

Metalle im „Kampf“ um den Sauerstoff und um Elektronen

Michael A. Anton (veröffentlicht in: Rossa, E. (Hrsg.): Fundgrube Chemieunterricht, Berlin 2001)

Der Begriff „Electrica“ taucht erstmals in einer Veröffentlichung von Gilbert aus dem Jahre 1600 auf. Das engl. Wort für Elektrizität: „electricity“ findet man erstmals 1650 in einer Veröffentlichung von W. Carlton. So fremdartig wie diese Wortschöpfung in den Ohren der Zeitgenossen geklungen haben mag, so unwirklich erschienen sogar den Experten die Erscheinungen, die mit ihm zusammengefasst werden sollten. Damals wurden die ersten elektrischen Phänomene ausführlich beschrieben und eindrucksvolle Experimente vor illustrem Publikum vorgeführt. Praxisorientierte Erfinder und Forscher machten sich jedoch auch schon Gedanken über eine alltagstaugliche Verwendung dieser physikalischer Effekte. So arbeitete man bereits 1747 an der Entwicklung eines Blitzableiters (B. Franklin 1706-1790).

All dieser „elektrischen Physik“ war von Anfang an gemeinsam: sie beruhte –so würden wir das heute ausdrücken– auf Elektrostatik. Schon früh führte man sie auf einen „Anteil an elektrischer Materie“ zurück, welcher der „gewöhnlichen Materie“ auf eine bestimmte Weise gegeben war und der ein charakteristisches Verhalten dieser geladenen Körper bedingte. Hierzu zählten Anziehungs- und Abstoßungskräfte, ganz analog zur Massenanziehung und zum Magnetismus, Funkensprünge, Lichterscheinungen sowie eigenartige Musterbildungen auf geeigneten, vorpräparierten Unterlagen (Lichtenberg-Figuren nach G. C. Lichtenberg 1742-1799 (Aufnahme aus „Max-Planck-Forschung“ (2000)1, 64)).



Bei der Bestrahlung von Plexiglas mit Elektronen aus einem Beschleuniger entsteht im Glas ein Spannungsfeld von ca. 3 Mio V, das büschelförmig entladen wird. Solche Lichtenberg-Figuren oder „Blitz-Blumen“ werden durch geeignete Farblichtbestrahlung besonders eindrucksvoll.

Alle Elektrizität beschränkte sich bis hinein ins 19. Jahrhundert auf den Kenntnissgewinn über derartige natürlich und auch künstlich, experimentell erzeugte Zustände der Materie, vom Bernstein (griech.: elektron) bis zum Wasser in der „Leidener Flasche“ (1746). So nannte man die ersten Demonstrations-experimentatoren auch „Elektrisierer“, da sie durch allerlei Manipulation, vornehmlich Reibung und mit Hilfe von „Elektrisiermaschinen“ (1734) Ladungszustände erzeugten (frz.: électriser). Rieb man beispielsweise Glas, so ließ sich eine „positive“ oder „Glaselektrizität“, rieb man Bernstein, so ließ sich eine „negative“ oder „Harzelektrizität“ nachweisen.

Erst mit den Fragen nach den Gründen für diese wiederholbaren elektrischen Phänomene löste eine andere Betrachtungsweise die rein statische ab. Neue Begriffe wurden eingeführt: Ladungsart plus und minus (C. v. Lichtenberg) bzw. positiv und negativ (B. Franklin 1747), Ladungsmenge, Spannung, Leitung (O. v. Guericke 1663, S. Gray 1729) u.a.. Um einen Körper elektrisch zu machen, dachte man, müsse man ihn mit elektrischer Materie ausstatten. Sie müsse aber weitgehend zerteilbar sein oder aus kleinsten Teilchen bestehen. Wie sollte es sonst möglich sein, dass ein Stoff in jeder Portionierung diese elektrischen Eigenschaften tragen konnte und auch dass die elektrischen Eigenschaften in verbundenen Körpern von einem zum anderen fließen konnten. Statische und dynamische „Elektrizitäten“ waren also nicht schon immer aufeinander bezogen.

Mittlerweile wissen wir, dass alle elektrischen Eigenschaften auf die Existenz und den Wirkeigenschaften von zwei Sorten kleinster Teilchen beruhen. Dies sind zuerst die „Elektronen“, die von verschwindend kleiner Masse sind und stets eine negative Elementarladung tragen. Die positive geladenen „Protonen“ besitzen eine etwa 2000mal so große Masse wie die Elektronen. Neben den neutralen „Neutronen“, deren Masse derjenigen der Protonen gleicht, sind Elektronen und Protonen die Bausteine der Atome, von denen bis heute 112 Sorten als Elemente bekannt sind. Es verursacht Faszination, wenn man sich vorstellt, dass die gesamte Vielfalt der Stoffe und ihrer Leistungen, ausgehend von einem Kieselstein bis hin zu unserem hochkomplexen Gehirn darauf beruht, dass Atome und Moleküle zu definierten Ordnungen zusammengetreten sind, welche sich dann als unsere stoffliche Umwelt zu erkennen geben. Ebenso beeindruckend ist die Vorstellung, dass durch Änderungen dieses Elementarteilchengefüges sofort auch Änderungen in den makroskopischen Eigenschaften verursacht werden. Für einen Kausalisten, der nach gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Teilchenkonstellation und sichtbaren oder aber wie immer messbaren Eigenschaftsvariationen sucht, geht es aber auch um die umgekehrte Frage: Können wir aufgrund von Beobachtungen materieller Änderungen Rückschlüsse ziehen auf das zugrunde liegende Verhalten der Elementarteilchen?

