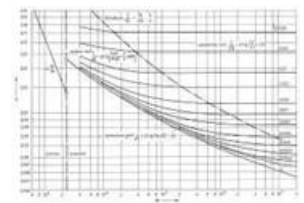
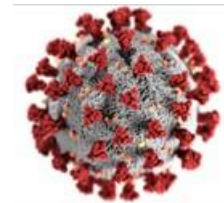
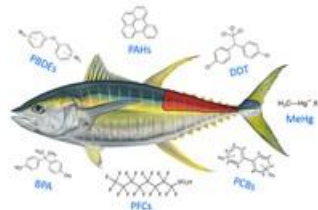
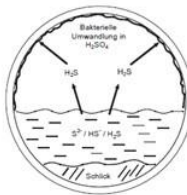
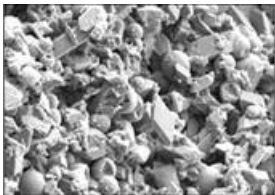


Bachelor Infrastruktur

Vorlesung und Übung: Naturwissenschaftliche Grundlagen 2.4 chemische Reaktionen (Redoxreaktionen und Korrosion)

Prof. Dr. Welker, Frankfurt University of Applied Sciences



Naturwissenschaftliche Grundlagen

Chemie

Nr. 2.4 chemische Reaktionen

- **Redoxreaktionen**
 - Grundlagen
 - Elektrochemie
 - Korrosion

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Grundlage für alle **energieliefernden** und **energiespeichernden Prozesse**.

Oxidation und **Reduktion** finden gleichzeitig in einer **Redoxreaktion** statt.



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Historische Erklärungsweise über den Sauerstoff:

Oxidation: Verbrennungsvorgang unter **Annahme (Akzeptor)** von **Sauerstoff O₂**

- Stahlwolle Eisen (Fe) und O₂ → Fe-Oxid (Rost)
- Kohlenstoff (C) und O₂ → CO₂
- Schwefel (S) und O₂ → SO₂
- Enzymatische Oxidation (Apfelmus: Reaktion mit O₂ zu braunem Melanin); Vitamin C als Antioxidationsmittel (Zitrone)
- Atmung (biologische Oxidation)
- Fällung Eisen bei Enteisung Trinkwasser mit Belüftung O₂

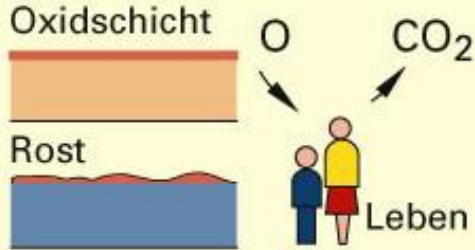
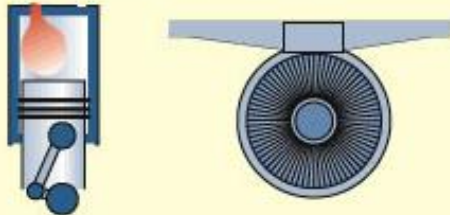
Reduktion: Abgabe (Donator) von Sauerstoff O₂ Metallgewinnung aus Oxiden

- $2 \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{Ag}$ (Erhitzen)
- $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ (Einleitung von Wasserstoff)

Chemische Grundlagen

Oxidation

Tabelle 1: Oxidationsvorgänge

zeitlicher Ablauf	Beobachtung	Beispiele
langsame Oxidation	Farbänderung, nur geringe Erwärmung	
schnelle Oxidation = Verbrennung	starke Erwärmung, Flamme	
schlagartige Oxidation = Verpuffung oder Explosion	schlagartige Ausdehnung der Verbrennungsgase mit Knall	

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

historisch:
vereinfacht

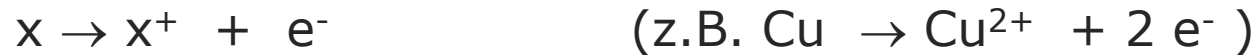
modern:
erweitert

Oxidation	Reduktion
Aufnahme von Sauerstoff	Abgabe von Sauerstoff
Abgabe von Elektronen	Aufnahme von Elektronen
Erhöhung der Oxidationsstufe	Verringerung der Oxidationsstufe

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

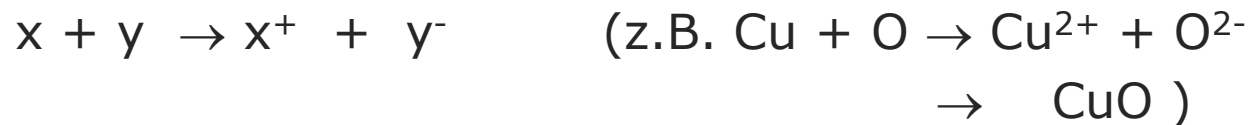
- **Oxidation = Elektronenabgabe**



- **Reduktion = Elektronenaufnahme**



Redoxreaktion = Elektronenübertragungsreaktion, Zahl der transportierten Elektronen aus Oxidation/Reduktion muss übereinstimmen (hier $n=2$)



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

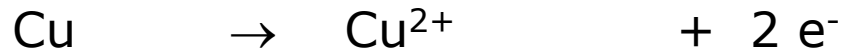
Oxidationsmittel :

Stoffe, die **Elektronen** aufnehmen können (**Akzeptoren**).
Sie werden dabei selber reduziert. Ladung wird **negativ**.

Reduktionsmittel :

Stoffe, die **Elektronen** abgeben können (**Donatoren**) und dabei selber oxidiert werden. Ladung wird **positiv**.

Reduktionsmittel = Oxidationsmittel + Elektronen



Elektronen können nur abgegeben werden, wenn gleichzeitig ein anderer Stoff die gleiche Menge an Elektronen aufnimmt (ansonsten keine Reaktion)

Oxidations- und Reduktionsmittel sind eine Einheit:

REDOX-PAAR, z.B. $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

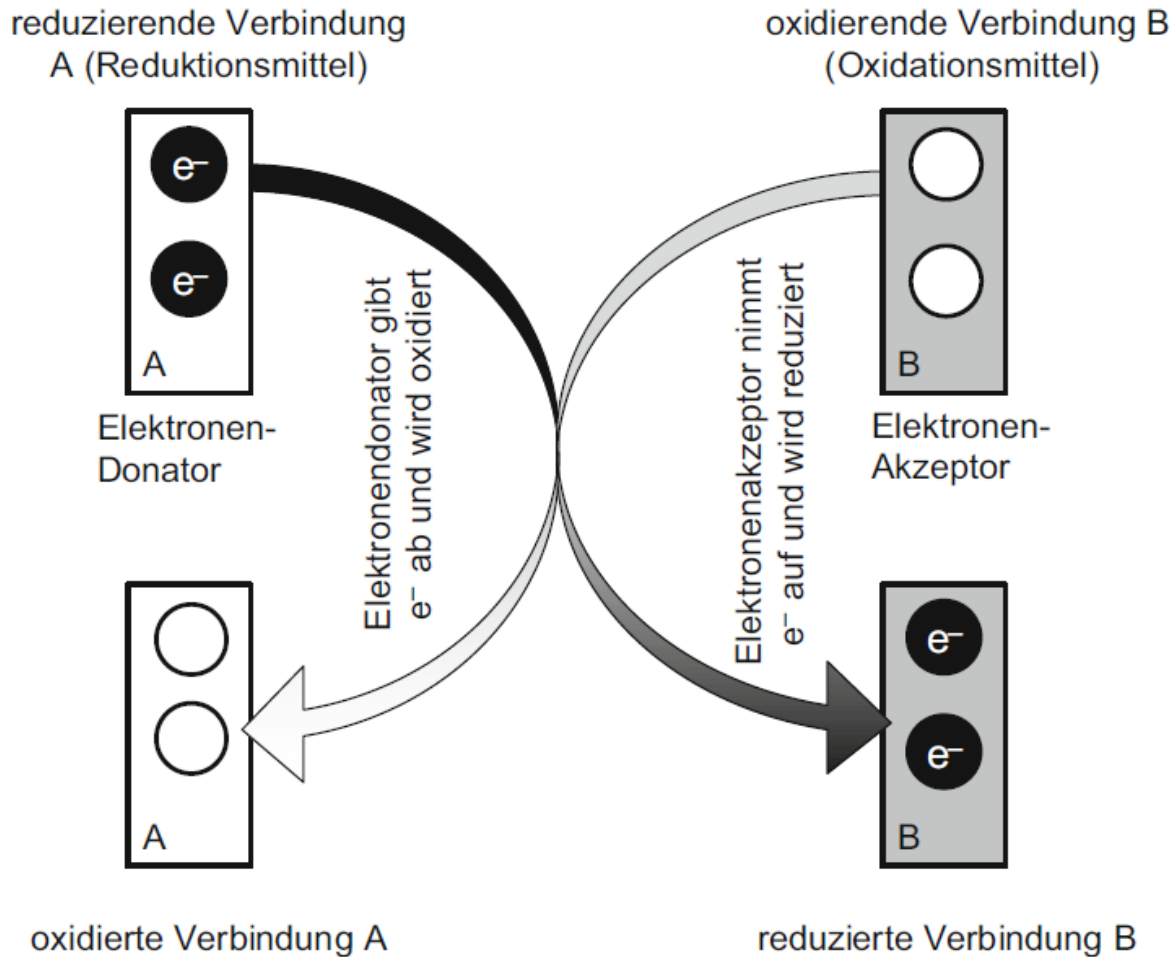
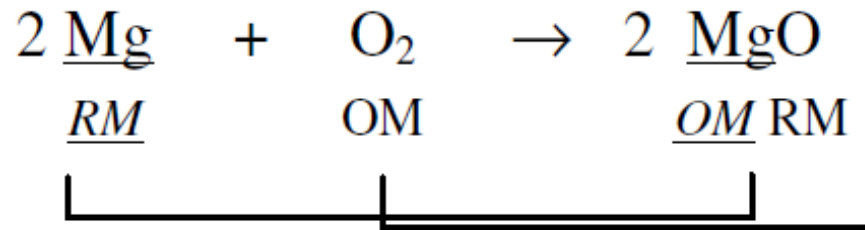


Abb. 11.1 Zusammenhänge zwischen Reduktion und Oxidation

Chemische Grundlagen

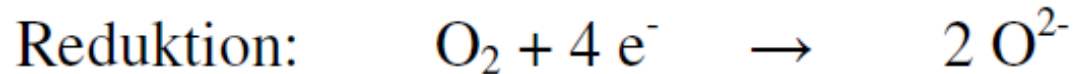
Redoxreaktionen

Reaktion von Redoxpaaren: Verbrennung Magnesium



Redoxpaar 1

Redoxpaar 2



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Oxidationszahl OZ

Kalkulation von Redoxreaktionen. Römische Zahlen

Oxidation: OZ wird größer

Reduktion: OZ wird kleiner

Regeln zur Festlegung OZ

Regel 1

Bei einfachen Ionen (d.h. auch bei einfachen Salzen) entsprechen die Oxidationszahlen den Ladungszahlen der Anionen und der Kationen.

Na^+ : Oxidationszahl = +I

Cl^- : Oxidationszahl = -I

Fe^{2+} : Oxidationszahl = +II

O^{2-} : Oxidationszahl = -II

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Regel 2

Bei Elementen ist die Oxidationszahl gleich Null.

Na: Oxidationszahl = 0

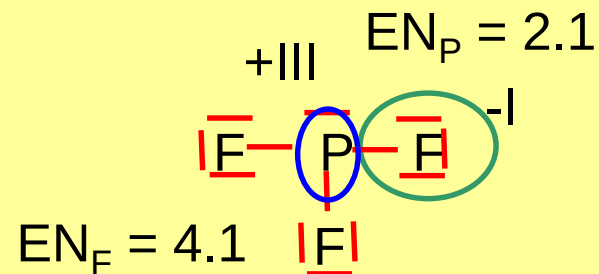
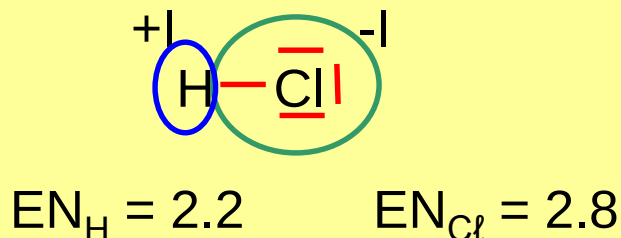
Cl₂: Oxidationszahl = 0

Fe: Oxidationszahl = 0

O₂: Oxidationszahl = 0

Regel 3

Bei polarisierten Elektronenpaarbindungen schlägt man zur Bestimmung der Oxidationszahl alle bindenden Elektronen zum elektro-negativeren Atom. Aus der Differenz zur Anzahl Valenzelektronen kann die Oxidationszahl bestimmt werden.



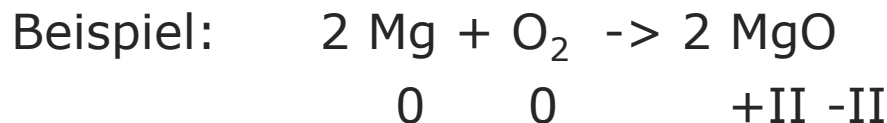
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

- Metallionen: stets positive OZ
- Wasserstoff: i.d.R. +I
- Sauerstoff: i.d.R. -II
- neutrale Moleküle: $\sum \text{OZ} = 0$
- mehratomige Ionen: $\sum \text{OZ} = \text{Ionengesamtladung}$

Angabe durch römische Ziffern

hilfreich bei der Bewertung von Redox-Reaktionen



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

	Oxidationszahl	Beispiele
Element	0	S, C, Na, Cu
H	+1	H ₂ O (H = +I)
O	-2	H ₂ O (O = -II)
F	-1	HF (F = -I)
Molekül	0	H ₂ O = 0
Ion	Ladung	Fe ³⁺ = +III Cl ⁻ = -I

Chemische Grundlagen

Exkurs Brennbarkeit



Verbrennung = Reaktion mit O_2

OZ von O ändert von 0 auf $-II$ (wird reduziert)

OZ von restlichen Elementen erhöhen sich (werden oxidiert)

⇒ Ein Stoff ist brennbar, wenn sich die OZ seiner Elemente noch nicht in ihrer höchsten Oxidationsstufe befinden.

- C-haltige Verbindungen bilden u.a. CO_2 (C bei Verbrennung nur bis $+IV$)
- H-haltige Verbindungen bilden u.a. H_2O
- N-haltige Verbindungen bilden u.a. NO_2 (N bei Verbrennung nur bis $+IV$)

Chemische Grundlagen

Exkurs Brennbarkeit



Beispiele: Welche der folgenden Stoffe sind brennbar?

Kohlendioxid CO_2 , Kohlenmonoxid CO

- CO_2 (C+IV $\rightarrow$ kann nicht weiter erhöht werden) $\Rightarrow$ nicht brennbar
- CO (C+II $\rightarrow$ kann auf +IV erhöht werden) $\Rightarrow$ brennbar
- CO energetisch nutzbar bei der Vergasung (z.B. Müllverbrennung)

Chemische Grundlagen

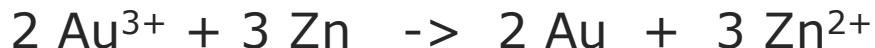
Redoxreaktionen

Metalle haben eine unterschiedlich ausgeprägte Neigung Elektronen abzugeben, also in den Ionenzustand überzugehen.

Am stärksten bei **unedleren Metallen**:

Sind Ionen edlerer Metalle vorhanden, geben die unedleren Metalle an die edleren Metalle Elektronen ab (siehe Korrosion).

Das Bestreben des Metalls durch Bildung von Kationen in Lösung zu gehen, nennt man **Ionisierungsbestreben**.



