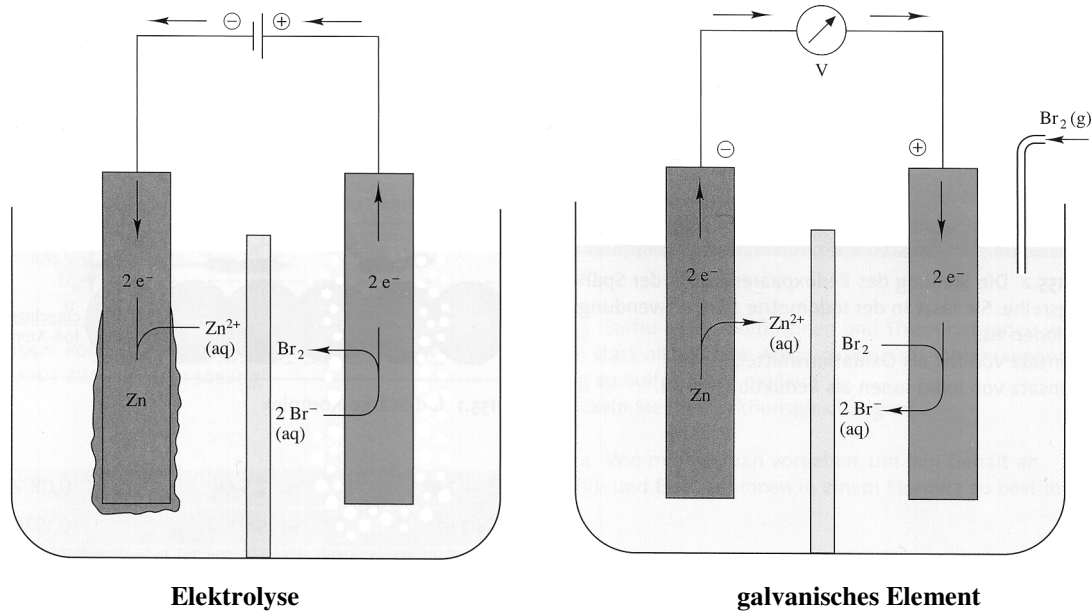
### Elektrolysen

Als Elektrolysen bezeichnet man allgemein Vorgänge, bei denen Stoffumwandlungen unter Aufwendung elektrischer Arbeit stattfinden.

#### Elektrolysen als Redoxreaktionen

Legt man an zwei Kohlelektroden, die in eine Zinkbromidlösung tauchen, eine genügend große Gleichspannung an, beobachtet man nach kurzer Zeit an der Kathode eine deutliche Zinkabscheidung; an der Anode entsteht Brom. Es laufen die folgenden Elektrodenreaktionen ab:

Kathode:  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$  Reduktion  
 Anode:  $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$  Oxidation  
 $\text{ZnBr}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{aq})$

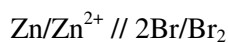


Elektrolyse

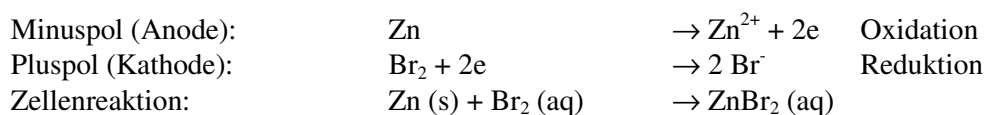
galvanisches Element

Bei der Elektrolyse werden an der Kathode Zink-Ionen reduziert, an der Anode Bromid-Ionen oxidiert. Man spricht von kathodischer Reduktion und anodischer Oxidation. Die Elektrolyse läuft nur ab, solange elektrische Arbeit verrichtet wird. Es handelt sich also um einen endergonischen<sup>1</sup> Vorgang.

Unterbricht man die Elektrolyse, zeigt sich, dass zwischen den Elektroden eine Spannung von etwa 1,8 V besteht. Stellt man zwischen den Elektroden eine leitende Verbindung her, so fließt ein Strom, der dem Elektrolysestrom entgegengesetzt gerichtet ist. Aufgrund der Spannung lässt sich ein Motor betreiben; es wird elektrische Arbeit verrichtet. Durch die Elektrolyse ist eine galvanische Zelle entstanden, die aus einer Zink- und einer Bromhalbzelle aufgebaut ist.