Ein solches induktives Vorgehen bei der Klärung von Regelhaftigkeiten entspricht dem klassischen Forschungsansatz des Naturwissenschaftlers. Es lässt sich zwar nicht bis zur letzten Konsequenz verwirklichen, hilft aber dennoch zu einer befriedigenden Sicht der Zusammenhänge. „Immer wenn, dann ...“ heißt die typische Formulierung einer so gewonnenen Regel. Je sicherer die induktive Bearbeitung eines Problems gelingt, desto interessanter wird der sich anschließende Umgang mit den erkannten Regeln. Es wird dadurch nämlich möglich, für ähnlich gelagerte Fälle eine Vorhersage zu treffen: „Wenn immer, dann auch ...!“ kann nun gefolgert und dabei die Regel, das Gesetz überprüft werden. Damit ist das zweite Standbein naturwissenschaftlichen Erkenntnisgewinns beschrieben, die deduktive Methode. Im Wechselspiel beider Methoden entstehen gesicherte Erkenntnisse von dem, was die Stoffe in ihrem Sein und Verändern bestimmt. Dabei erklärt dieser Weg in erster Linie die kontinuierliche Entwicklung des wissenschaftlichen Fortschritts; das Auftreten sprunghafter, „außerlogischer“ Ideen und Entdeckungen ist aber erst verständlich, wenn man einen dritten Faktor mit einbezieht, die Intuition! Sie schafft das plötzliche Überwinden von Hindernissen, und das Ausbrechen aus Denksackgassen. Sie verursacht Kreativität, da mit ihrer Hilfe Wissen neu geordnet und neu kombiniert werden kann und bestehende Probleme durch gänzlich unkonventionelle ergänzt oder gar ersetzt werden können.

In unserem Fall sollen nun diejenigen Gesetzmäßigkeiten aufgezeigt und abgeleitet werden, die im Zusammenspiel der geschilderten Faktoren ermittelt worden sind und welche den elektrochemischen Phänomenen zu Grunde liegen.

Hierzu bedarf es noch einer Ergänzung des Zusammenwirkens von Elektronen und Protonen in einem beliebigen Atom eines Elements. Wir setzen hierzu das Atommodell nach N. Bohr (1885-1962) und W. Heisenberg (1901-1976) als Vorstellungshilfe voraus.

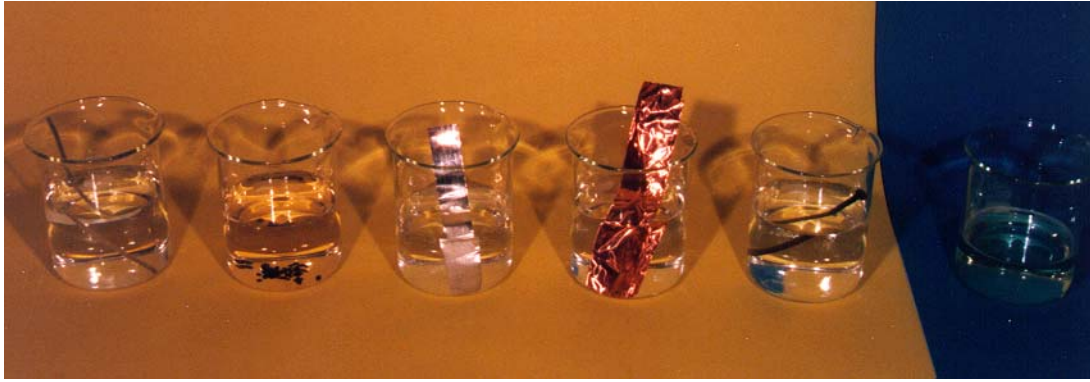
Das scheinbare Fehlen von elektrischen Eigenschaften bei einem Stoff beruht nicht auf der Abwesenheit geladener Teilchen, sondern lediglich auf einem Ausgleich von positiven und negativen Ladungsträgern. So befinden sich in den Atomen des Kupfers im Kern 29 Protonen (neben 35 Neutronen; Entdeckung des Neutrons: 1932, J. Chadwick 1891-1974) und in der Hülle die selbe Anzahl an Elektronen (engl.: electrin, dann electron: 1881; G.J.S. Stoney 1826-1911). Dieser Ladungsausgleich verursacht nach außen ein elektrisch neutrales Verhalten des Metalls. Ein Kupferblech ist elektrisch ungeladen. Im Gegensatz zu den zentral im Kern gepackten Protonen lassen sich eigene Elektronen, vornehmlich der äußersten Schale, unter geeigneten Bedingungen entweder aus dem Verband entfernen oder fremde zusätzlich „einbauen“. Ein so entstandenes Ungleichgewicht zwischen positiven und negativen Ladungen führt zu einer Gesamtladung der betroffenen Stoffportion. Es entstehen im ersten Fall, den wir hauptsächlich bei den links im gekürzten PSE stehenden Metallen vorfinden, positiv geladenen Ionen, sogenannte Kationen; im zweiten Fall bilden sich negativ geladenen Anionen. Die jeweilige Ladungsgröße, also die Zahl der abgegebenen bzw. aufgenommenen Elektronen, ist für jede Atomsorte, jedes Element charakteristisch. Sie entspricht in ihrem Betrag in der Regel der stöchiometrischen Wertigkeit. So bildet das Magnesium der zweiten Hauptgruppe zweifach-positiv geladenen Magnesium-Kationen und das Brom in der siebten Hauptgruppe entsprechend der Oktettregel einfach-negativ geladene Bromid-Anionen. Das Entstehen solcher Ionen verläuft also stets über einen Elektronentransfer. Neben der Übertragung von Protonen, die sich ganz analog zum Transfer von Elektronen abspielt, und alle Säure-Basen-Reaktionen als Protonentransferreaktionen charakterisieren lässt, lassen sich Elektronenübertragungs-Reaktionen als REDOX-Reaktionen kennzeichnen. Dabei beschreibt die Oxidation stets eine Elektronenabgabe, die Reduktion eine Elektronenaufnahme.