Experimentell:
elektrochemische Spannungsreihe

K	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Hg	Au
geben leicht Elektronen ab				nehmen leicht Elektronen auf							
K ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺ Fe ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Au ³⁺

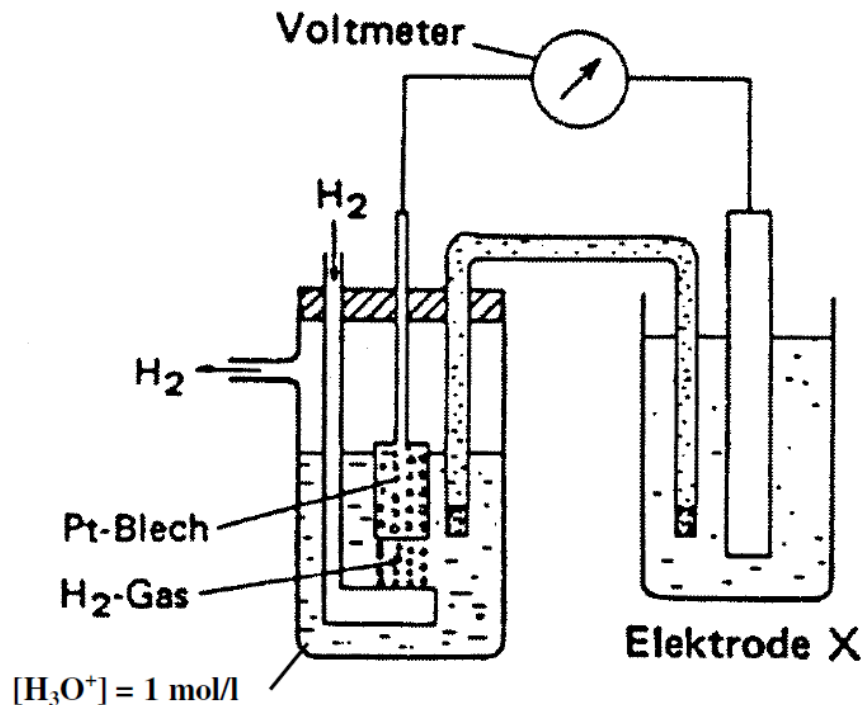
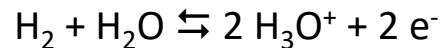
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

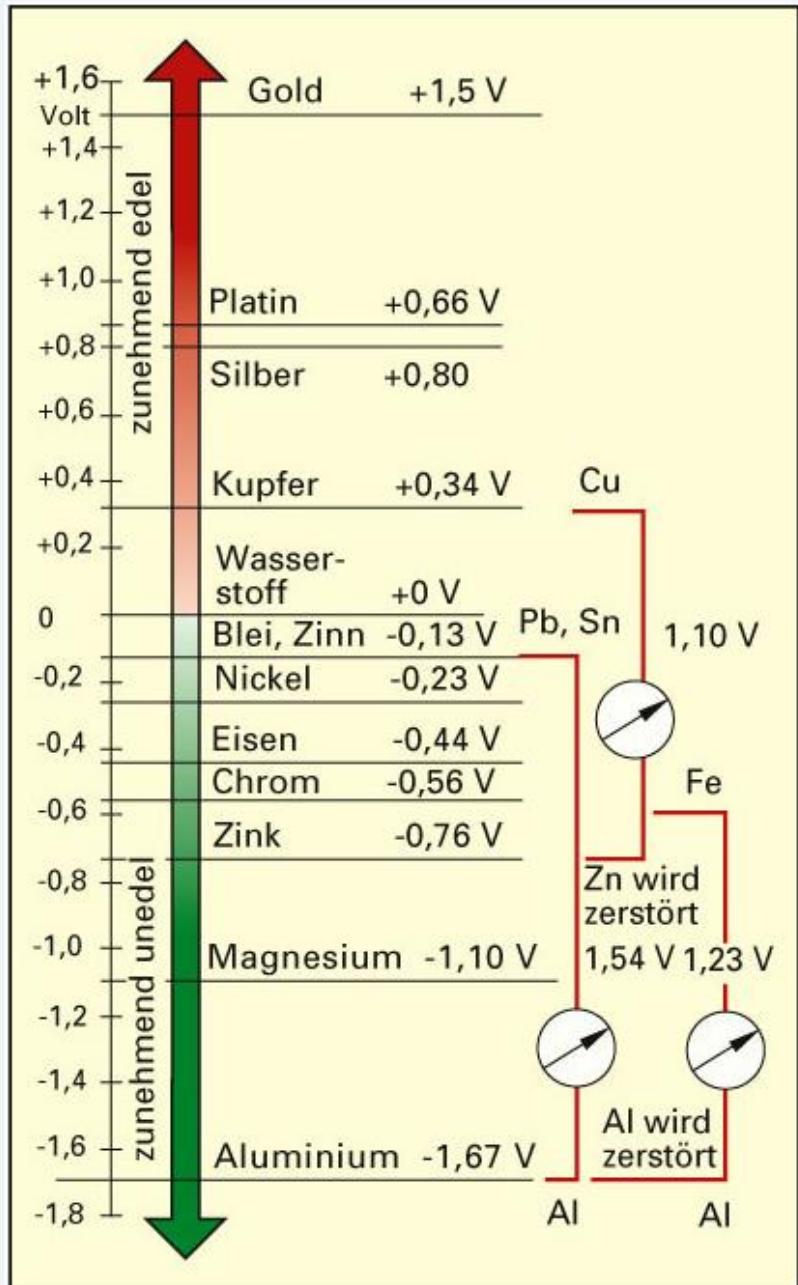
Redoxpotenzial (V):

Messung Spannung an **Edelmetall-Elektrode X** gegen die **Normalwasserstoffelektrode** ($[H_2/2 H_3O^+] = 0 \text{ mV}$) bei 25°C, 1bar

Standard-Wasserstoff-Halbzelle



Chemische Grundlagen



Unedle Metalle können die über ihm stehenden Metalle aus ihren Salzlösungen ausfällen und dafür selbst in Lösung gehen.

Die Fähigkeit Elektronen aufzunehmen nimmt bei den Ionen von unten nach oben zu.

Nicht aufgeführt:

Fluor (F): $F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$ (+ 2,87 V)

Lithium (Li): $Li \rightarrow Li^+ + 1e^-$ (- 3,04 V)

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Die Größe der **gemessenen Spannung** ist abhängig von

- der **Art der eingesetzten Metalle** und
- der **Konzentration der Lösung (Nernst Gleichung)**.

Umgekehrt kann durch die **gemessene Spannung** die **Konzentration einer Lösung** bestimmt werden
(z.B. Prinzip pH-Messung)

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Redoxpotenziale (V):

F: Stärkstes Oxidationsmittel

Li: Stärkstes Reduktionsmittel

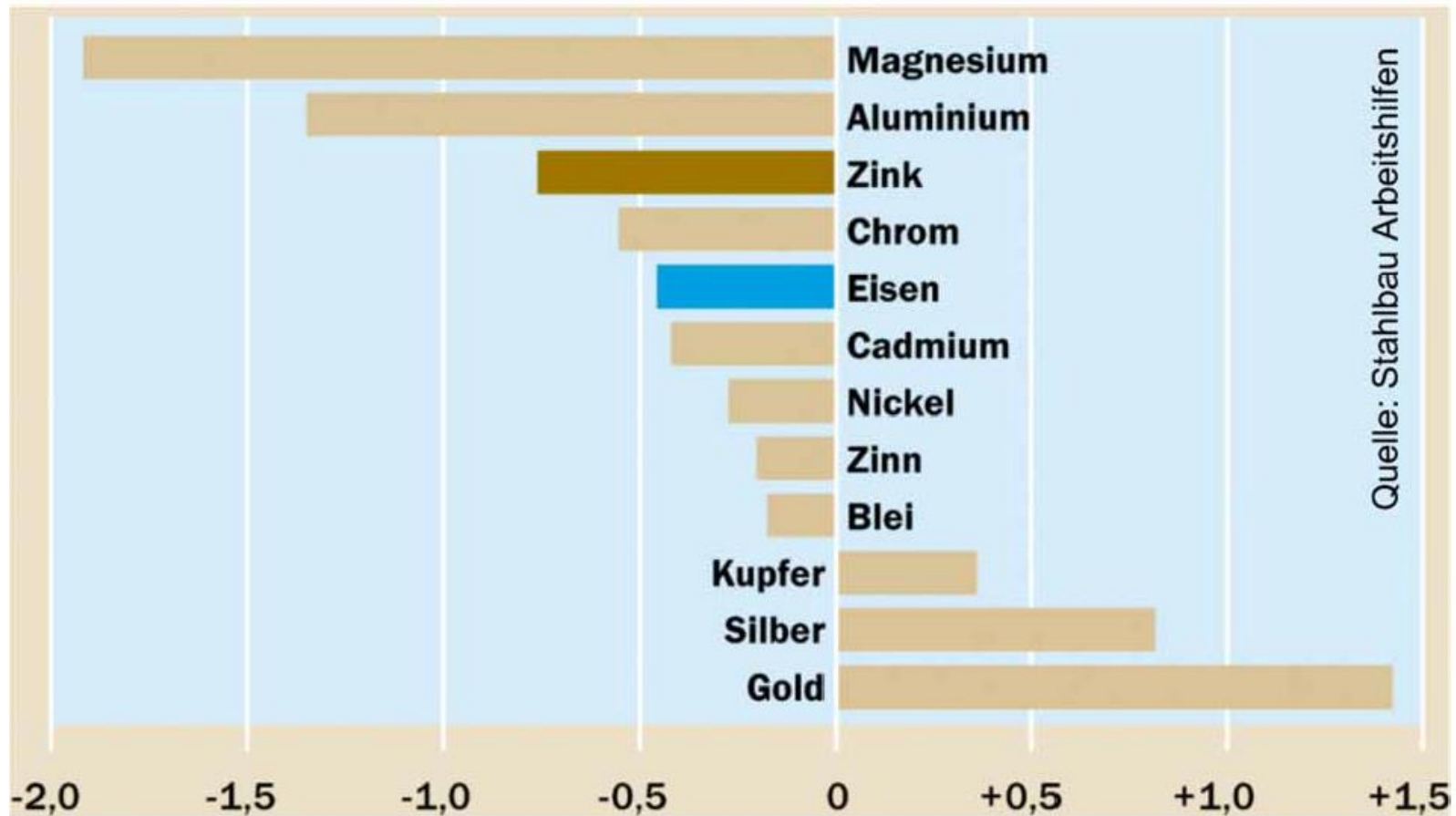
								18/VIII
								He
	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
2	Li -3,05	Be -1,85	B	C	N	O +1,23	F +2,87	Ne
3	Na -2,71	Mg -2,36	Al -1,66	Si	P	S -0,48	Cl +1,36	Ar
4	K -2,93	Ca -2,87	Ga -0,49	Ge	As	Se -0,67	Br +1,09	Kr
5	Rb -2,93	Sr -2,89	In -0,34	Sn -0,14	Sb	Te -0,84	I +0,54	Xe
6	Cs -2,92	Ba -2,91	Tl -0,34	Pb -0,13	Bi +0,20	Po	At	Rn
7	Fr	Ra -2,92						

© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Chemie - einfach alles
ISBN: 3-527-31579-9 Abb-12-08

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Einflüsse auf die Korrosion (Potentialunterschiede bei Kontaktkorrosion)

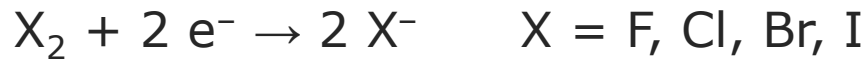


Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Gängige Oxidationsmittel

Halogene (insbesondere Fluor)



Reaktion mit **Wasser**



Sauerstoff: O_2 und **Ozon:** O_3

Kaliumpermanganat: $KMnO_4$

Kaliumdichromat: $K_2Cr_2O_7$

Kaliumdichromat (gelb) oxidiert Alkohol und wird dabei selbst reduziert zum Chromat (grün)



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

gängige Reduktionsmittel

Lithium:



Natrium



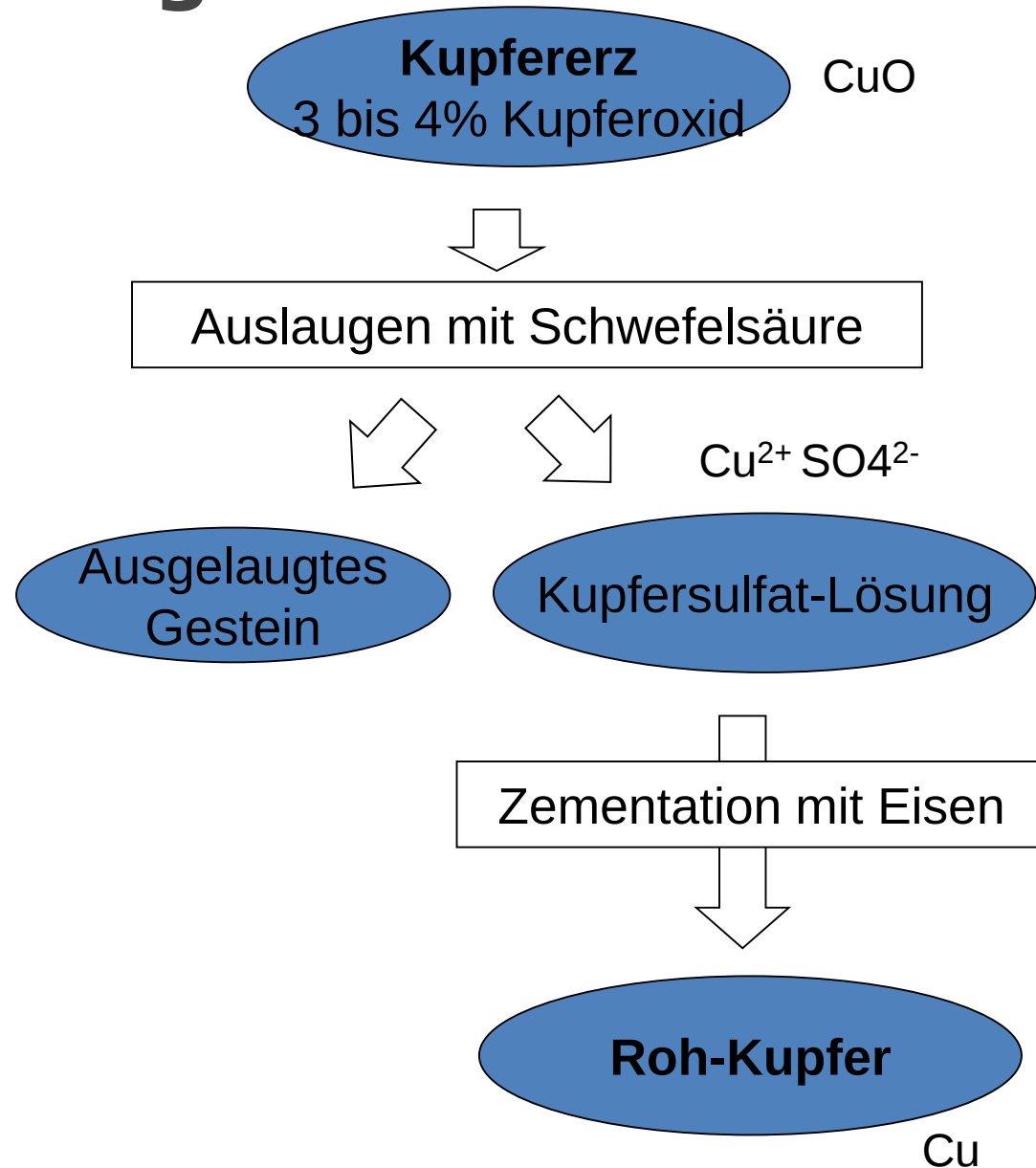
viele weitere **Metalle** (z.B. Zink):



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

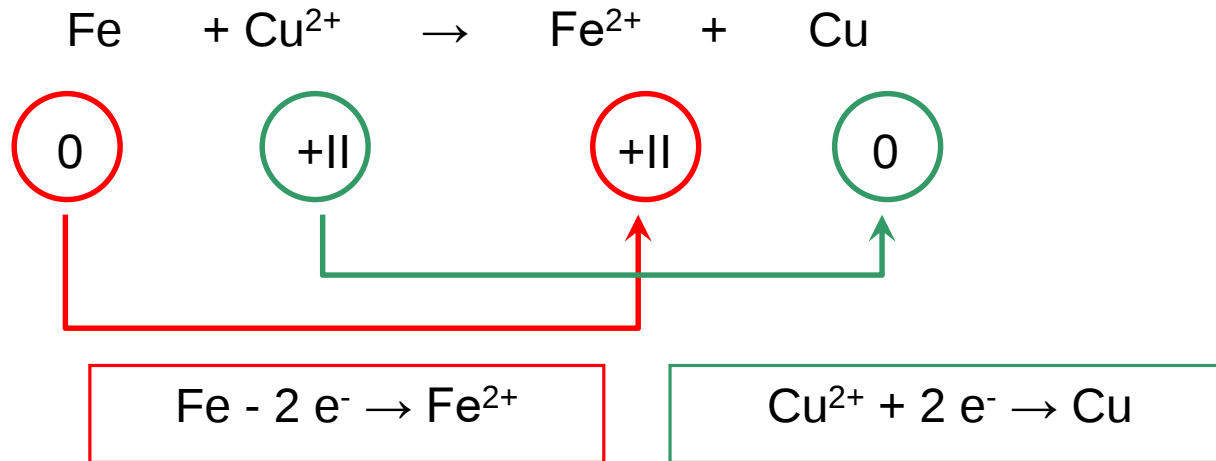
Anwendung: Herstellung Rohkupfer



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Anwendung: Herstellung Rohkupfer



Chemische Grundlagen

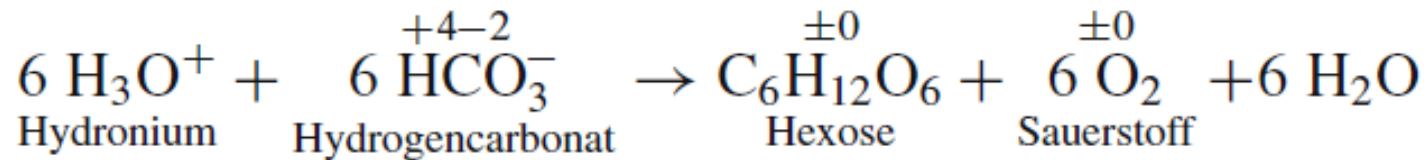
Redoxreaktionen

Anwendung: belebte Natur

Photosynthese: Verbrauch CO_2 (Kohlensäure) und $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{pH}$ in Gewässer tagsüber basischer.