Ihre Spannung beträgt unter Standardbedingungen 1,83 V. In ihr laufen die folgenden Halbzellenreaktionen ab:



Die Zellenreaktion läuft spontan unter Freisetzung elektrischer Energie ab; sie ist exergonisch<sup>2</sup>.

Die Elektrolyse stellt also die Umkehrung der in der galvanischen Zelle freiwillig ablaufenden Zellenreaktion dar. Elektrolysereaktionen sind also erzwungene Redoxreaktionen, die unter Verbrauch elektrischer Energie ablaufen.

Während der Elektrolyse verändern sich die Elektroden oberflächlich. Auf der Kathode bildet sich eine feste Zinkschicht, an der Anode wird Brom adsorbiert. Eine solche Veränderung der Elektroden aufgrund elektrolytischer Vorgänge nennt man **Polarisation**.

### Zersetzungsspannung

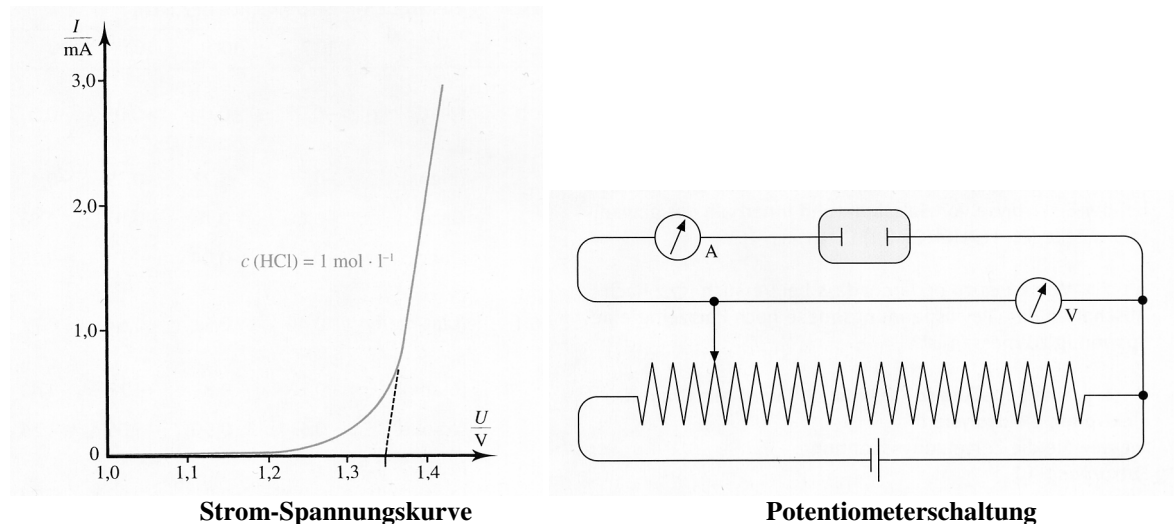
Nachdem im letzten Kapitel die Zusammenhänge zwischen den Vorgängen, die sich in galvanischen Zellen und bei Elektrolysen abspielen, betrachtet worden sind, soll nun eine quantitative Fragestellung im Mittelpunkt stehen: Wie hoch muss die für die Elektrolyse einer wässrigen Lösung anzulegende Spannung mindestens sein?

<sup>1</sup> „Endergonische“ Reaktionen laufen *nicht* freiwillig ab

<sup>2</sup> Reaktionen, die *spontan* ablaufen, werden als "exergonisch" bezeichnet

Zur Beantwortung dieser Frage wird die Elektrolyse einer Salzsäure mit der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/L}$  näher untersucht. Bei dieser Elektrolyse entstehen Wasserstoff und Chlor. Auf der Grundlage der bisherigen Überlegungen lässt sich jedoch nicht vorhersagen, welche Spannung erforderlich ist, damit die Zersetzung der Salzsäure und damit die Gasentwicklung an den Elektroden merklich eintritt.

Trägt man die Werte für die von außen angelegte Spannung und die jeweils dazugehörigen Stromstärkewerte in ein Schaubild ein, so ergibt sich eine Strom-Spannungs-Kurve.