Somit sind elektrochemische Vorgänge Stoffartänderungen, die sich auf eine Ladungsänderung der beteiligten Reaktionspartner zurückführen lassen. Diese Erkenntnis wurde 1798 von J. W. Ritter angebahnt.

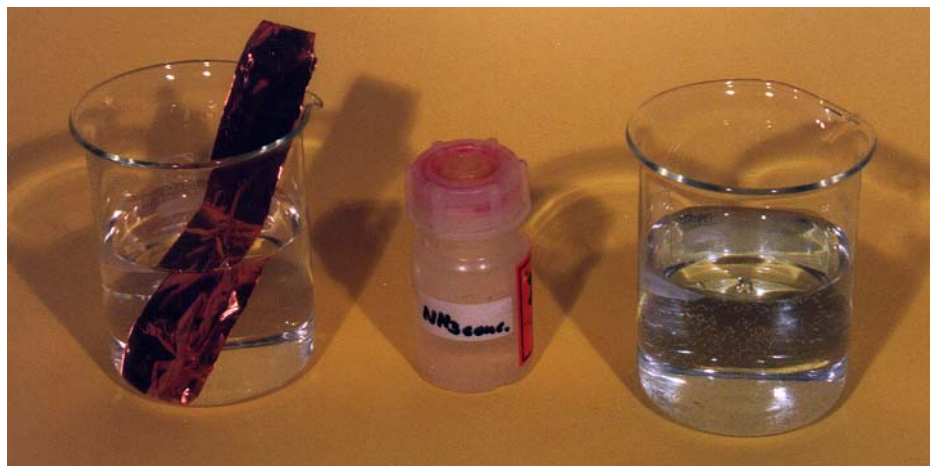
Unter den eben geschilderten Voraussetzungen kann auf die Annahme einer „elektrischen Materie“, die in einer gewöhnlichen Materie wie das Wasser in einem Schwamm verteilt sein soll, verzichtet werden. Unter Vermeidung dieser überkommenen Modellvorstellung können ganz neue Wege bei der Untersuchung elektrochemischer Zusammenhänge eröffnet werden. Wir wollen sie nun in kleinen Schritten nachgehen. Diese Schritte stellen sich uns im hier ausgewählten Beispiel als eine fortlaufende Kombination von Experiment und Interpretation dar, an deren Ende u. a. die befriedigende Erklärung einer einfachen Batterie die praktische Anstrengung und die intellektuelle Leistung in Form einer neuen Wissenskonstruktion entlohnend soll.

V1

In mittelgroßen Bechergläsern, die zur Hälfte mit deionisiertem Wasser gefüllt sind, wird jeweils ein Stück Magnesiumband, Kupferblech, Eisen (Eisennagel), einige Kristalle Iod, etwas Chlorwasser gegeben.



Nach wenigen Stunden lassen sich unter den folgenden Bedingungen eindeutige Beobachtungen machen, die anschließend zu interpretieren sind. Gibt man zum ersten Glas einige Tropfen Bromthymolblau (Säure-Base-Indikator), so färbt sich die Lösung blau und zwar als Zeichen für die Entstehung einer Lauge. Da deren Wirkung auf der Existenz von Hydroxid-Ionen beruht, kann damit indirekt auf die zwingende Existenz von Magnesium-Kationen geschlossen werden.