OZ von Sauerstoff und Kohlenstoff:

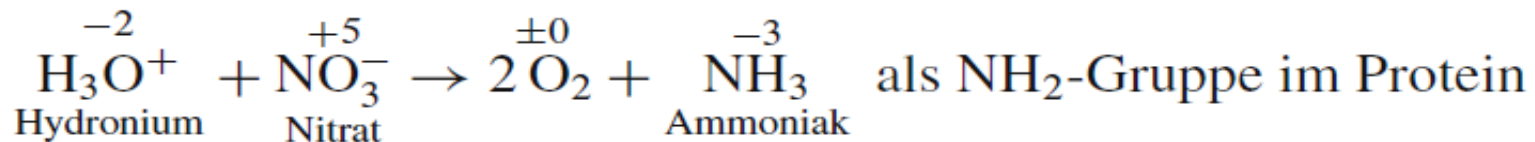
O: von -2 zu 0 $\rightarrow$ Oxidation; C: von +4 zu 0 $\rightarrow$ Reduktion



Mikrobielle Bildung von Ammoniak:

OZ von Sauerstoff und Stickstoff:

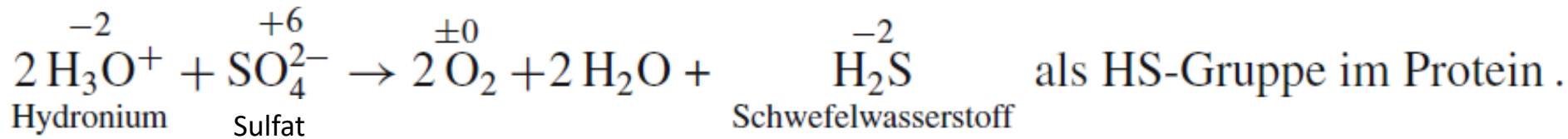
O: von -2 zu 0 $\rightarrow$ Oxidation; N: von +5 zu -3 $\rightarrow$ Reduktion



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

Assimilation Schwefel:



Oxidationsstufen von **Stickstoff** und **Schwefel** ändern sich zusammen mit derjenigen des **Sauerstoffs**.

Reaktion H_2S und NH_3 zu Proteinen stellen **Entgiftungsreaktionen** in Organismen dar → da H_2S und NH_3 akute **Zellgifte**

respiratorischer Stoffabbau: Rückreaktion Reaktionsgleichungen → Entstehung starke Säure (HNO_3 , H_2SO_4) → Versauerung Waldböden bei oxidativem Proteinabbau

Mensch: anfallender Stickstoff wird zu als Harnstoff (NH_2CONH_2) oder Harnsäure und damit nicht Salpetersäure (HNO_3) → Übersäuerung des Blutes vermindert (Acidose).

Chemische Grundlagen

Anwendung Redoxreaktionen

Historische Entwicklungen in der Elektrochemie

1791	Froschschenkelversuch von Galvani
1835	Galvanisches Element Daniell
1839	Brennstoffzelle von Grove
1859	Bleiakkumulator von Planté
1912	Nickel-Eisen-Akkumulator von Edison
1940	Quecksilberoxid-Zink-Batterie von Ruben-Mallory
ca. 2000	Lithiumionen-Polymer-Akkumulator

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

	Galvanisches Element	Elektrolyse
Ablauf der Reaktion	selbständig	erzwungen
Energieumwandlung	chemische Energie → elektrische Energie	elektrische Energie → chemische Energie
Produkte	energieärmer	energiereicher
Strom	liefert elektrischen Strom	verbraucht elektrischen Strom

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Halbzellen

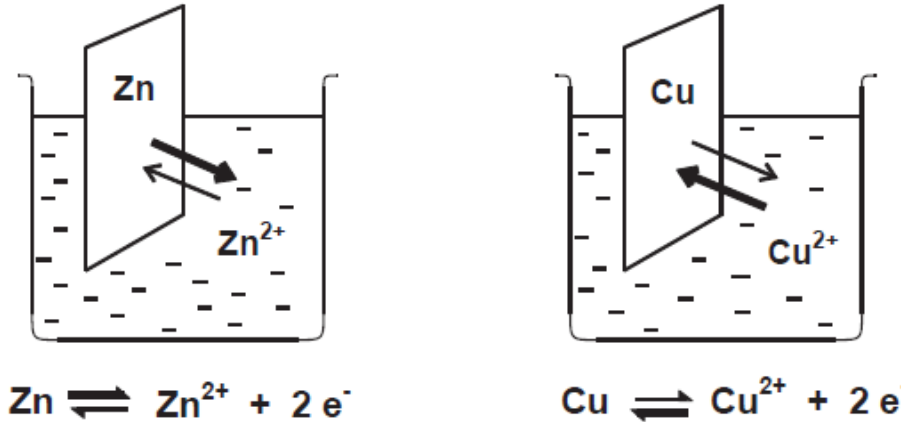


Abbildung 7.1 Zink- und Kupferhalbzelle mit den potentialbestimmenden Vorgängen

Halbzelle (auch: **Halbelement**, **Elektrode**):

Elementsubstanz/Lösung der Ionen dieser Elementsubstanz:
Gleichgewicht zwischen Element und Ionen in Lösung

Elektrisches Potential nicht messbar → Kombination zweier
Halbzellen → **Galvanisches Element**

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Galvanisches Element

galvanisches Element (Daniell Zelle): zwei leitend miteinander verbundene Halbzellen

Ladungsausgleich durch poröse durchlässige Trennwand (Diaphragma):
 Zn^{2+} wandert in Halbzelle II, SO_4^{2-} wandert in Halbzelle I

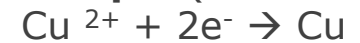
Minuspol (Anode)



Zn geht in Lösung

-0,76 V

Pluspol (Kathode)



Cu scheidet sich ab

0,34 V

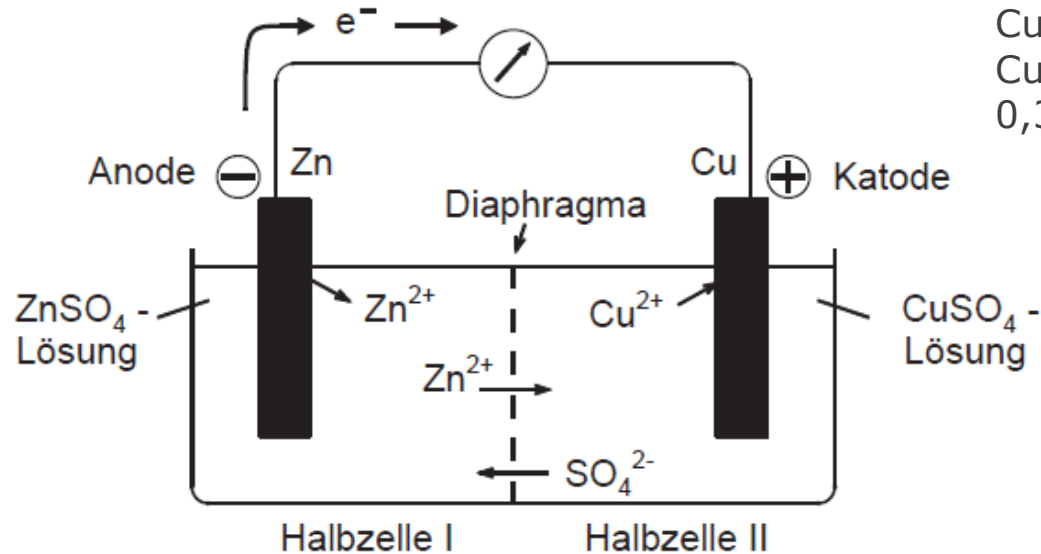


Abbildung 7.2 Daniell-Element (Schematischer Aufbau)

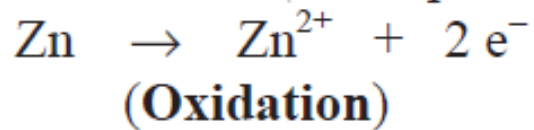
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Galvanisches Element

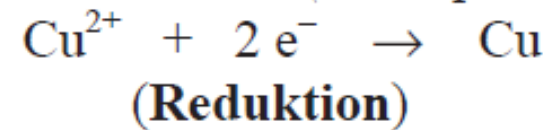
Verschiebung Elektronen → bewegte elektrische Ladung (Strom nutzbar)

- Trennung Vorgänge Oxidation und Reduktion
- Potentialdifferenz zwischen Elementen
- Ausgleich Ionenüber- und -unterschuss (Zn^{2+} und SO_4^{2-}) durch Membran (kann auch mit anderen Salzen erfolgen)

Halbzelle I (Redoxpaar I):



Halbzelle II (Redoxpaar II):



unedler:

e-Überschuss;
Anode/Minuspole

Gesamtreaktion (Zellenreaktion):



edler:

e-Unterschuss;
Kathode/Pluspol

Anwendung:

Kontaktkorrosion
Opferanode

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Galvanisches Element

Redoxpotenzial

(V):

Messung Spannung
an (**Edel**)metall-
Elektrode gegen
**Normalwasser-
stoffelektrode**

($[H_2/ 2H_3O^+] = 0$
mV) bei 25°C, 1bar

siehe s. 19

Red	$\rightleftharpoons$	Ox	+	$z e^-$	E^0 (in V)
Li	$\rightleftharpoons$	Li^+	+	e^-	-3,04
K	$\rightleftharpoons$	K^+	+	e^-	-2,92
Ca	$\rightleftharpoons$	Ca^{2+}	+	$2 e^-$	-2,87
Na	$\rightleftharpoons$	Na^+	+	e^-	-2,71
Mg	$\rightleftharpoons$	Mg^{2+}	+	$2 e^-$	-2,36
Al	$\rightleftharpoons$	Al^{3+}	+	$3 e^-$	-1,66
Zn	$\rightleftharpoons$	Zn^{2+}	+	$2 e^-$	-0,76
Cr	$\rightleftharpoons$	Cr^{3+}	+	$3 e^-$	-0,74
Fe	$\rightleftharpoons$	Fe^{2+}	+	$2 e^-$	-0,44
Sn	$\rightleftharpoons$	Sn^{2+}	+	$2 e^-$	-0,14
Pb	$\rightleftharpoons$	Pb^{2+}	+	$2 e^-$	-0,13
H_2	$\rightleftharpoons$	$2 H^+$	+	$2 e^-$	0
Cu	$\rightleftharpoons$	Cu^{2+}	+	$2 e^-$	+0,34
Ag	$\rightleftharpoons$	Ag^+	+	e^-	+0,80
Hg	$\rightleftharpoons$	Hg^{2+}	+	$2 e^-$	+0,85
Pd	$\rightleftharpoons$	Pd^{2+}	+	$2 e^-$	+0,91
Pt	$\rightleftharpoons$	Pt^{2+}	+	$2 e^-$	+1,19
Au	$\rightleftharpoons$	Au^{3+}	+	$3 e^-$	+1,50

- unedle Metalle
(lassen sich leicht oxidieren)
- Metalle sind starke Reduktionsmittel
(leichte Abgabe von Elektronen)
- negative E^0 -Werte
- chemisch aktiv
(löslich in verd. Säuren)



- edle Metalle
(lassen sich schwer oxidieren)
- Metallionen sind starke Oxidationsmittel
(schwere Abgabe von Elektronen)
- positive E^0 -Werte
- chemisch inaktiv
(unlöslich in verd. Säuren)

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Galvanisches Element

Anwendung Bauwesen: Kombination Cu (Kupferdach, Firstblech aus Cu) **und Zn** (Zinkdachrinne)

Regenwasser mit höherem Standardpotential (Cu) sollte **nicht** zum Metall mit dem niedrigeren Standardpotential (Zn) abfließen!

Cu-Ionen (Oxidationsmittel) sind in der Lage, Zink bzw. verzinkte Stahlteile, aber auch Aluminium (beides Reduktionsmittel!) korrosiv anzugreifen und allmählich aufzulösen.