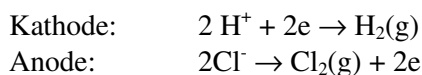
Strom-Spannungskurve

Potentiometerschaltung

Anfangs erhöht sich die Stromstärke trotz kontinuierlicher Steigerung der angelegten Spannung kaum. Erst von einer bestimmten Mindestspannung ab steigt sie stärker an und verläuft dann gemäß dem OHMschen Gesetz. In Übereinstimmung mit der Kurve ist bei der Elektrolyse der Salzsäure auch erst ab einer gewissen Mindestspannung eine kontinuierliche Gasentwicklung zu beobachten.

Zur Elektrolyse der Salzsäure wurden Platinelektroden verwendet. Sie haben die Eigenschaft, an ihrer Oberfläche Gase zu adsorbieren. Was passiert an diesen Platinelektroden im Einzelnen, wenn man, von 0 Volt ausgehend, die Spannung kontinuierlich steigert?

Der erste durch die Spannung bewirkte Strom ist mit folgenden Elektrodenreaktionen verbunden:



Die entstandenen Gase werden am Platin adsorbiert. Damit sind die Platinelektroden zu einer Wasserstoff- und einer Chlorelektrode geworden, sie sind also polarisiert.

Somit hat sich eine galvanische Zelle gebildet:



Zwischen den Halbzellen besteht eine Spannung, deren Wirkung der von außen angelegten Elektrolysespannung entgegengerichtet ist. Man bezeichnet sie als Polarisationsspannung. Sie ist dafür verantwortlich, dass die Stromstärke anfangs kaum steigt. Sie muss überwunden werden, bevor die Elektrolyse merklich und kontinuierlich einsetzen kann.

Der zu Beginn festzustellende schwache Strom entsteht dadurch, dass die in geringem Maße entstandenen Chlor- und Wasserstoff-Moleküle in die Lösung diffundieren, worauf sich erneut Wasserstoff und Chlor an den Elektroden abscheiden. Diesen Strom nennt man Diffusionsstrom.

Erhöht sich die äußere Elektrolysespannung, so nimmt auch die Polarisationsspannung zu. Erst wenn die abgeschiedenen Gase Atmosphärendruck erreicht haben und entweichen, steigt die Polarisationsspannung nicht weiter. Dann führt die Erhöhung der Elektrolysespannung zu einer Änderung der Stromstärke gemäß dem OHMschen Gesetz, die Elektrolyse setzt merklich ein, wie man auch an der

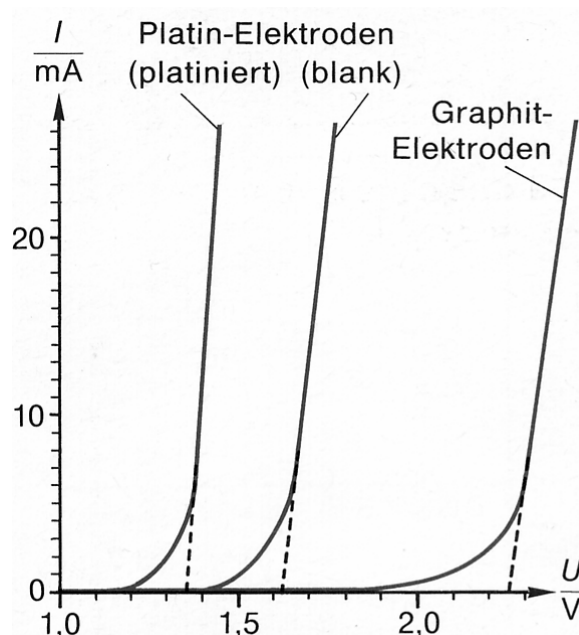
kontinuierlichen Gasabscheidung erkennen kann. Diejenige Mindestspannung, bei der eine „Zersetzung“ des Elektrolyten beginnt, bezeichnet man als Zersetzungsspannung.

Die Zersetzungsspannung lässt sich aus der Spannung der galvanischen Zelle (Pt)  $\text{H}_2 / \text{HCl} / \text{Cl}_2$  (Pt) berechnen. Bei einem Wert von 1,36V findet allerdings noch keine kontinuierliche Elektrolyse statt. Damit ein Strom merklich fließen kann, muss die Spannung etwas größer sein, weil zusätzlich der OHMsche Widerstand der Zelle überwunden werden muss. Man erhält die Zersetzungsspannung aus der Strom-Spannungs-Kurve durch Extrapolation des aufsteigenden Astes als Schnittpunkt mit der x-Achse.