Bei der Zugabe von etwas konzentriertem Ammoniak zum „Kupferblechansatz“ tritt eine hellblaue Verfärbung auf, die im weiteren Verlauf deutlich zunimmt. Es handelt sich um einen empfindlichen Nachweis von Kupfer(II)-Kationen in Form des Kupfertetramin-Komplexes.

Der dritte Ansatz zeigt eine gelblich-trübe Verfärbung auf. Mit einer kleinen Portion von Kaliumthiocyanat-Lösung wird die Lösung rot. Die gebildeten Eisen(III)-Kationen können neben ihrer Eigenfarbe auch durch die Hydroxidbildung ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) oder mittels der genannten Komplexreaktion nachgewiesen werden.



In die Gläser mit den Halogenen gibt man einige Tropfen Silbernitrat-Lösung. Der weiße bzw. gelbliche Niederschlag des jeweiligen Silberhalogenids weist auf die erfolgte Bildung von Iodid- und Chlorid-Anionen hin.



Was ist all diesen Versuchsabschnitten gemeinsam? In jedem Fall haben sich im Wasser Ionen gebildet, entweder Metall-Kationen durch Oxidation oder Nichtmetall-Anionen durch eine Reduktion. Das geht unterschiedlich schnell und endet bei unterschiedlich hohen Konzentrationen. Es scheint aber stets so zu sein, dass das Metall oder das Nichtmetall in einem wässerischen Medium spontan in eine oxidierte oder reduzierte Form übergeht und beide Formen, Atome und Ionen nebeneinander vorliegen, sozusagen eine Gleichgewichtssystem bilden, dessen Lage typisch für den Stoff zu sein scheint. So braucht man beim Magnesium nur Minuten zu warten bis der Effekt nachweisbar wird, beim Kupfer muss man sich dagegen deutlich gedulden. Ein System von Silberblech in Wasser führt zu keinem positiven Nachweis von Silber-Kationen, etwa mit einer zugesetzten Natriumchlorid-Lösung. Wir sprechen die Elemente, welche mit ausgeprägter Tendenz Ionen bilden, als „unedel“ an; ihre Atome besitzen einen ausgeprägten „Lösungsdruck“. Im Gegensatz zu ihnen, sind die „edlen“ Elementatome weniger leicht zu Ionisierung bereit und es soll angenommen werden, dass sie bei geringem Lösungsdruck als Ionen

einen ausgeprägten „Abscheidungsdruck“ aufweisen. Je edler ein Metall ist, desto tendiert es dazu, in Ionenform vorzuliegen!

Bietet man ihnen im gelösten Zustand einen Elektronenspender an, werden sie sich vermutlich der von diesem bereit gestellten Elektronen bedienen und als Atome aus der Lösung sichtbar hervortreten indem sie sich am Reduktionsmittel metallisch abscheiden. Es ist folgerichtig, dass der Elektronenspender oxidiert wird und sich seine Atome als Ionen in der Lösung anreichern.

Wenn jetzt die Begriffe „Oxidation“ und „Reduktion“ fallen, dann ist das nicht von ungefähr. Denn auch auf der Definitionsebene „Eine Vereinigung eines Stoffes mit Sauerstoff ist eine Oxidation!“ lassen sich Elemente voneinander unterscheiden, die sich entweder leicht oder nur sehr schwer mit Sauerstoff vereinigen. Auch hier sprechen wir ja von unedlen bzw. edlen Elementen. Gold, Platin und Silber sind bekanntlich edle Schmuckmetalle, die den meisten alltäglichen Reaktionsbedingungen trotzen. Demgegenüber handelt es sich bei Eisen und Magnesium, Zink und Calcium um unedle Metalle. Sie sind reaktionsfreudig und zeichnen sich in reiner Form keinesfalls durch Beständigkeit aus. Kupfer steht hier eher auf der Seite der edleren Metalle, reagiert es doch nicht heftig mit dem Sauerstoff. Kupferdächer garantieren lange Haltbarkeit. Diese Abstufungen der reaktiven Eigenschaften wurden schon früher als Auffälligkeit und Systematisierungsmöglichkeit registriert. Bereits 1697, als die Phlogistontheorie (1697) von G. E. Stahl (1660-1734) das Denken der Chemiker beherrschte, ordnete man die Metalle nach der Leichtigkeit ihrer „Dephlogistonierung“ ($\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Sn} > \text{Hg} > \text{Ag}$). Somit bezieht sich die Kennzeichnung „edel“ auf eine auffällige Resistenz gegenüber dem Luftsauerstoff, auf eine deutliche Instabilität des Oxids, auf eine geringe Tendenz zur Elektronenabgabe sowie auf einem geringen „Lösungsdruck“, d.h. eine geringe Oxidierbarkeit bzw. reduzierende Wirkung!

Analoges gilt für das Attribut „unedel“. Die beiden Definitionsebenen von Oxidation und Reduktion können also widerspruchsfrei aufeinander bezogen werden.

Eine solche Schlussfolgerung ist nicht nur das Resultat gewissenhafter Interpretation der schon gemachten Beobachtungen, sie ist auch die deduktive Grundlage für einen weiteren Versuch.