Chemische Grundlagen

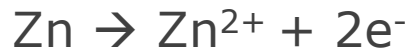
Redoxreaktionen/ Galvanische Elemente

1) Primärelemente (Batterien, nicht aufladbar)

- Leclanche-Element (a)

(Zink, Manganoxid (Braunstein))

Anodenvorgang:



Kathodenvorgang:



- Zink/Quecksilberoxid-Knopfzellen (b)

Anodenvorgang:



Kathodenvorgang:

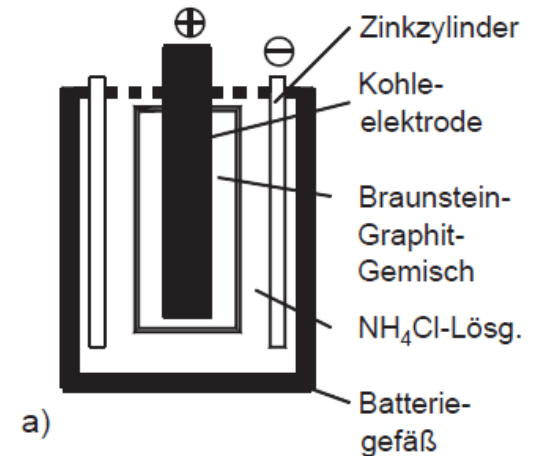
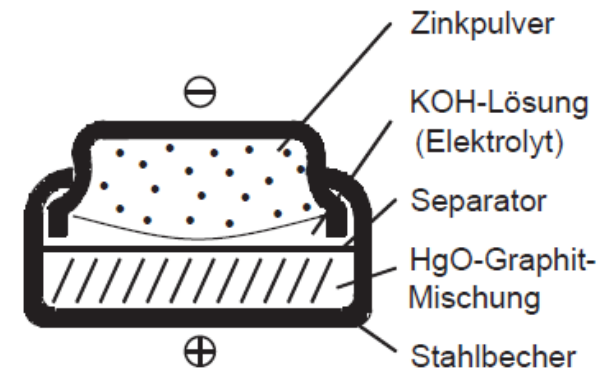


Abbildung 7.5 a) Leclanché-Element,



b)

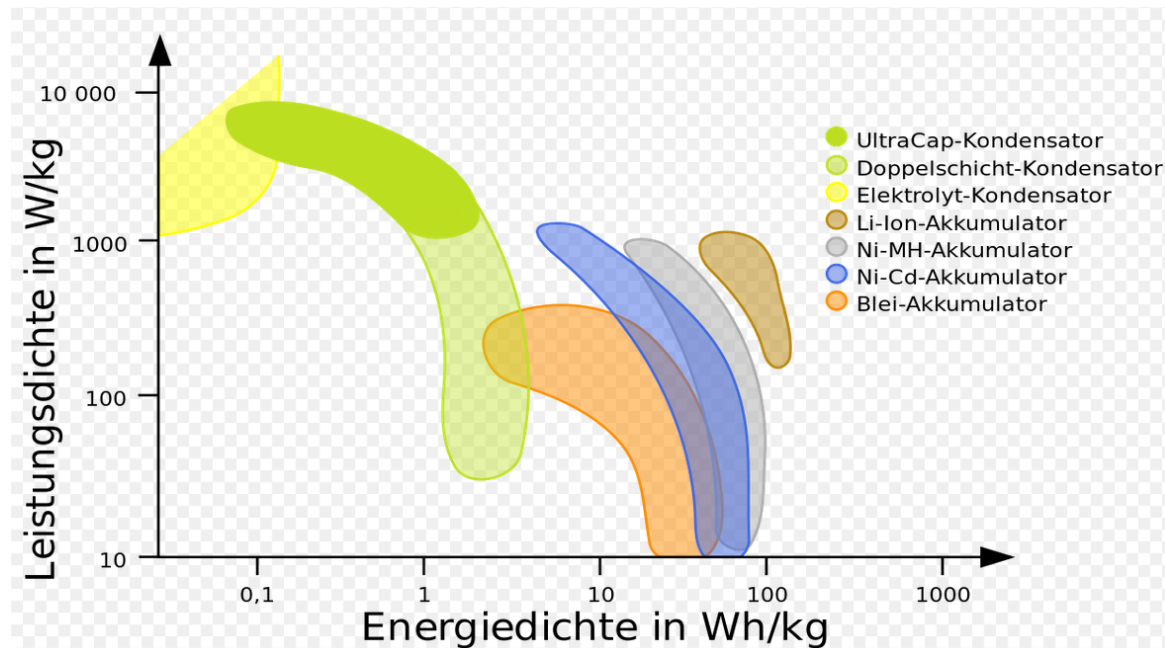
b) Quecksilberoxid-Batterie.

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Galvanische Elemente

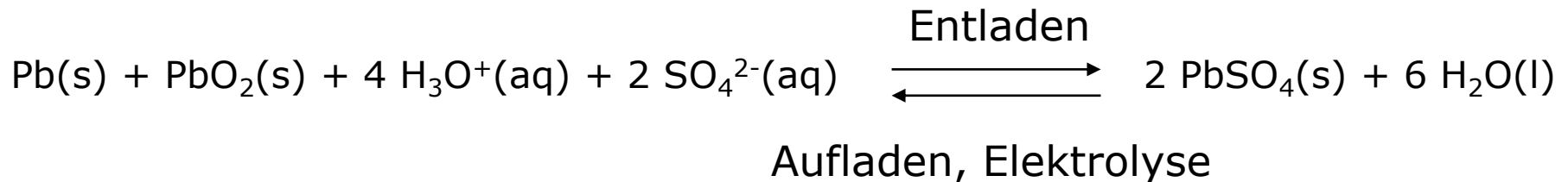
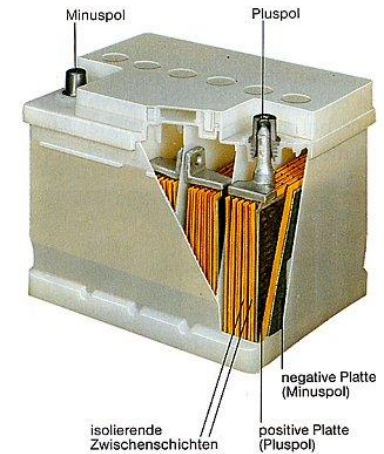
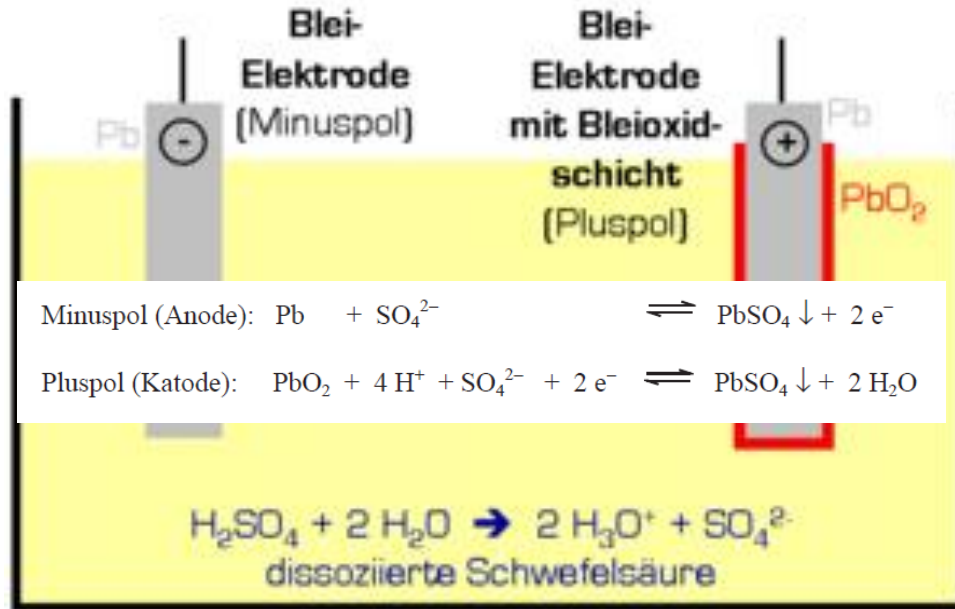
2) Sekundärelemente (Akkumulatoren, aufladbar)

- **Blei-Akkumulator** (Autobatterie)
- **Ni/Cd-Akkumulatoren** (Kleingeräte)
- **Li-Polymer-Akkumulatoren**



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Blei-Akkumulator



Autobatterie: beim Entladen wird **Schwefelsäure** verbraucht und **Wasser** gebildet → Dichte nimmt ab → Elektrolyt verändert sich

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/Nickel-Cadmium-Akkumulator

- Häufig verwendete **Akkumulatoren für Kleingeräte**
- **Energiedichte** höher als bei Blei und Elektrolyt unbeeinflusst

Minus-Pol (Oxidation): $\text{Cd (s)} + 2 \text{OH}^{\text{-}}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 \text{(s)} + 2 \text{e}^{\text{-}}$ (Alternative: Fe)

Plus-Pol (Reduktion): $2 \text{NiO(OH) (s)} + 2 \text{H}_2\text{O (l)} + 2 \text{e}^{\text{-}} \rightarrow 2 \text{Ni(OH)}_2 \text{(s)} + 2 \text{OH}^{\text{-}}(\text{aq})$

Zellreaktion: $\text{Cd (s)} + 2 \text{NiO(OH) (s)} + 2 \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow 2 \text{Ni(OH)}_2 \text{(s)} + \text{Cd(OH)}_2 \text{(s)}$



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/Nickel-Cadmium-Akkumulator

- **Nennspannung (Ni-Cd): nur 1,2 V**, reicht aber für viele Anwendungen aus
- Nach ca. 3 Monaten **Entladung** auf 20% (starke Selbstentladung)
- **Memory-Effekt:** Anscheinend volle Ladung → Gerät funktioniert trotzdem nicht lange; Grund: häufige Überladung und mangelnde Entladung → Bildung von $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$ -Schicht
- wegen **toxikologischen Gründen bei der Entsorgung** Anwendung eingeschränkt nach BattG (2009)
- bei sicherheitskritischen Anwendungen (tiefe Temperaturen Not- oder Alarmsysteme, Notbeleuchtung und medizinische Ausrüstung) weiterhin erlaubt

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Li-Polymer-Akkumulator

Handys, Notebooks, Smartphones, Elektrofahrzeuge, Notstromaggregate...

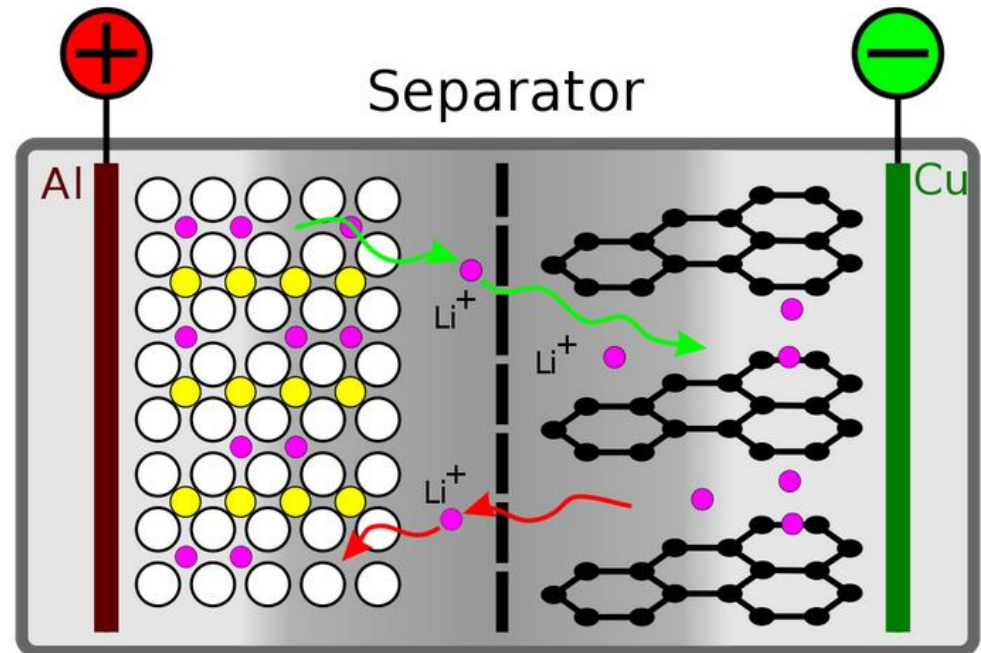
Minuspol: Graphit mit eingelagerten Lithiumionen (LiC_n , $n < 6$) auf Cu-Folie

Pluspol: Li-Metalloxide wie Li Mn(III)O_2 oder Li Co(III)O_2 auf Al-Folie

Elektrolyt: organische Lösungsmittel, z.B. Propylencarbonat

Separator:

Polyethylenterephthalat, fest und durchlässig für die Li-Ionen, deutlich höhere Sicherheit



Legende

● Kohlenstoff (Graphit)

● Metall (Cobalt)

● Lithium

○ Sauerstoff

■ nicht-wässrige
Elektrolytlösung

→ Ladevorgang

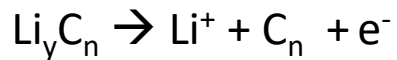
← Entladevorgang

Chemische Grundlagen

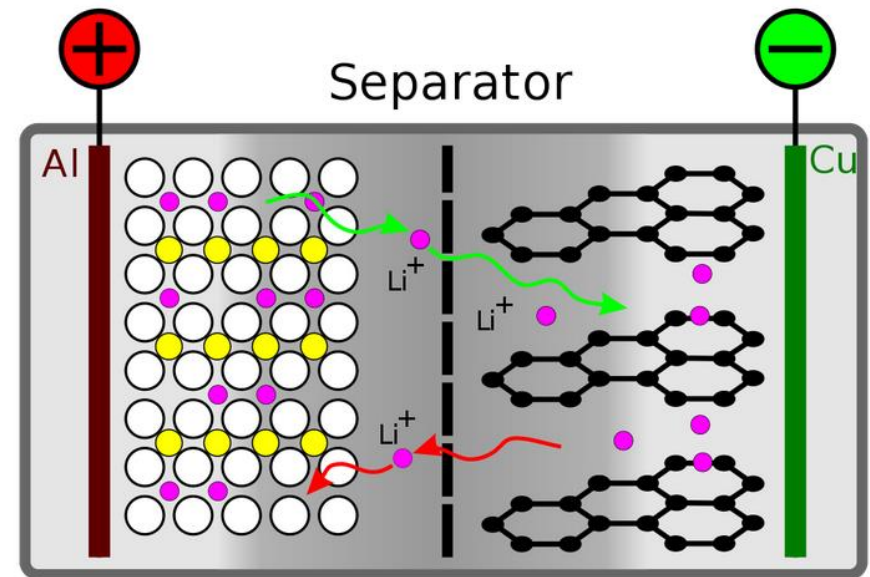
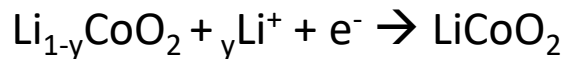
Redoxreaktionen/ Li-Polymer-Akkumulator

Netzspannung wesentlich höher, keine memory Effekte

Minuspol (Oxidation, Entladung): Li in Graphit (C)



Pluspol (Reduktion, Entladung): Lithium-Metall-Oxid (z.B. $\text{Li}_{1-y}\text{CoO}_2$)



Legende

● Kohlenstoff (Graphit)

● Metall (Cobalt)

● Lithium

○ Sauerstoff

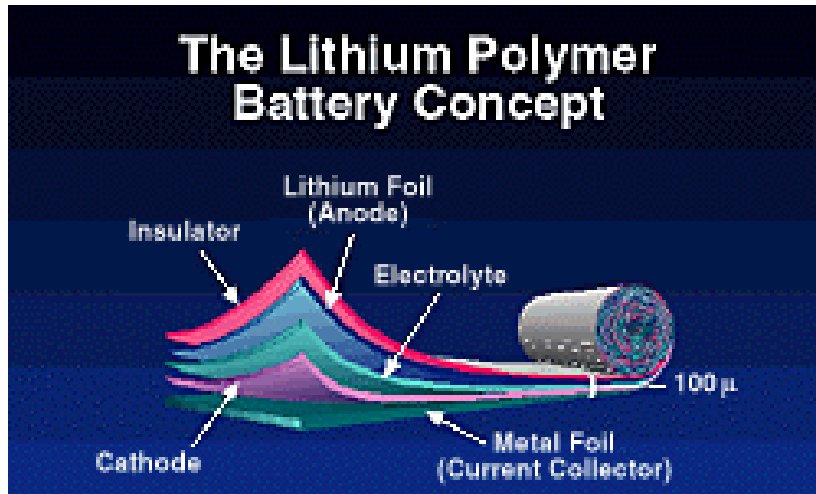
■ nicht-wässrige
Elektrolytlösung

→ Ladevorgang

← Entladevorgang

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/Lithium-Polymer-Akkumulator



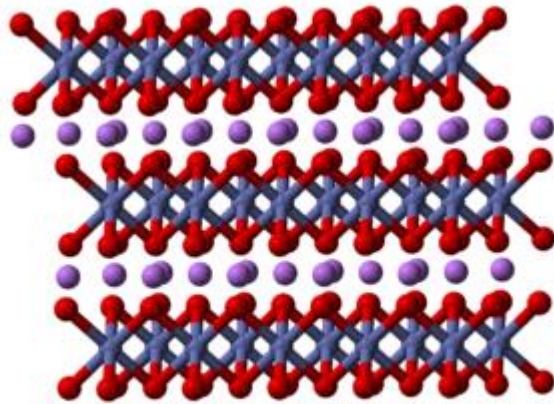
- Einsatz in **E-Autos, Handys** usw.
- sehr hohe **Energiedichte** (Wh/kg)
- Schichten müssen nicht zu Zylindern gerollt werden, können gestapelt werden mit geringen Schichtdicken ca. 100 μm ($\Phi \text{ Li} = 0.12 \text{ nm}$)
- für **tiefere Betriebstemperaturen** geeignet: Elektrolyt = Gel statt fest
- sollten bei **Nichtgebrauch auf 50-70 % geladen** werden