### Überspannung.

Verwendet man für die Elektrolyse der Salzsäure ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) nicht Platin sondern Graphit als Elektrodenmaterial, so wird die Zersetzungsspannung deutlich größer als 1,36 Volt. Auch bei vielen anderen Elektrolysen liegen die tatsächlich gemessenen Zersetzungsspannungen höher als die berechneten Werte. Die Differenz zwischen den experimentell bestimmten und den theoretisch zu erwartenden Abscheidungspotentialen bezeichnet man als Überspannung.

Gas	Elektrodenmaterial	Stromdichte in $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$			
		$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^0$
Wasserstoff	Pt (platinert)	-0,02	-0,04	-0,05	-0,07
	Pt (blank)	-0,12	-0,23	-0,35	-0,47
	Graphit	-0,60	-0,78	-0,97	1,03
	Quecksilber	-0,94	-1,04	-1,15	-1,25
Sauerstoff	Pt (platinert)	0,40	0,52	0,64	0,77
	Pt (blank)	0,72	0,85	1,28	1,49
	Graphit	0,53	0,90	1,09	1,24
Chlor	Pt (platinert)	0,006	0,016	0,026	0,08
	Pt (blank)	0,008	0,03	0,054	0,24
	Graphit	0,1	-	0,25	0,50



Überspannungen

HCl-Elektrolyse mit verschiedenen Elektroden

Bei den Reaktionen ist die Abscheidung der Ionen an den Elektroden offensichtlich behindert. Dafür gibt es unterschiedliche Ursachen. Dies wird deutlich, wenn man den Vorgang der elektrolytischen Abscheidung eines Stoffes in Teilreaktionen zerlegt.

$\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	Dehydratation
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ads}}$	Entladung und Adsorption
$2 \text{H}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{H}_{2\text{ads}}$	Kombination
$\text{H}_{2\text{ads}} \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{aq})$	Desorption
$\text{H}_2 (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g})$	Austritt aus der Lösung

Die Höhe der Überspannung ist von mehreren Faktoren abhängig. Dazu gehören Art und Konzentration der abzuscheidenden Ionen, Art des Elektrodenmaterials und dessen Oberflächenbeschaffenheit sowie Temperatur und Stromdichte. Für Reaktionen, bei denen Metalle abgeschieden werden, sind die Überspannungswerte niedrig.

Entstehen jedoch Gase an den Elektroden, treten deutliche Überspannungen auf. So ist die Abscheidung von Sauerstoff an Graphit und Platin relativ stark behindert; Wasserstoff weist an Zink und Quecksilber hohe Überspannungen auf.

## Elektrolyse einer Schwefelsäure-Lösung ( $c = 0,5 \text{ mol/L}$ )

Von besonderer Bedeutung ist die Elektrolyse einer Schwefelsäurelösung. Es ist zu überlegen, ob eine solche Elektrolyse geeignet ist, um Solarwasserstoff zu erzeugen. Eine Solarzelle liefert pro Modul eine Spannung von 0,5 V. Kann man mit einem Modul eine Elektrolyse betreiben, oder müssen mehrere hintereinandergeschaltet werden um die notwendige Zersetzungsspannung zu erreichen?

Ziel der folgenden Überlegungen ist herauszufinden, welche elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden ablaufen und wie groß die Zersetzungsspannung unter Einbeziehung der Überspannungen ist.

Man geht in einem solchen Fall prinzipiell so vor, dass man alle Ionen in der Lösung als mögliche Reaktionspartner betrachtet.