V2

In eine neue Reihe von mittelgroßen Bechergläsern gibt man der Reihe nach: Eisennagel in Magnesiumchlorid-Lösung, Kupferblech in Silbernitrat-Lösung, Zinkstab in Kupfersulfat-Lösung, Kupferblech in Zinksulfat-Lösung, schüttet wenig Chlorwasser in eine Kaliumiodid-Lösung und Iodwasser in eine Kaliumchlorid-Lösung und lässt zuletzt jeweils ein Stück Silberblech bzw. ein längeres Stück Magnesiumband in eine stark verdünnte Salzsäure-Lösung fallen.

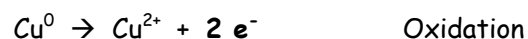


Nicht in allen Fällen macht man eine Veränderung aus. So scheidet sich elementares Silber am Kupferblech ab und Kupfer am Zinkstab, jedoch kein Magnesium am Eisen oder Zink am Kupferblech; mit Chlorwasser tritt die Iodfarbe auf, Iodwasser vermag jedoch kein Chlor frei zu setzen und die Bildung von elementarem Wasserstoff ist nur bei Anwesenheit von Magnesium beobachtbar, nicht jedoch beim Einbringen des viel edleren Silbers in die Oxonium-Ionen-Lösung.

So wie sich im zuletzt genannten Fall Magnesium-Ionen als Magnesiumoxalat indirekt nachweisen lassen, so wird die Silbernitrat-Lösung mit dem Kupferblech durch die sich mit der Silberabscheidung bildenden Kupfer-Kationen langsam deutlich blau. Überdies entsteht aus der farblosen Kaliumiodid-Lösung elementares Iod in seiner charakteristischen Braunfärbung, wobei die gelbe Färbung des Chlorwassers verschwindet.

Zum Unterschied zu V1, in dem die sogenannten Halbzellen in ihrer Gleichgewichtslage zwischen Atom und Ion beschrieben worden sind, wurden in V2 die Halbzellen verschiedener Elemente paarweise kombiniert. Es kommt in den hervorgehobenen Fällen der Metall-Metallsalz-Kombination zu REDOX-Reaktionen, bei denen die Elektronenabgabe, die Oxidation vom Element ausgeht, das den höheren Lösungsdruck besitzt und die Reduktion vom Partner mit dem relativ dazu ausgeprägteren Abscheidungsdruck. Dies soll für Metalle (Cu/Ag) und Nichtmetalle (I₂/Cl₂) schematisch dargestellt werden.

Vorher darf nicht versäumt werden, auch hier auf die Analogisierbarkeit mit Metall-Metalloxyd-REDOX-Reaktionen hinzuweisen: C/CuO- oder C/PbO- oder Fe/Al₂O₃-Gemische lassen sich beim Erhitzen zur Reindarstellung von Metallen verwenden. Auch hierbei muss darauf geachtet werden, dass es sich stets um das Oxid des edleren Metalls handelt. Im umgekehrten Fall ist die Reaktion nicht mehr exotherm! Die großtechnische Gewinnung von Eisen aus Eisenerz (FeO, Fe₂O₃) und Koks stellt ein bedeutsames Zeugnis der Wichtigkeit dieser Erkenntnisse für die menschliche Zivilisation.

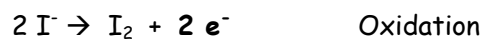
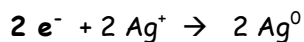


freiwilliger



„Bergab-Transport“

Reduktion

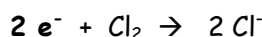


freiwilliger



„Bergab-Transport“

Reduktion

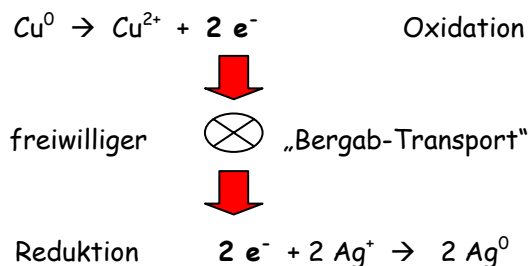


In beiden Fällen handelt es sich um Halbzellenkombinationen, in denen die REDOX-Prozesse spontan ablaufen. Ihnen ist außerdem gemeinsam, dass der Elektronentransfer durch den unmittelbaren Kontakt zwischen Metall bzw. Nichtmetall sowie der jeweiligen Salz-Lösung stattfindet. Man könnte auch von einem Kurzschluss sprechen. Die Elektronen wechseln den Partner ohne dass sie dabei einen längeren Weg oder ein Hindernis, einen Widerstand, z.B. in Form eines Verbrauchers zu überwinden hätten.

Kein Zweifel, dass ein solcher Vorgang vor dem Hintergrund seiner gelingenden Deutung zur Nutzung herausfordert.