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/Lithium-Polymer-Akkumulator

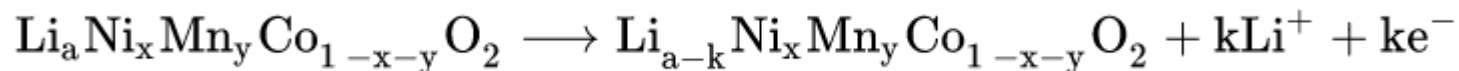
Nickel-Mangan-Cobalt-Batterien (NMC)

- höhere Energiedichte, auch bei tiefen Temperaturen
- geringeres Gewicht, größere Reichweite,
- geringere thermische Stabilität, weitere Verwendung Cobalt,
- noch teurer



● Li^+ ● Ni^{3+} , Mn^{3+} oder Co^{3+} (ungeordnet) ● O^{2-}

$\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, meist
 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, z. B.
 $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ oder
 $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (=NMC622)

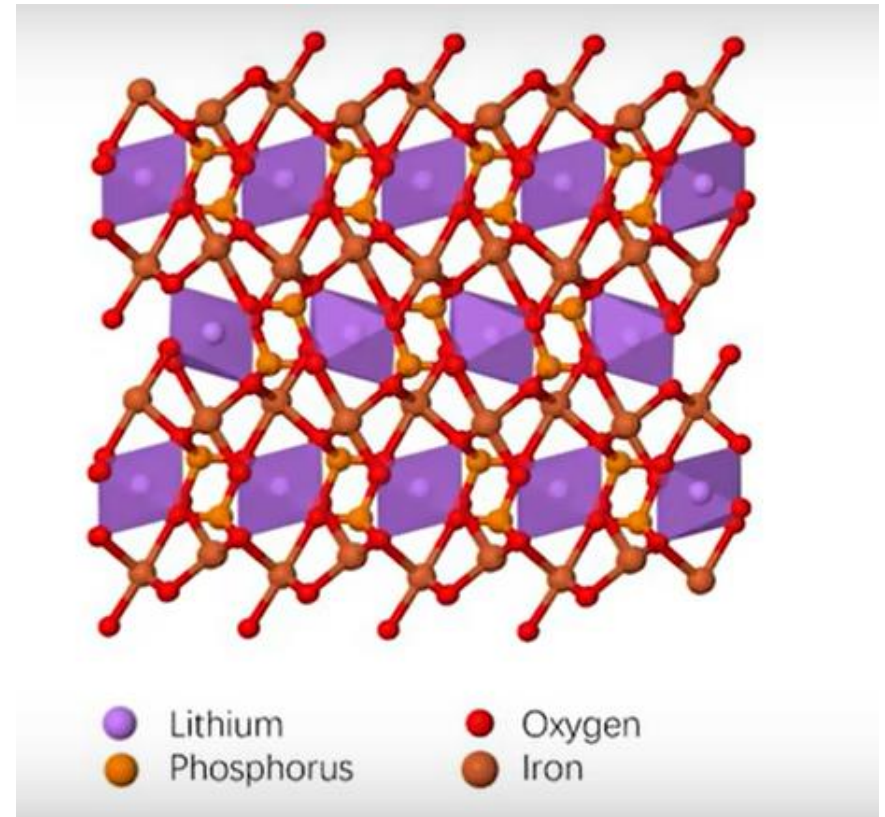


Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/Lithium-Polymer-Akkumulator

Lithiumeisenphosphat LiFePO₄-Batterien (LFP)

- stabiler gegen Überhitzung,
- **geringere Energiedichte** → bei gleicher Energiespeicherkapazität möglicherweise sperriger
- **Schnellladefähigkeit** geringer
- geringere **Reichweite**
- **billigere Rohstoffe** (Eisen und Phosphat), kein Cobalt
- Anwendungsfall beachten: Heimspeicher oder E-Auto



Chemische Grundlagen

Weitere Entwicklungen

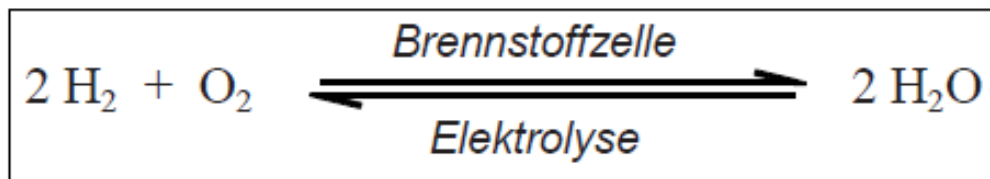
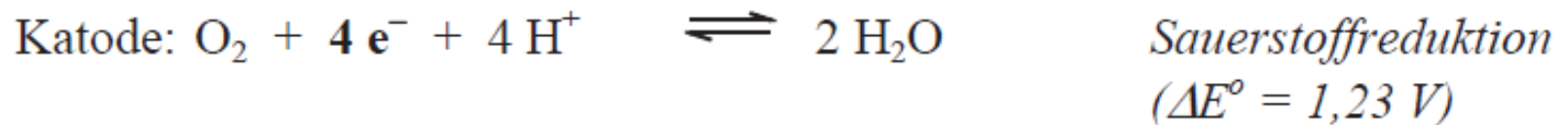
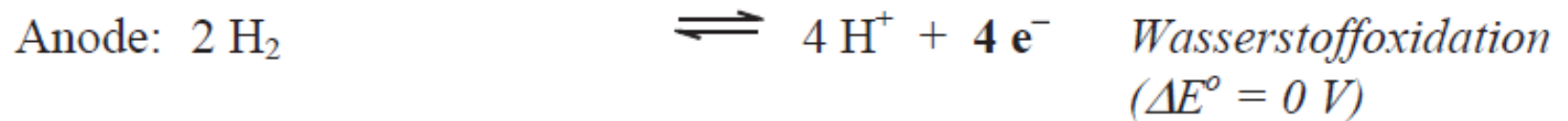
- **Feststoffbatterien** (Elektrolyt keine Flüssigkeit, sondern Feststoffe (Polymer, Keramik...))
- Ersatz von **Lithium** durch **Natrium, Kalium** oder **Magnesium**
-
- **Faktoren:**
 - Zellchemie (Spannung, Energiedichte, Ladungsgeschwindigkeit)
 - Gewicht
 - Sicherheit
 - Preis
 - nachhaltige Ausgangsstoffe (ohne Cobalt, Lithium...)

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Brennstoffzellen

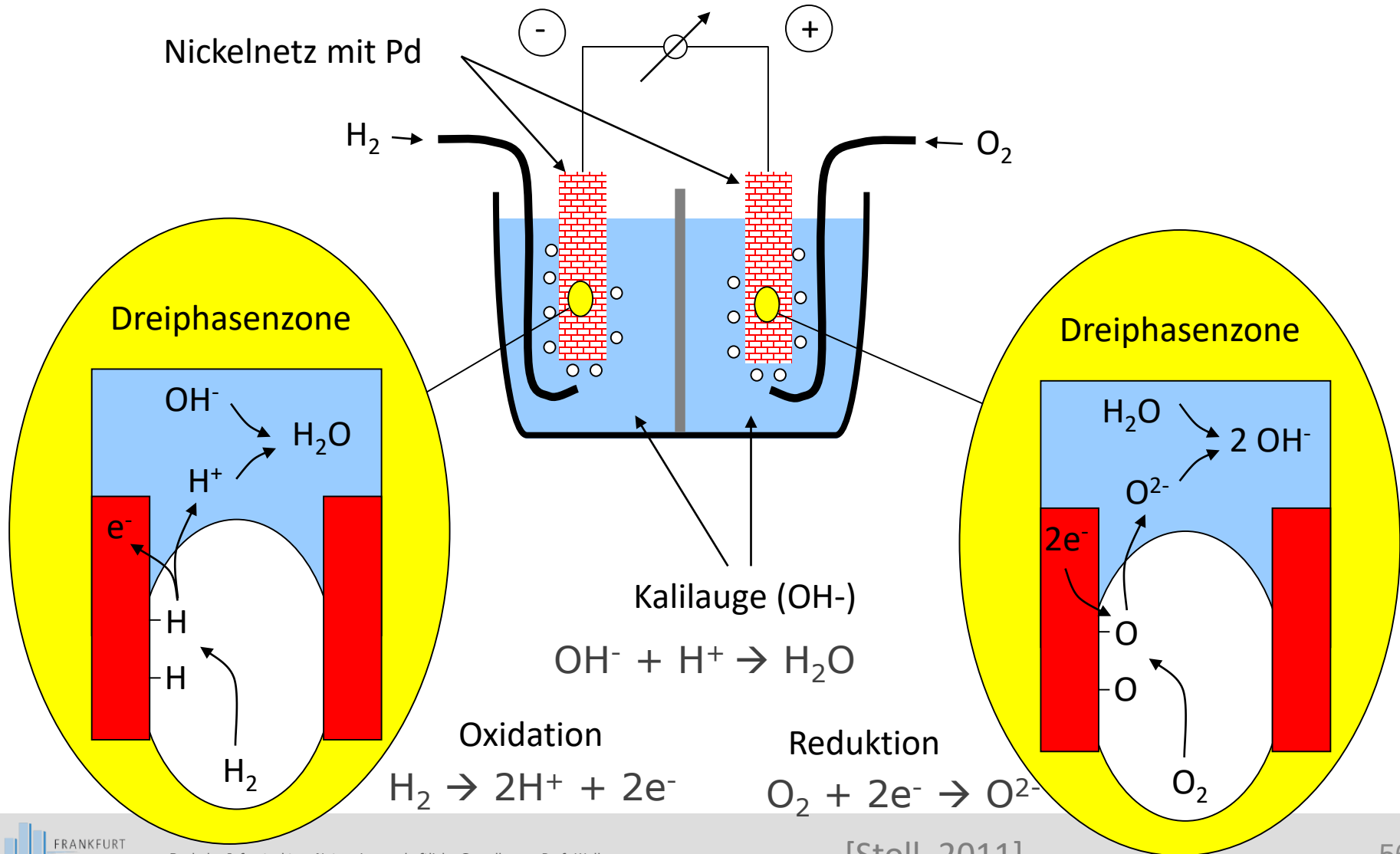
3) Brennstoffzellen

Edukte (H_2 und O_2 werden erst bei Energiebedarf zugeführt)



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ alkalische Brennstoffzelle



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ alkalische Brennstoffzelle

Elektroden: Nickelnetze mit porösem Palladium überzogen (wirkt katalytisch und als Elektrode)

Elektrolyt-Lösung: Kalilauge $\rightarrow$ OH^- werden transportiert

Brennstoffzellen mit alkalischer Lösung KOH: braucht reinen Sauerstoff

Beide Potentiale (H_2 und O_2) sind pH-abhängig (in gleicher Weise), daher ist die Differenz konstant ($U = 1,23 \text{ V}$)

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Brennstoffzelle

- **Unterschied zu Verbrennung** von Wasserstoff und Sauerstoff:
Umwandlung in thermische Energie (starke exotherme Reaktion) Wärme treibt Generator an → Stromerzeugung
- **Brennstoffzelle:** direkte Umwandlung in elektrische Energie, weniger Energieverluste, **Wirkungsgrad 80 % gegenüber** Stromerzeugung aus Brennstoffen in Kraftwerken: **Wirkungsgrad 35 %**
- **Unterschied zu galvanische Elementen:** Die Edukte Wasserstoff und Sauerstoff müssen ständig zugeführt werden
- 1839 erstmals eingesetzt, 60er von der NASA in Raumfahrzeugen eingesetzt
- Der Nutzung in **Automobilen** standen bisher vor allem der hohe Wasserstoff-Preis und der gefährliche Transport der schweren Gasflaschen entgegen.

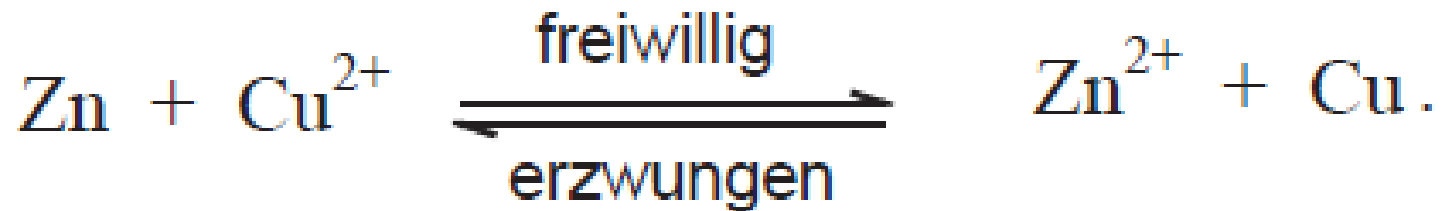
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Elektrolyse

Elektrolyse: durch Zufuhr von elektrischer Energie (Strom) erzwungene (endotherme) Redoxreaktion.

Entstehende Produkte reagieren wieder zu den Edukten.

galvanisches Element (Daniell)



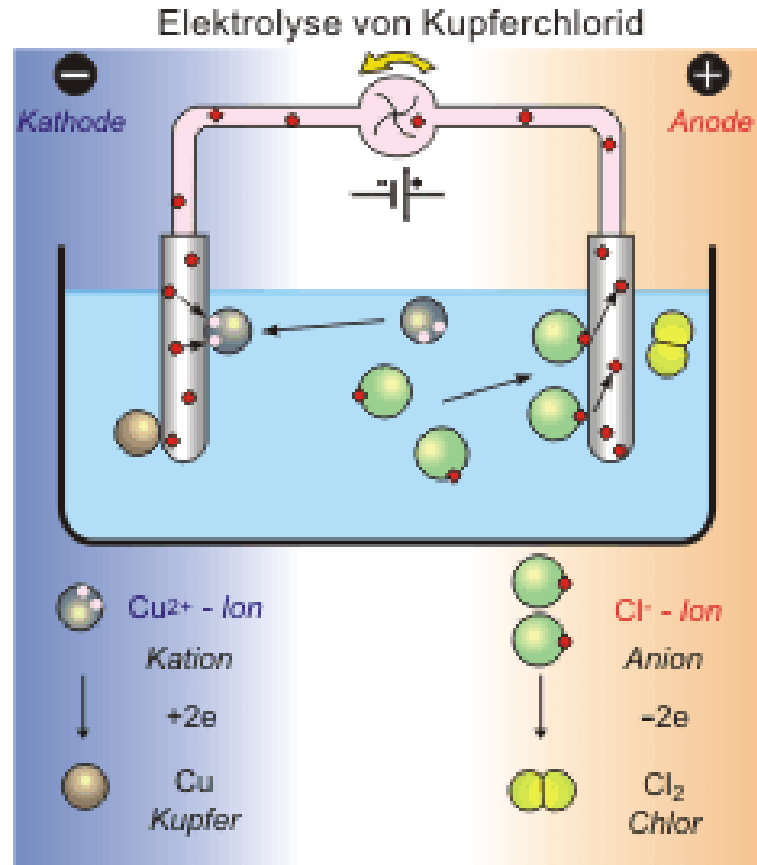
Elektrolyse

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Elektrolyse

Anwendung:

- **Ladung** Akkumulatoren
- **Spaltung von Wasser** zu H_2 und $O_2 \rightarrow$ Produktion von **Wasserstoff** bei Überangebot an Strom $\rightarrow$ Wasserstoff anschließend nutzbar in **Brennstoffzellen**
- **Metallgewinnung** (Al, Cu...) Galvanisieren