### 1. Reaktionsbedingungen:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$$

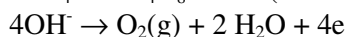
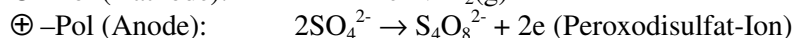
blanke Platinelektroden

$$\text{Stromdichte} = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$$

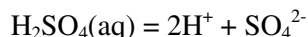
### 2. Beteiligte Ionen:

$\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  (aus dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers)

### 3. Mögliche Elektrodenreaktionen:



### 4. Konzentrationen der beteiligten Ionen:



$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \text{ (Ionenprodukt des Wassers)}$$

$$\text{H}^+\text{-Ionen: } c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L}$$

$$\text{SO}_4^{2-}\text{-Ionen: } c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,5 \text{ mol/L}$$

$$\text{OH}^-\text{-Ionen: } c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol/L}$$

### 5. Potenzialberechnungen:

$$E(\text{H}_2) = E^0(\text{H}_2) + 0,059\text{V} \cdot \lg c(\text{H}^+) = 0\text{V} + 0,059\text{V} \cdot \lg 1 = 0\text{V}$$

$$E(\text{SO}_4^{2-}) = E^0(\text{SO}_4^{2-}) - 0,059\text{V} \cdot \lg c(\text{SO}_4^{2-}) = 2,07\text{V} - 0,059\text{V} \cdot \lg 0,5 = 2,088 \text{ V}$$

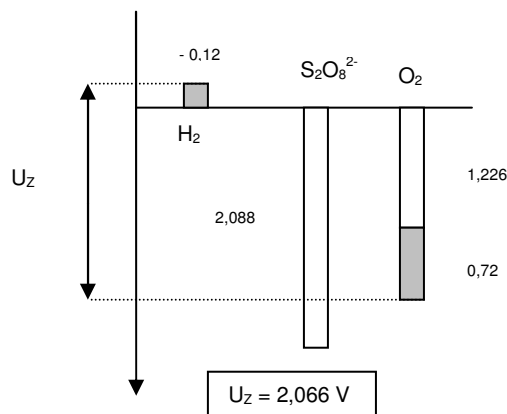
$$E(\text{O}_2) = E^0(\text{O}_2) - 0,059\text{V} \cdot \lg c(\text{OH}^-) = 0,4\text{V} - 0,059\text{V} \lg 10^{-14} = 1,226 \text{ V}$$

### 6. Überspannungspotenziale:

$$\text{H}_2 \text{ an Platin (blank): } -0,12 \text{ V}$$

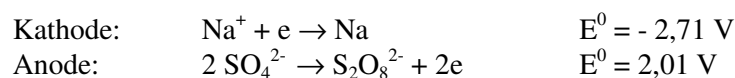
$$\text{O}_2 \text{ an Platin (blank): } 0,72 \text{ V}$$

### 7. Erstellen eines Spannungsdiagramms:



### Elektrolyse einer Natriumsulfat-Lösung ( $C = 0,5 \text{ mol/L}$ )

Bei der Elektrolyse einer wässrigen Natriumsulfatlösung könnte man erwarten, dass an der Kathode Natrium-Ionen reduziert, an der Anode Sulfat-Ionen oxidiert werden:



Führt man die Elektrolyse mit Platinelektroden durch, bleiben diese Reaktionen aus. An der Kathode bildet sich Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff. Dies ist dadurch erklärbar, dass das Lösungsmittel Wasser auch an den Elektrodenreaktionen teilnimmt. Man kann zunächst davon ausgehen, dass aus dem Wassergleichgewicht stammende Hydronium-Ionen an der Kathode reduziert und Hydroxid-Ionen an der Anode oxidiert werden.

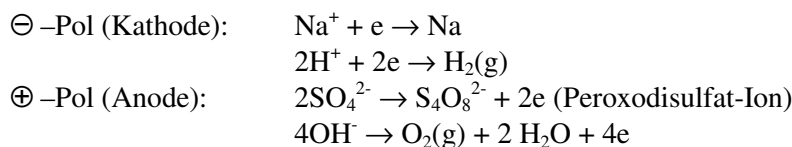
#### 1. Reaktionsbedingungen:

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$$

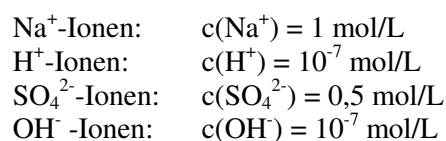
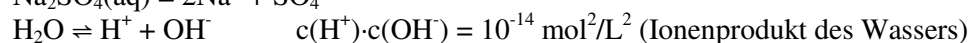
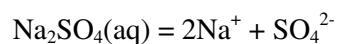
diesmal sollen keine Überspannungen berücksichtigt werden (Vereinfachung)