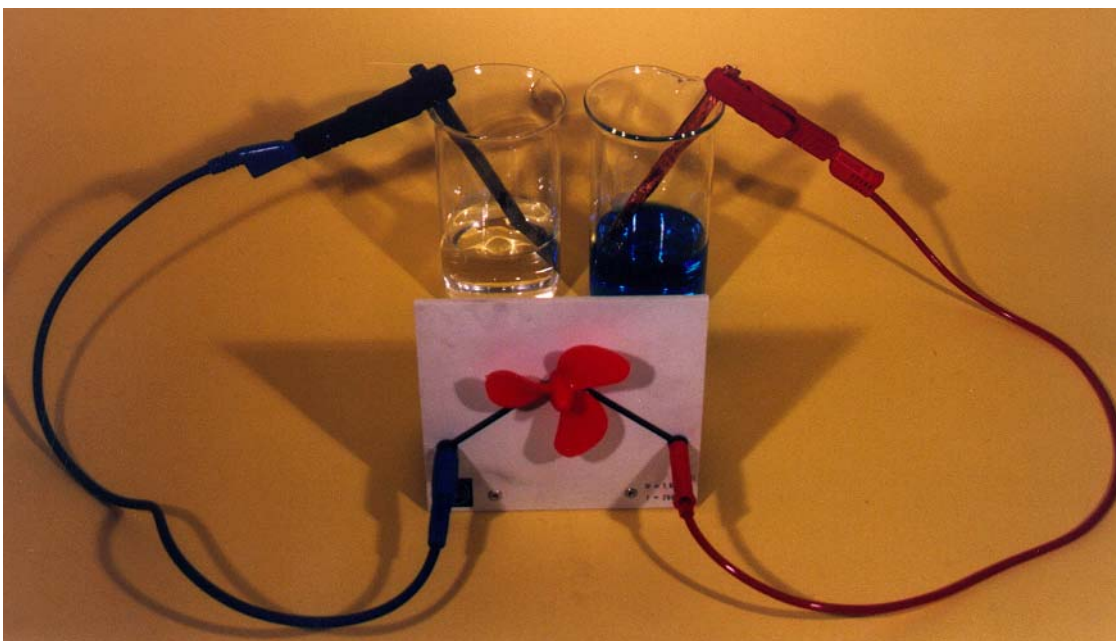
Hier könnte der Schüler selbst zur „kreativen Intuition“ herausgefordert werden. Im Rahmen einer Reorganisation von bestehendem deklarativem und proceduralem Wissen ließe sich ein Versuchsaufbau wie in V3 beschrieben von den Schülern selbst entwickeln. Es müssten hierzu die unterschiedlichen Gerätschaften und Chemikalien in „überschüssigen Einzelteilen“ angeboten und so vom Schüler ausprobiert werden können. Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass dann genau die erwartbare Halbzellenkombination herauskommt.

In einem einfachen Versuch koppeln wir zwei Halbzellen so miteinander, dass ihre Lösungen räumlich getrennt und die Metalle leitend miteinander verbunden werden. In die leitende Verbindung können wir nun ein Messgerät (Voltmeter) oder einen Verbraucher (Lämpchen, Elektromotor etc.) einbringen. Wegen der Notwendigkeit eines geschlossenen Stromkreises müssen wir die beiden Lösungen mit Hilfe eines Stromschlüssels miteinander verbinden. Ist dieser Versuchsaufbau fertig gestellt, kann man am Messgerät eine bestimmte Spannung U ablesen. Sie stellt ein relatives Maß für den unterschiedlichen Elektronendruck bzw. -sog an den beiden Polen dar. Dabei nennt man den Pol mit Elektronenüberschuß den Minus-Pol, den Elektronenmangel-Pol Plus-Pol. Die Elektronen wandern dann spontan vom Minus- zum Plus-Pol. Eine andere Kombination von Halbzellen liefert wiederum eine andere Spannung. Je höher die Spannung, desto größer darf der Unterschied in den „Elektronenkonzentrationen“ (Potenzialen) geschätzt werden.



Jetzt haben wir das, was man eine Batterie (Ausdruck aus dem Militärischen) nennt, vor uns, zumindest das Prinzip einer solchen. Eine derartige Konstellation eignet sich natürlich noch nicht für den Betrieb einer Taschenlampe. Hierzu müssen technische und wirtschaftliche Probleme gelöst werden. Aber wie es gehen soll, ist ab jetzt klar. Es müssen Metalle mit hohem Lösungsdruck (starke Reduktionsmittel) mit Salzlösungen solcher Metalle kombiniert werden, die sich durch einen hohen Abscheidungsdruck auszeichnen. Je größer die Unterschiede zwischen den beiden sind, desto höher muss die erwartbare Spannung ausfallen.