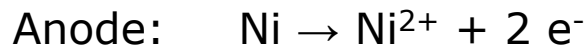
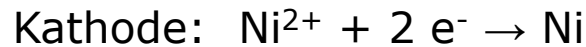
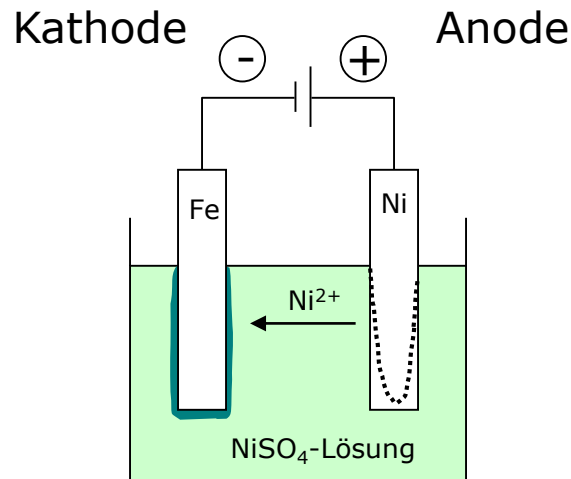
Kathode (Reduktion): $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$ Bildung Kupfer-Metall
Anode (Oxidation): $2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2 e^-$ Bildung Chlor-Gas

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Elektrolyse

Galvanisieren: Abscheidung **Metallschicht** auf einem Werkstück

- Schutz vor Korrosion
- Verbesserung der Oberflächeneigenschaften (Härte, ..)
- Verschönerung



Chemische Grundlagen

Korrosion

- **Korrosion** ist die Bezeichnung für die Reaktion eines **metallischen Werkstoffes** mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einem Korrosionsschaden führen kann.
- **Jährliche Verluste** von mehreren Milliarden Euro weltweit
- **Schäden von 4% des Bruttosozialproduktes** in den westlichen Industriestaaten
- **Ein Drittel der Stahlproduktion** wird verwendet, um korrodierte Konstruktionsteile zu ersetzen
- **Ein Drittel der Schadensfälle** im Maschinen- und Apparatebau sind auf Korrosion zurückzuführen

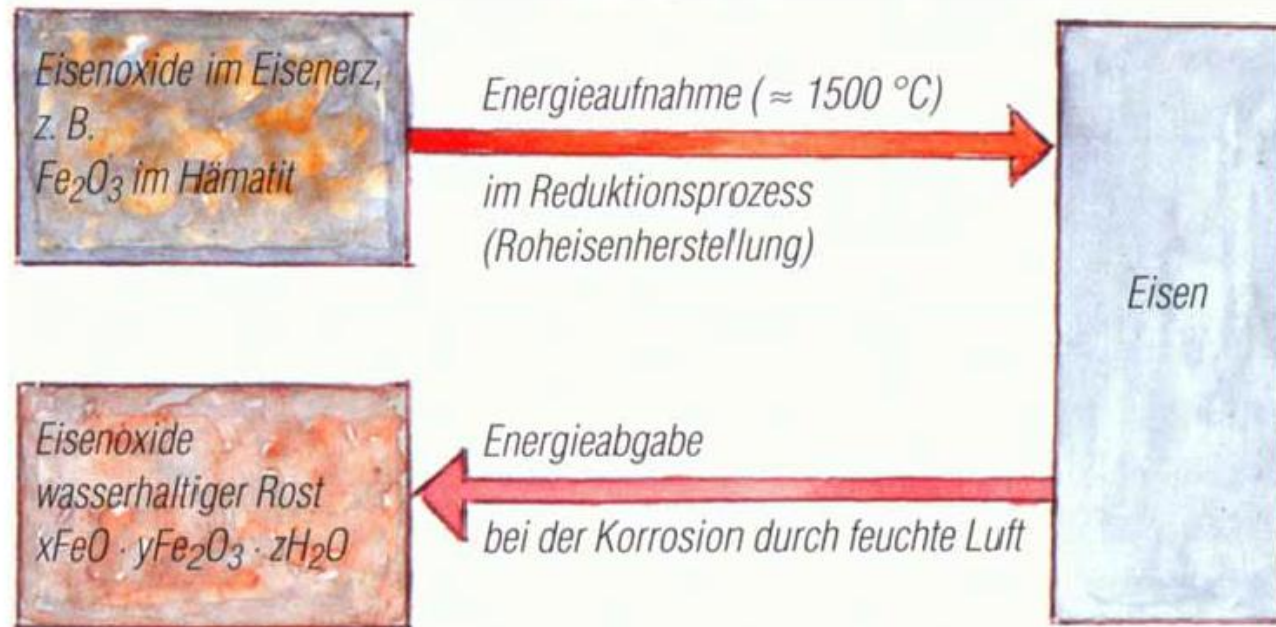


[Prof. Dr.-Ing. R. R. Scholz]

Chemische Grundlagen

Korrosion

- durch den Herstellungsprozess (sehr hohe Temperaturen) bei der Stahlherstellung ist der Stahl auf einem sehr „energiereichen“, aber instabilen Niveau
 - durch die Reaktion unter Umgebungsbedingungen entstehen Verbindungen auf einem geringeren Energieniveau, die stabiler sind
- ⇒ Korrosion bei Berührung von Stahl mit Luft, Wasser, Elektrolytlösung



[Prof. Dr.-Ing. R.-R. Schulz K. Schönburg]

Chemische Grundlagen

Korrosion

- **Metalle** existieren nur als Metall⁰ oder Metallⁿ⁺; es gibt keine negativen Metallionen Metallⁿ⁻. Metalle können chemisch nur durch Oxidation (Abgabe von Elektronen) verändert werden.
- Viele unedlere Metalle geben gerne ihre Elektronen ab und werden zu Oxiden (Fe zu Fe²⁺)
- Als Elektronen-Akzeptor (Oxidationsmittel) können dabei **Sauerstoff** (O₂ mit Reaktion zu **OH⁻**) und **Säuren** (H⁺ mit Reaktion zu **Wasserstoff** H₂) fungieren

K	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Hg	Au
geben leicht Elektronen ab						nehmen leicht Elektronen auf					
K ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺ Fe ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Au ³⁺

Chemische Grundlagen

Korrosion

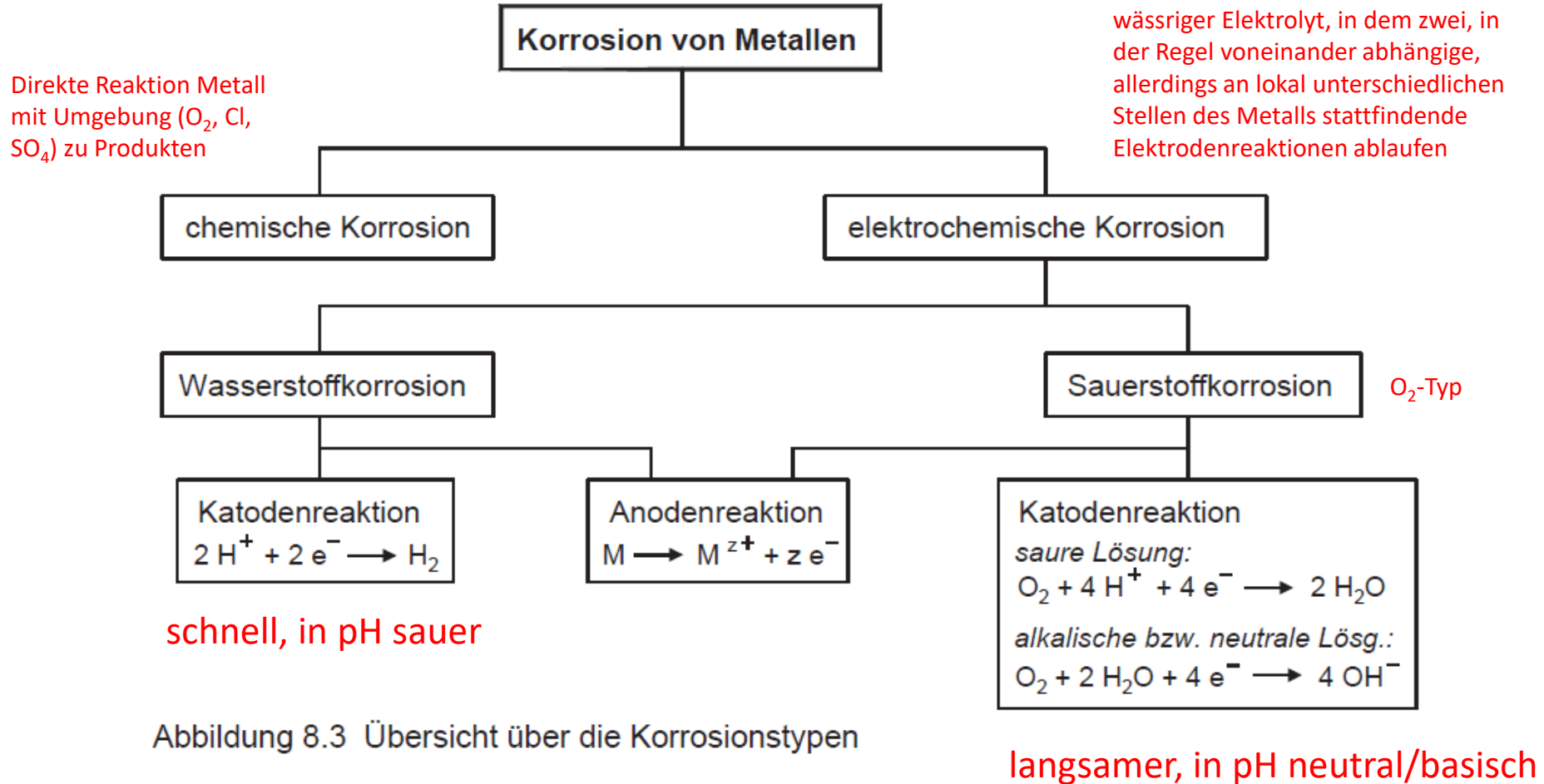
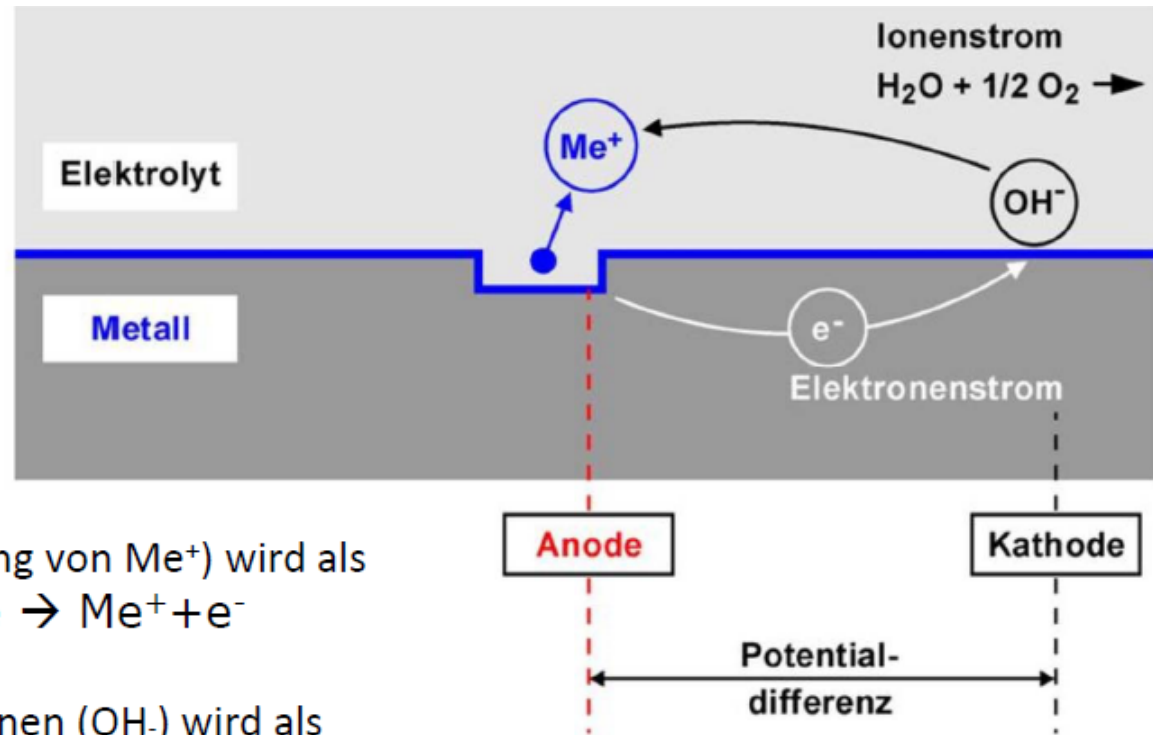


Abbildung 8.3 Übersicht über die Korrosionstypen

Chemische Grundlagen

Korrosionssysteme, O₂-Typ



Die Metallauflösung (Bildung von Me⁺) wird als anodischer Teilprozess: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + \text{e}^-$

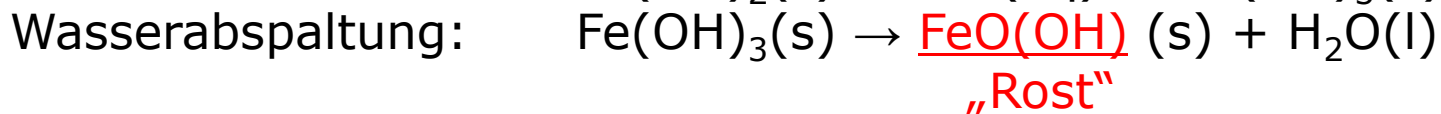
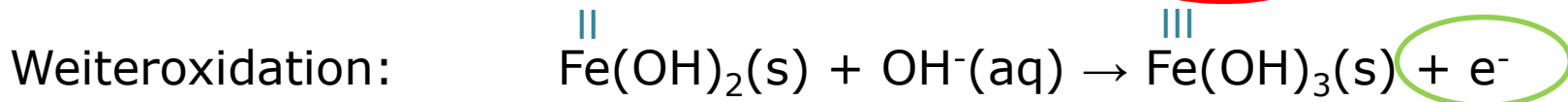
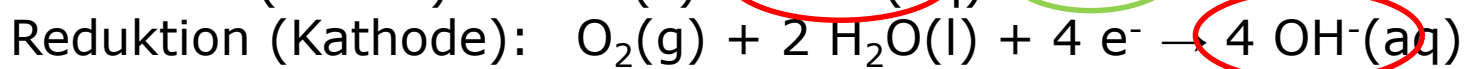
Die Bildung von Hydroxylionen (OH⁻) wird als kathodischer Teilprozess bezeichnet
 $\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$

[Prof. Raupach, RWTH Aachen]

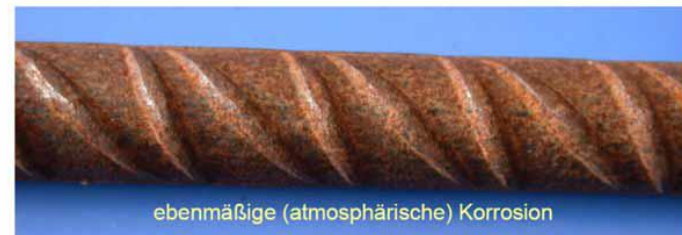
Chemische Grundlagen

Chemische Korrosion mit O₂/ Wasser/ Rosten

Als **Rosten** bezeichnet man die Oxidation von **Eisen**:



(Flug)Rost bildet **keine** feste Schicht (Unterschied zu Zn, Al, Cu, Pb), die das darunter liegende Metall vor weiterer Oxidation schützen könnte.