**2. Beteiligte Ionen:**  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  (aus dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers)

#### 3. Mögliche Elektrodenreaktionen:



#### 4. Konzentrationen der beteiligten Ionen:



**5. Potenzialberechnungen:**

$$E(\text{Na}) = E^0(\text{Na}) + 0,059\text{V} \cdot \lg c(\text{Na}^+) = -2,71\text{V} + 0,059\text{V} \cdot \lg 1 = -2,71\text{V}$$

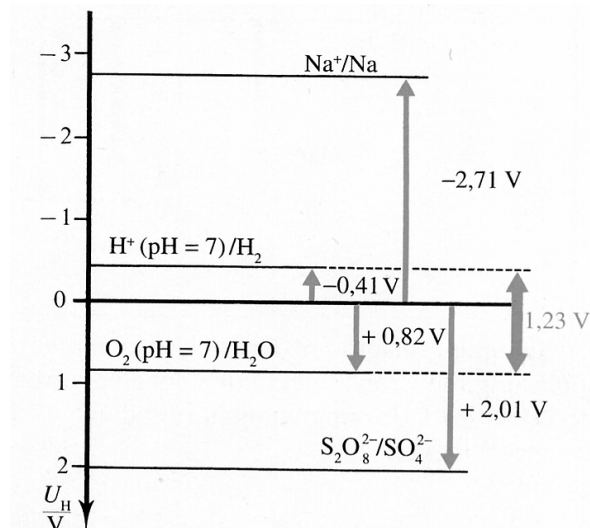
$$E(\text{H}_2) = E^0(\text{H}_2) + 0,059\text{V} \cdot \lg c(\text{H}^+) = 0\text{V} + 0,059\text{V} \cdot \lg 10^{-7} = -0,413\text{V}$$

$$E(\text{SO}_4^{2-}) = E^0(\text{SO}_4^{2-}) - 0,059\text{V} \cdot \lg c(\text{SO}_4^{2-}) = 2,07\text{V} - 0,059\text{V} \cdot \lg 0,5 = 2,088\text{V}$$

$$E(\text{O}_2) = E^0(\text{O}_2) - 0,059\text{V} \cdot \lg c(\text{OH}^-) = 0,4\text{V} - 0,059\text{V} \lg 10^{-7} = 0,813\text{V}$$

**6. Überspannungspotenziale:**

Betrachtungen entfallen

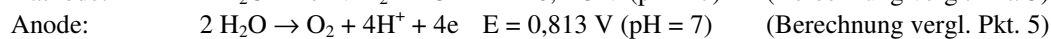
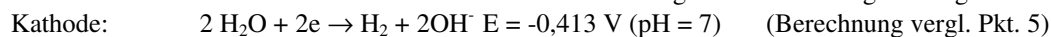


Die Zersetzungsspannung beträgt  $U_Z = 1,23\text{ V}$ . Im Grunde genommen wird nur das Wasser elektrolysiert.

**Genauere Betrachtung der Dinge (für den fortgeschrittenen Leser):**

Obwohl die Konzentration der Hydronium-Ionen und der Hydroxid-Ionen in neutraler Lösung nur  $10^{-7}\text{ mol/L}$  betragen, beobachtet man an den Elektroden starke Gasentwicklungen. Dies lässt sich befriedigend nur durch die Annahme erklären, dass an den Elektroden Wasser-Moleküle direkt reduziert und oxidiert werden.

Die Elektrodenreaktionen lassen sich also besser durch die folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben:



Für die Zersetzungsspannung des Wassers ergibt sich ohne Berücksichtigung von Überspannungen  $1,23\text{ V}$ .

Dieser Wert ist viel kleiner als die für die Bildung von Natrium und Peroxodisulfat-Ionen erforderliche Zersetzungsspannung. Es zeigt sich allgemein, dass bei Elektrolysen immer die Reaktionen ablaufen, die die kleinste Zersetzungsspannung erfordern. An der Kathode wird dann der Stoff mit dem positivsten Potential reduziert, an der Anode wird der Stoff mit dem negativsten Potential oxidiert. So tritt immer die Wasserelektrolyse ein, wenn man wässrige Lösungen der Alkali- und Erdalkalisalze von Sauerstoffsäuren mit Platinelektroden elektrolysiert.