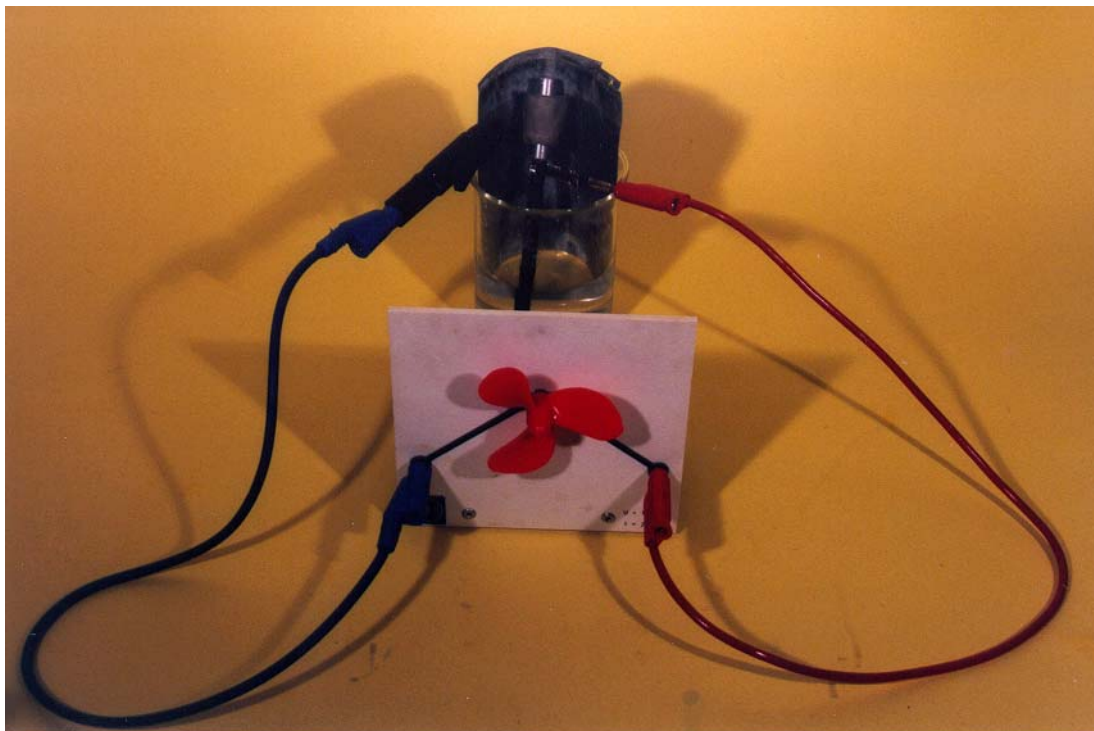
Im Fall einer Kombination von Zink in Zinksulfat-Lösung und Kupfer in einer Kupfersulfat-Lösung ergibt sich eine Spannung von $U=1.1 \text{ V}$, wenn man jeweils Lösungen mit einer Konzentration von $c = 1 \text{ mol/l}$ verwendet.



Nachdem man bei der oben geschilderten Vorgehensweise (V3) ausschließlich relative Werte erhält und man deshalb die jeweilige Halbzelle immer nur im Vergleich mit einer oder mehreren anderen typisieren kann, hat man sich auf ein standardisiertes System geeinigt. Dieses ist die sogenannte Wasserstoff-Normal-Elektrode. In eine Salzsäure-Lösung mit $c = 1 \text{ mol/l}$ steckt eine frisch-platinierte Platin-Elektrode. Sie fungiert gegenüber den Oxonium-Ionen als Schwamm für H_2 -Moleküle.

Dieses $\text{H}_2/2 \text{H}_3\text{O}^+$ -System gilt als Bezugssystem mit der definierten „Spannung“ $U = 0.00 \text{ V}$. Nun kann man jede beliebige Halbzelle mit der Bezugselektrode kombinieren und die Spannung messen. Die sich so ergebenden „Normalpotenziale“ ε werden in der sogenannten Spannungsreihe angeordnet. Alle Halbzellen, die sich gegenüber der Wasserstoffelektrode als Minus-Pol erweisen, unedler sind, erhalten ein negatives Potenzial und stehen in der Reihe oberhalb vom Wasserstoff, alle anderen bekommen als edlere Elemente ein positives Vorzeichen und stehen unterhalb des Wasserstoffs.

Für unseren Fall gilt, dass Cu/Cu^{2+} einen ε -Wert von $+ 0.34 \text{ V}$ besitzt und Zn/Zn^{2+} einen solchen von -0.76 V . Anhand der folgenden Faustregel „edel - unedel“ kann die Gesamtspannung der „Batterie“ leicht berechnet werden und ein experimenteller Befund bequem überprüft bzw. vorhergesagt werden: $+0.34\text{V} - (-0.76\text{V}) = 1.1\text{V}$. Die Kupfer/Zink-Kombination geht auf die Findigkeit von J. F. Daniell (1836) zurück. Nach ihm ist diese Halbzellenkombination als Daniell-Element benannt. Allgemein werden diese Versuchsanordnungen als galvanische Elemente bezeichnet. L. Galvani (1737-1798) hat sie ab 1780 als solche erstmals einer systematischen Betrachtung unterzogen. Mittlerweile hat man sich unter den galvanischen Elementen neben dem Daniell-Element unterschiedliche andere herausgesucht, die sich hinsichtlich der gelieferten Spannung, der Kosten für die benötigten Rohstoffe und der wirtschaftlichen Produktionsmöglichkeiten nicht unerheblich voneinander unterscheiden. So wäre eine Kombination als einer Magnesium- ($\varepsilon = - 2.36 \text{ V}$) und Gold-Halbzelle ($\varepsilon = + 1.5 \text{ V}$) mit einer lieferbaren Spannung von $U = 3.86 \text{ V}$ äußerst effizient, jedoch keinesfalls wirtschaftlich nutzbar. Von einer sinnvollen Kompromissfindung getragen, hat man im Jahre 1852 ein „Trockenelement“ entwickelt, welches Zink sowie Kohlenstoff (Grafit) und Braunstein enthält.