Chemische Grundlagen

Chemische Korrosion mit O_2 /Wasser/ Rosten

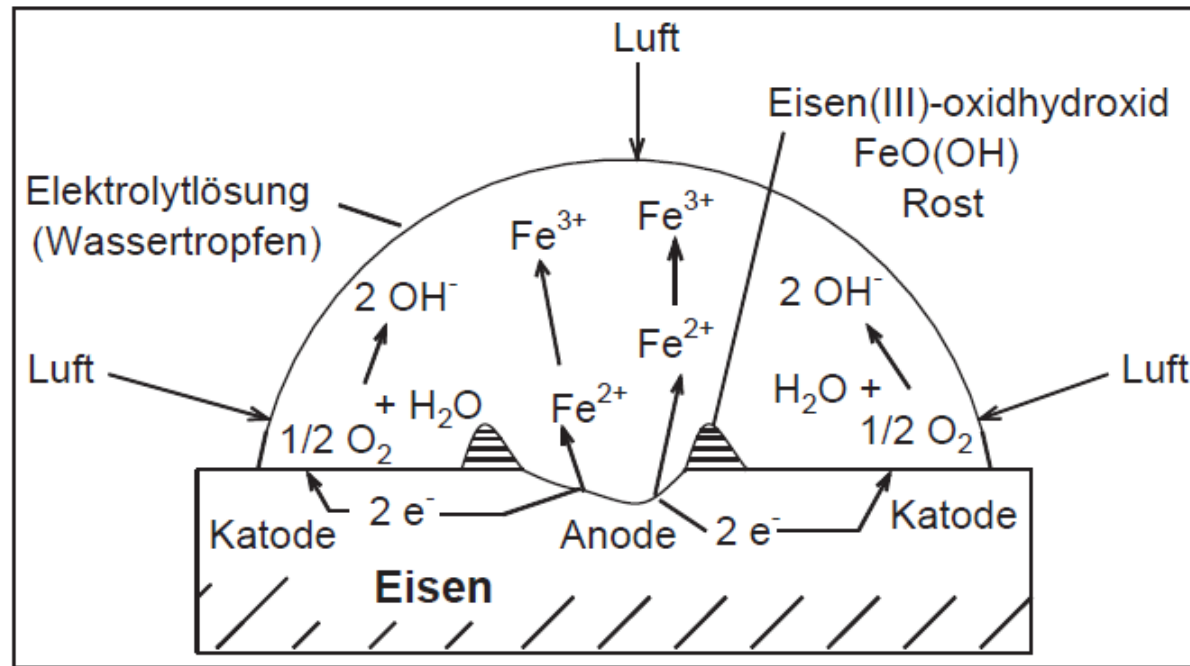
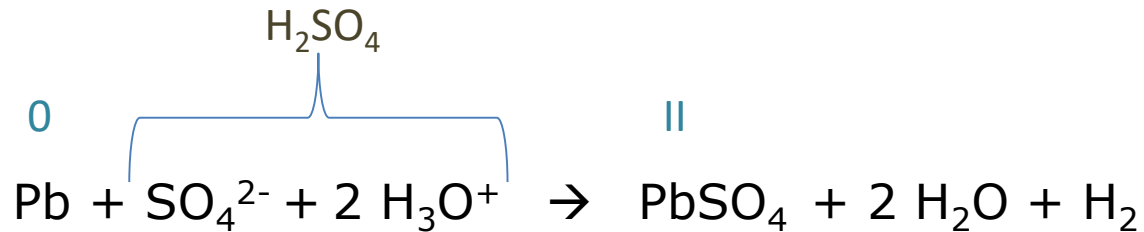


Abbildung 8.5 Korrosion von Eisen, Mechanismus der Rostbildung (neutrale Lösung)

Chemische Grundlagen

Chemische Korrosion mit Säuren

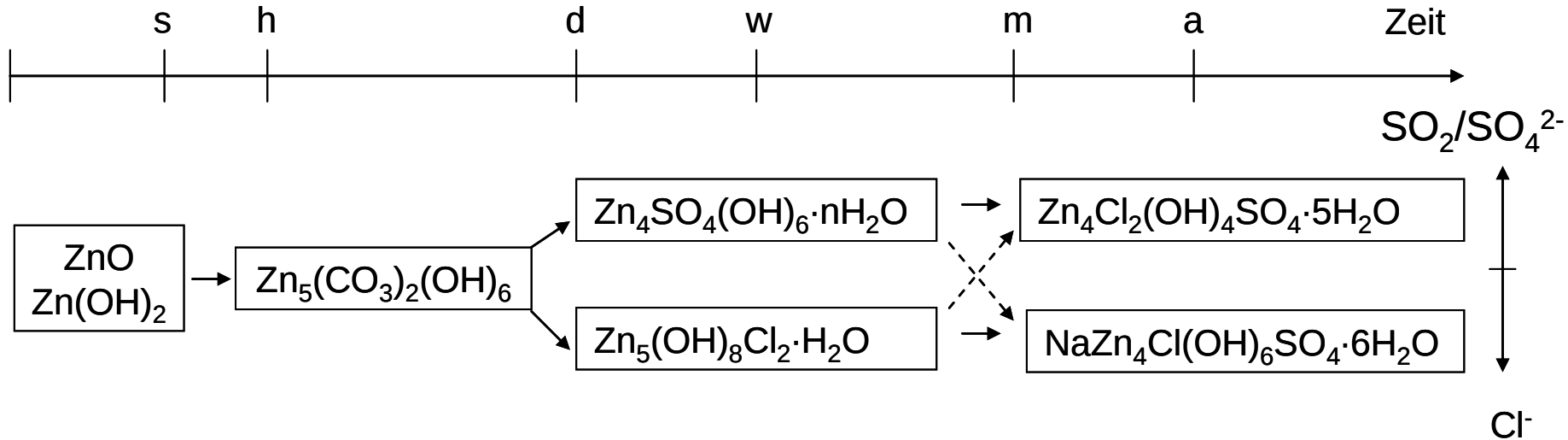


- Reaktion von **Blei** (Dachmaterialien) mit Schwefelsäure (Luftbelastungen)
- Ausbildung einer **Bleisulfatschicht** → Schutzschicht vor weiterer Korrosion



Chemische Grundlagen

Chemische Korrosion mit Säuren



Korrosion von **Zink** in Kontakt mit SO_2^- und Cl^-

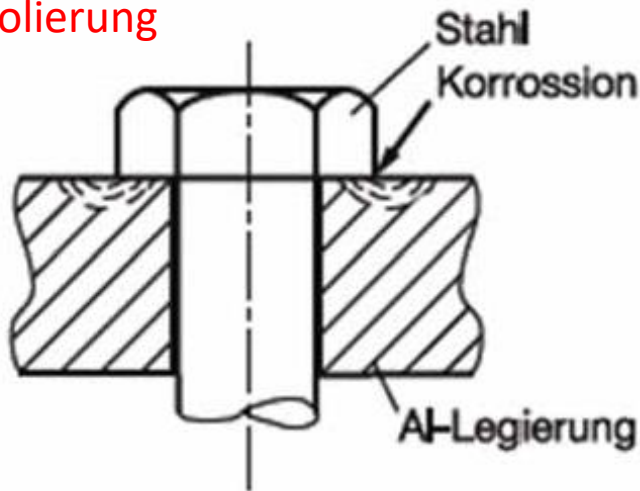


Chemische Grundlagen

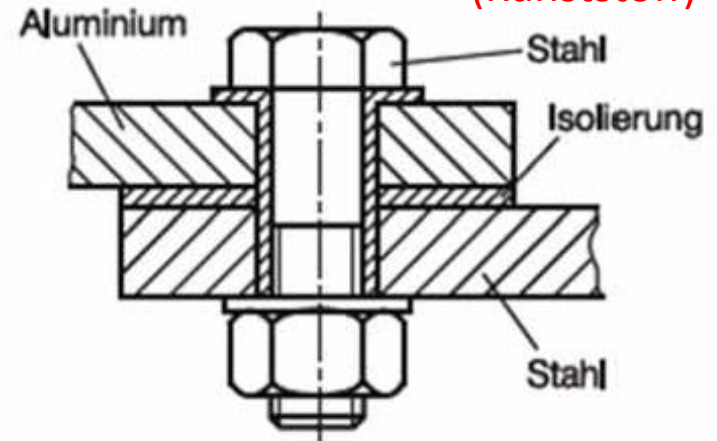
Chemische Korrosion mit O₂/ Kontakt

Element	Mg	Al	Zn	Cr	Cd	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag
		←	unedler				→	edler			→

ohne Isolierung



mit Isolierung
(Kunststoff)



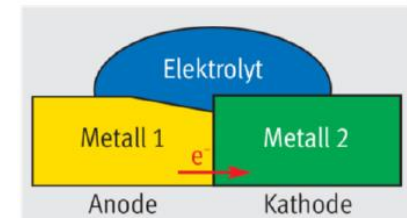
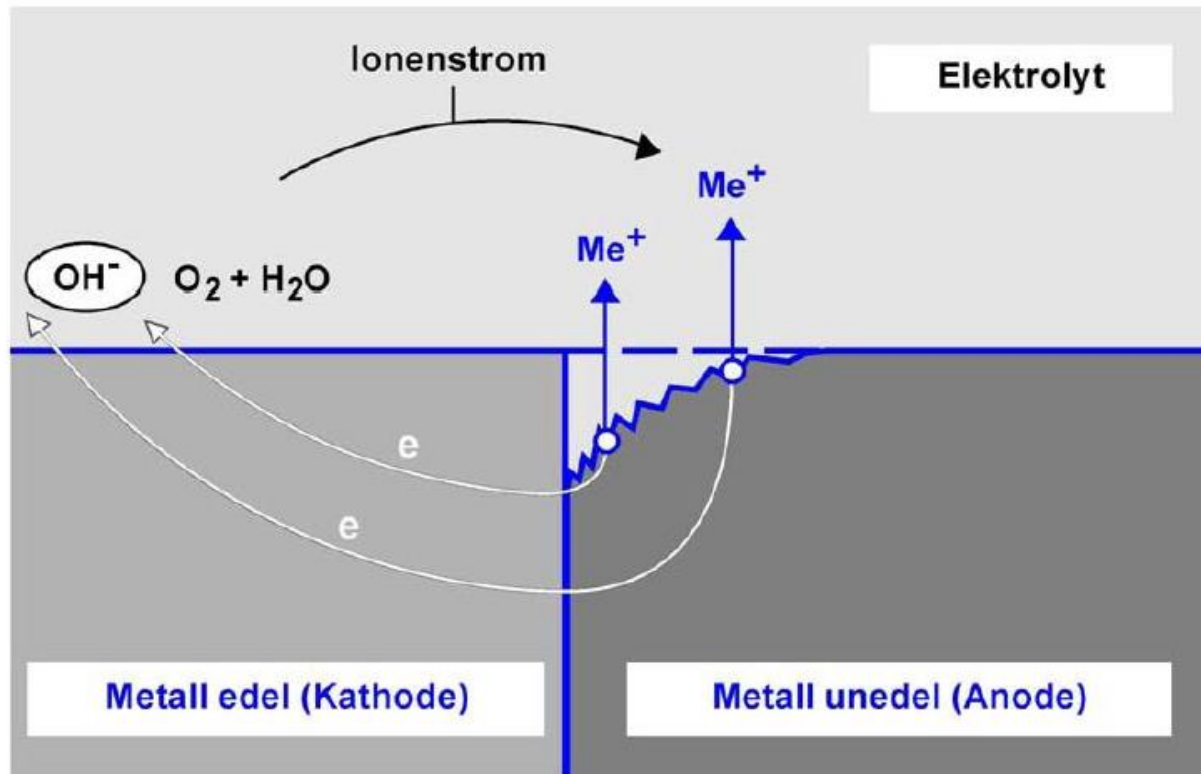
- ⇒ Mischbauweise ohne Isolation hat Korrosion zur Folge
- ⇒ das unedlere Metall (hier Al) korrodiert

Chemische Grundlagen

Chemische Korrosion mit O_2 / Kontakt

Kontaktkorrosion

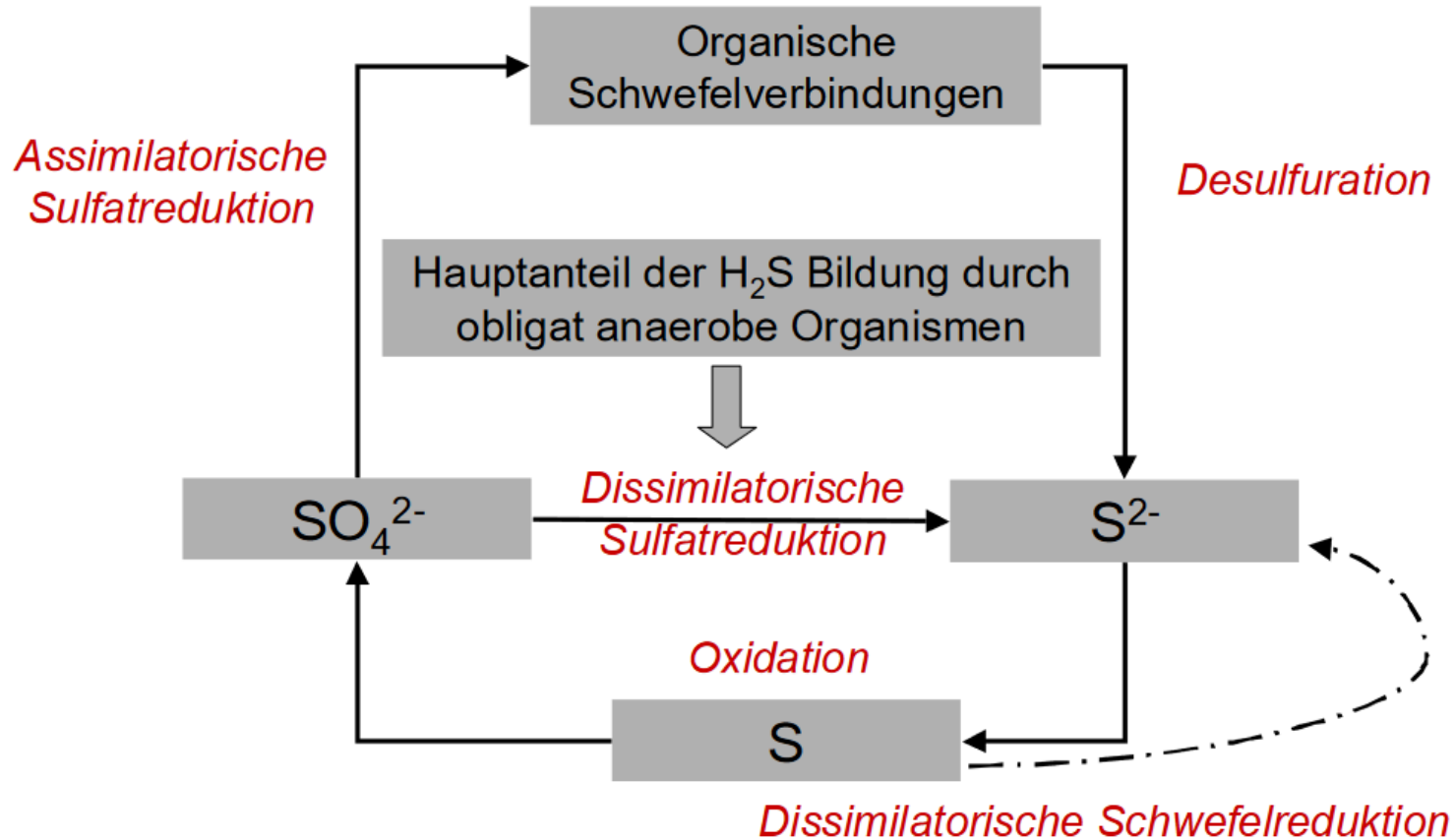
Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen →
Im Kontaktbereich kommt es zu starker Korrosion am



[Prof. Raupach]