Man kann im Experiment wiederum sehr kleinschrittig zeigen, wie sich das Entstehen der Kohlenstoff-Batterie aus dem Daniell-Element, fast in Form einer „versuchstechnischen Metamorphose“ nachvollziehen lässt.

Dieses „Leclanché-Element“ ist preiswert und liefert sehr konstant die brauchbare Energie von 1.5 V. Hinter diesem Element verbirgt sich die bekannte Taschenlampenbatterie. Sie ist bekanntlich nicht wiederaufladbar, was zur Suche nach Optimierungen geführt hat, welche in ihren Ergebnissen die unendliche Vielzahl von portablen Stromquellen verursacht hat, aus der wir heute die für jeden Zweck geeignete aussuchen können (Vgl. Chiu 33(1999)5 und 6.)

Fassen wir zusammen: Die dynamische Betrachtung von elektrochemischen Vorgängen führt vor dem Hintergrund der Kenntnisse vom Atombau über die kontrollierte Kombination von Halbzellen zu vorhersagbaren REDOX-Reaktionen, deren Freiwilligkeit es erlaubt, ohne besonderen Aufwand chemische Energie in vielfältig nutzbare elektrische Energie zu überführen.

Hier: Abb. einer aufgeschnittenen Taschenlampenbatterie.



Im Handel befindliche „Spaßbatterien“ mit Zitrusfrüchten, Gewürzgurken u.a. (vgl. „Capri-Batterie“ von J. Beuys von 1985) in Kombination mit Digitaluhren und andern dekorativen Verbrauchern können an dieser Stelle gewinnbringend in den Unterricht eingebunden werden. Die Fragen nach den Elektrolyten können über biologische Kenntnisse zur Pflanzenzelle sehr gut selbsttätig vom Schüler erarbeitet werden. Hier funktioniert dann die deduktive Methode sehr anschaulich und nachvollziehbar.

Diese galvanischen Elemente bilden in ihrer Gesamtheit den Gegensatz zu allen erzwungenen elektrochemischen Vorgängen, wie sie sich vornehmlich in der Elektrolyse zeigen. Grob gesagt, ist es hilfreich, alle freiwilligen elektrochemischen Prozesse zur „Galvanik“ zusammen zu fassen und sie allen erzwungenen elektrochemischen Prozessen, der „Elektrolytik“ gegenüber zu stellen.

Dass galvanische Vorgänge auch Schaden anrichten können, soll an dem folgenden Beispiel verdeutlicht werden. Hier geht es um den „Elektronenraub im Verborgenen“.

Im Verlaufe eines Gespräches zwischen Hausbesitzer, der von Beruf Chemiker war und Spengler kam man auch auf die Fixierung der Kupferdachrinne zu sprechen. Dabei löste der Satz „Nehmen Sie ja keinen Eisennagel, denn Eisen frisst Kupfer auf!“ den Widerspruch des Chemikers aus. Der Zusatz „Nach ein bis zwei Jahren fällt Ihnen der Eisennagel durchs Kupferblech!“ zwang zum Argumentieren. Dabei hilft ein Blick in die Spannungsreihe. Mit dem Wissen um die Prinzipien der

Entstehung sauerstoffhaltiger Säuren aus dem Anhydrid und Wasser kann logisch gefolgert werden. Der allorts niedergehende saure Regen greift das Eisen an, so dass es sich in Spuren auflöst. Das wird zunächst forciert, da die Elektronen aus dem Eisen über das benachbarte Kupfer abgeführt werden können und die Säurekorrosion besonders effizient ablaufen kann. Dabei entstehen vornehmlich Eisen(II)-Kationen ($\varepsilon = -0.44 \text{ V}$), die aufgrund der Wirkungen des Luftsauerstoffes zu Eisen(III)-Kationen oxidiert werden. Das hat jedoch fatale Folgen. Eisen(III)-Ionen sind edler als Kupferatome ($\varepsilon = +0.77 \text{ V}$). Das bedeutet, dass Kupferatome oxidiert werden ($\varepsilon = +0.34 \text{ V}$) und die Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen zurück reduziert. Das Kupfer löst sich um den Eisennagel herum auf und der Nagel fällt irgendwann aber sicher aus dem Blech. Die praktische Lösung heißt demnach: Kupfer mit Kupfernägeln befestigen!