Chemische Grundlagen

Biogene Korrosion



Chemische Grundlagen

Biogene Korrosion

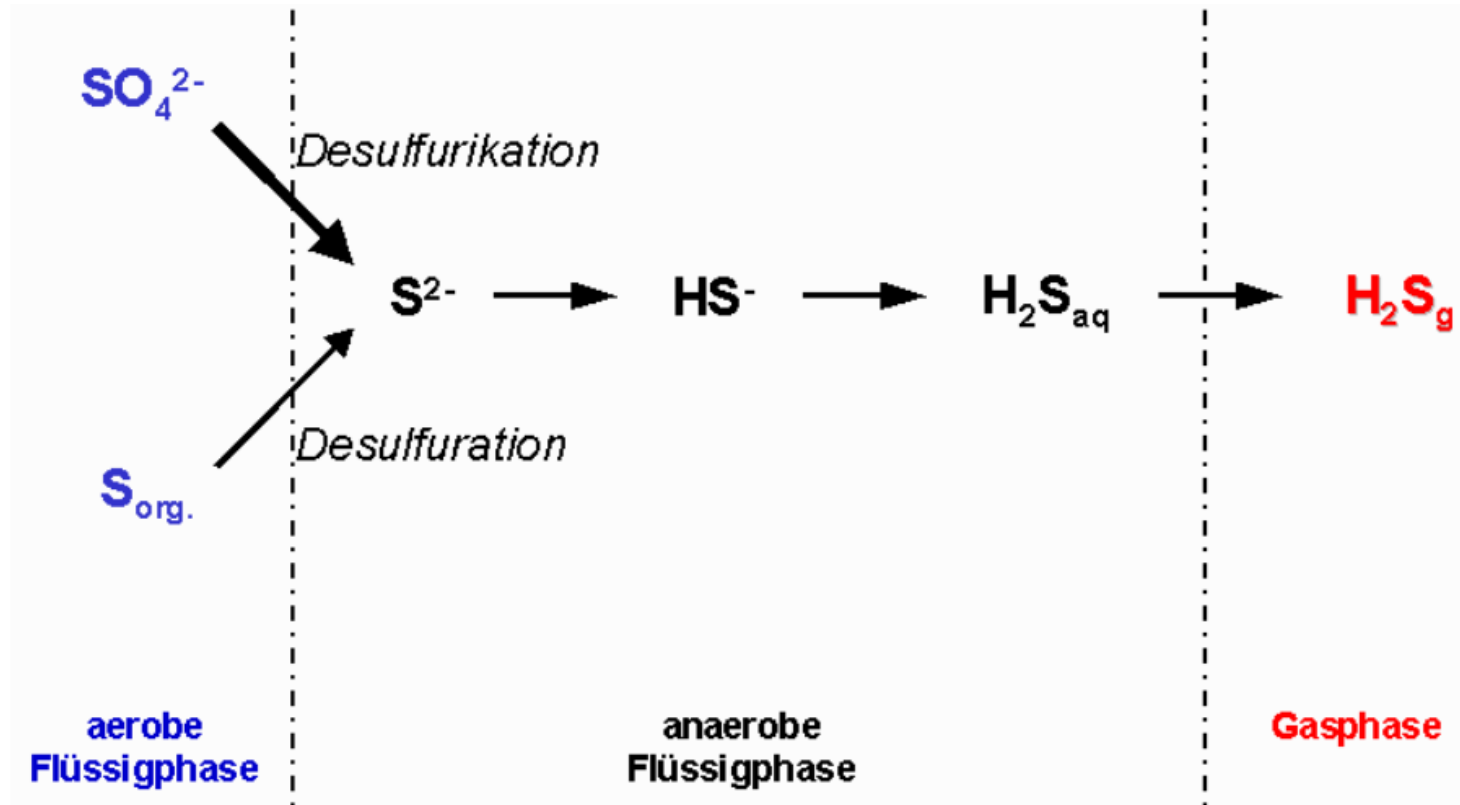
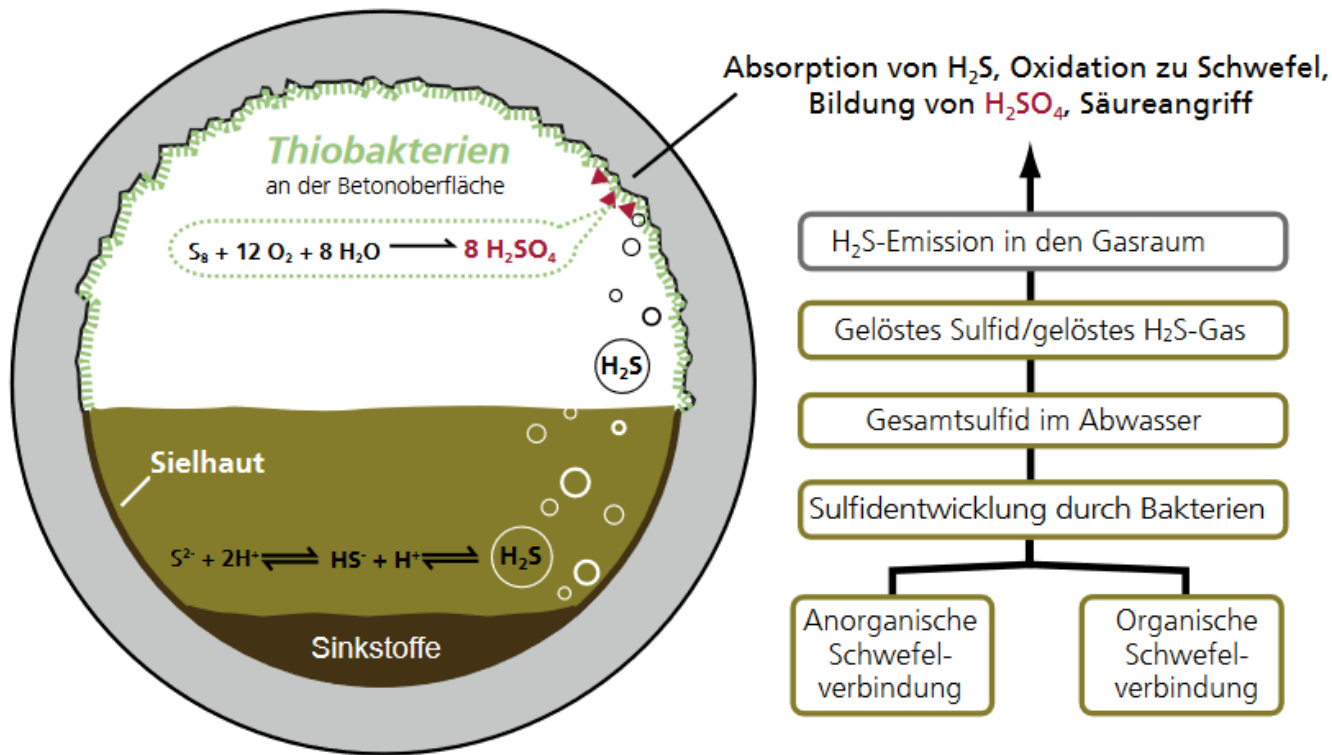


Abbildung 3: Schema der Bildung von Schwefelwasserstoff nach [5]

Chemische Grundlagen

Biogene Korrosion

Entstehung der biogenen Schwefelsäurekorrosion im Abwasserkanalsystem*



SOB (autotrophic):
e.g. Thiobacillus,
Paracoccus

SRB (heterotrophic):
e.g. Desulfovibrio,
Desulfobacter

*nach: Bock, E.; Sand, W.; Pohl, A.; Bedeutung der Mikroorganismen bei der Korrosion von Abwasserkanälen, TIS Tiefbau – Ingenieurbau – Straßenwesen, Sonderdruck zum 4. Statusseminar »Bauforschung und -technik«, 1983, S. 47–49.

Chemische Grundlagen

Biogene Korrosion



- **ca. 20 % der Schäden in Kanalisation** sind auf biogene Korrosion zurückzuführen
- **Gegenmaßnahme:** Belüftung sicher stellen, Fließgeschwindigkeit ausreichend hoch → Turbulenz



Effects of the corrosive attack on concrete in sewers can be in the range of several mm per year.

Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz

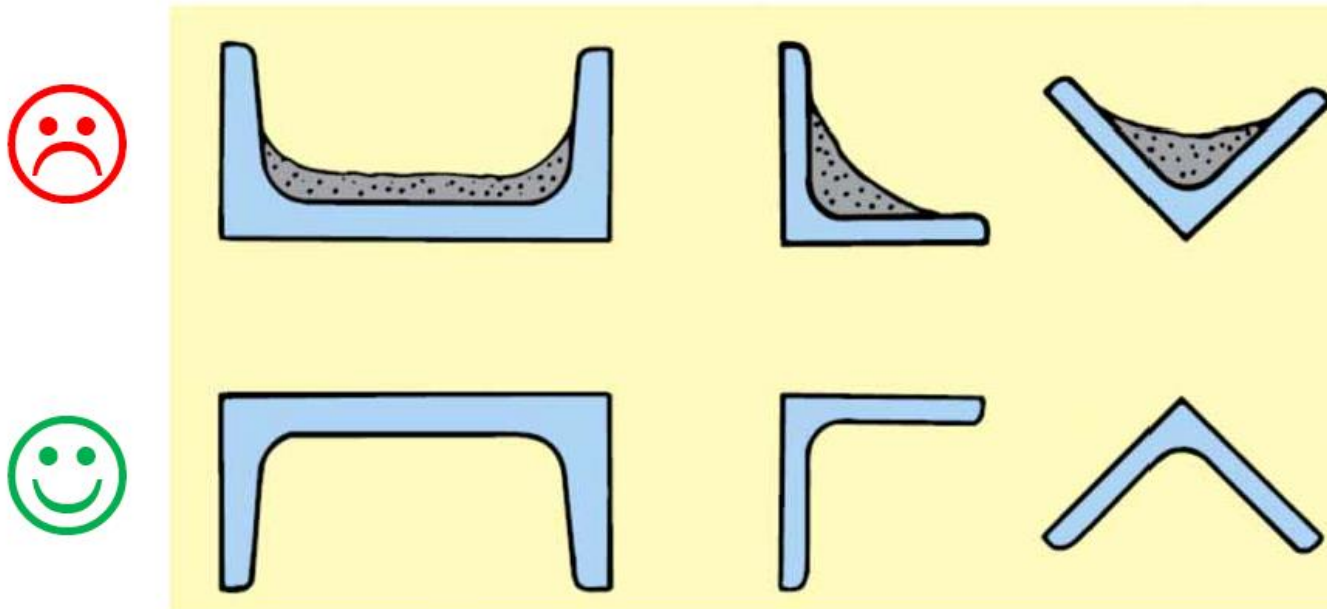
Trennung von Werkstoff und Angriffsmedium	Massnahmen am Werkstoff	Massnahmen am Angriffsmedium
- Korrosionsschutzgerechte Konstruktion (Wasserabfluss, Kälte-brücken u.s.w.) - Beschichtung/Schutzschicht (organisch, anorganisch, metallisch)	- Zulegieren / Werkstoffwahl - Temperaturbehandlung des Werkstoffs (z.B. Abschrecken $\Rightarrow$ Beeinflussung des Gefüges) - saubere Oberflächen	Elektrolytlösungen: - Entfernung schädlicher Stoffe (O_2, Cl^-, CO_2 usw.) - Zugabe von Passivatoren Gasförmige Angriffsmedien: - Entfernung der Feuchtigkeit - Zugabe von flüchtigen Inhibitoren - Entfernung schädlicher Stoffe (Cl_2, SO_2 usw. durch Gaswäscher)

Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz

Aktiver Korrosionsschutz: sachgerechte konstruktive Gestaltung

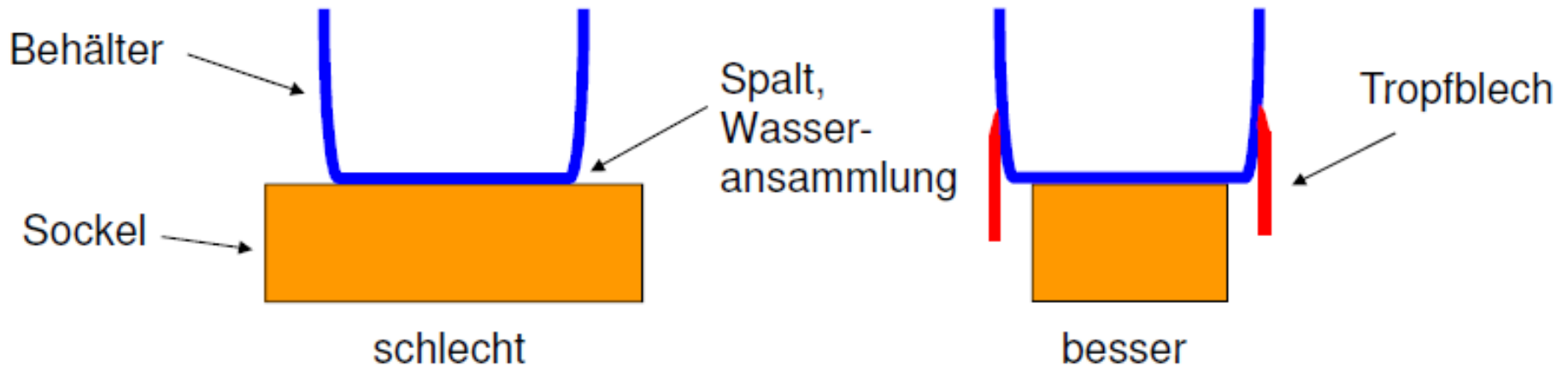
- Vermeidung von Wasseransammlungen (verbunden mit Schmutzansammlungen) durch Gewährleistung von Wasserabfluss
 - ⇒ geneigte und abgeschrägte Oberflächen
 - ⇒ oben offene Profile vermeiden bzw. schräg anordnen (Wasserabfluss)



[bauen-mit-stahl]

Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz



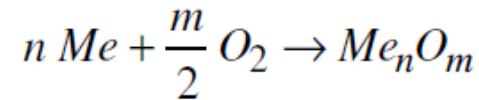
Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz

- organische und anorganische **Schutzschichten** (Lacke)
- Passivierung**: Abscheidung Schutzschicht aus Metalloxid auf einem Werkstück

Zink: $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO}$

Aluminium: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$



- Metallüberzüge**, die **edler** sind als das Grundmetall
- Metallüberzüge**, die **weniger edel** sind als das Grundmetall; z.B. **Galvanisierung von Fe**: mit unedleren Zn, Ni oder Cr (diese unedlen Metalle bilden stabile Oxidschutzschichten aus, siehe oben) → Edelstahl



Chemische Grundlagen

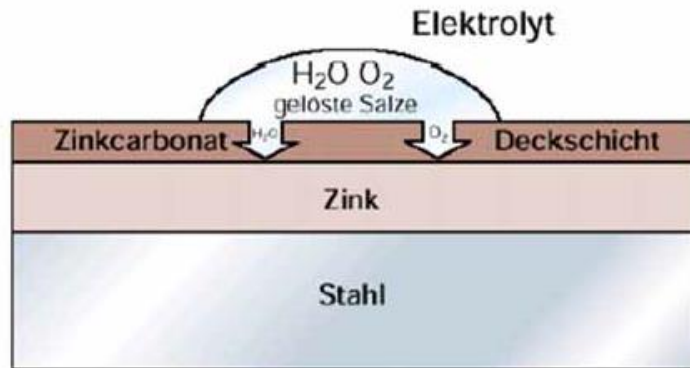
Korrosionsschutz

Abscheidung **Schutzschicht** unedles Metall (Zn) auf Werkstück (Fe)

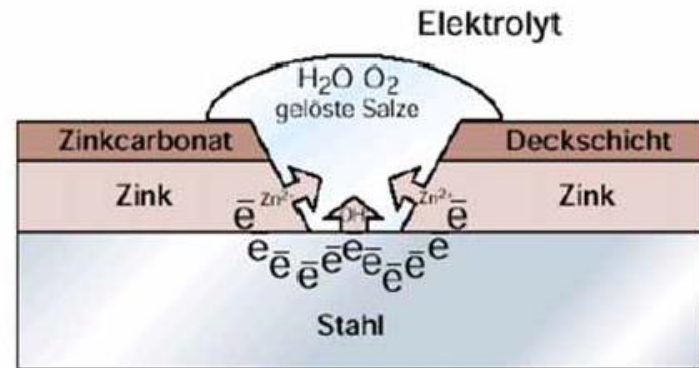
→ schnelle Ausbildung **oxidierteter Schicht**, aber stabil (links) und kathodischer Schutz des Stahls durch Auflösung Zink (rechts)

→ **Verzinkung** Regenrinnen

Barrierewirkung
gegen korrosionsfördernde Medien
durch eine dichte festhaftende
Deckschicht



Kathodischer Schutz
des Stahls bei Verletzung
des Zinküberzugs und an
Schnittflächen



Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz/ Kathodischer Schutz

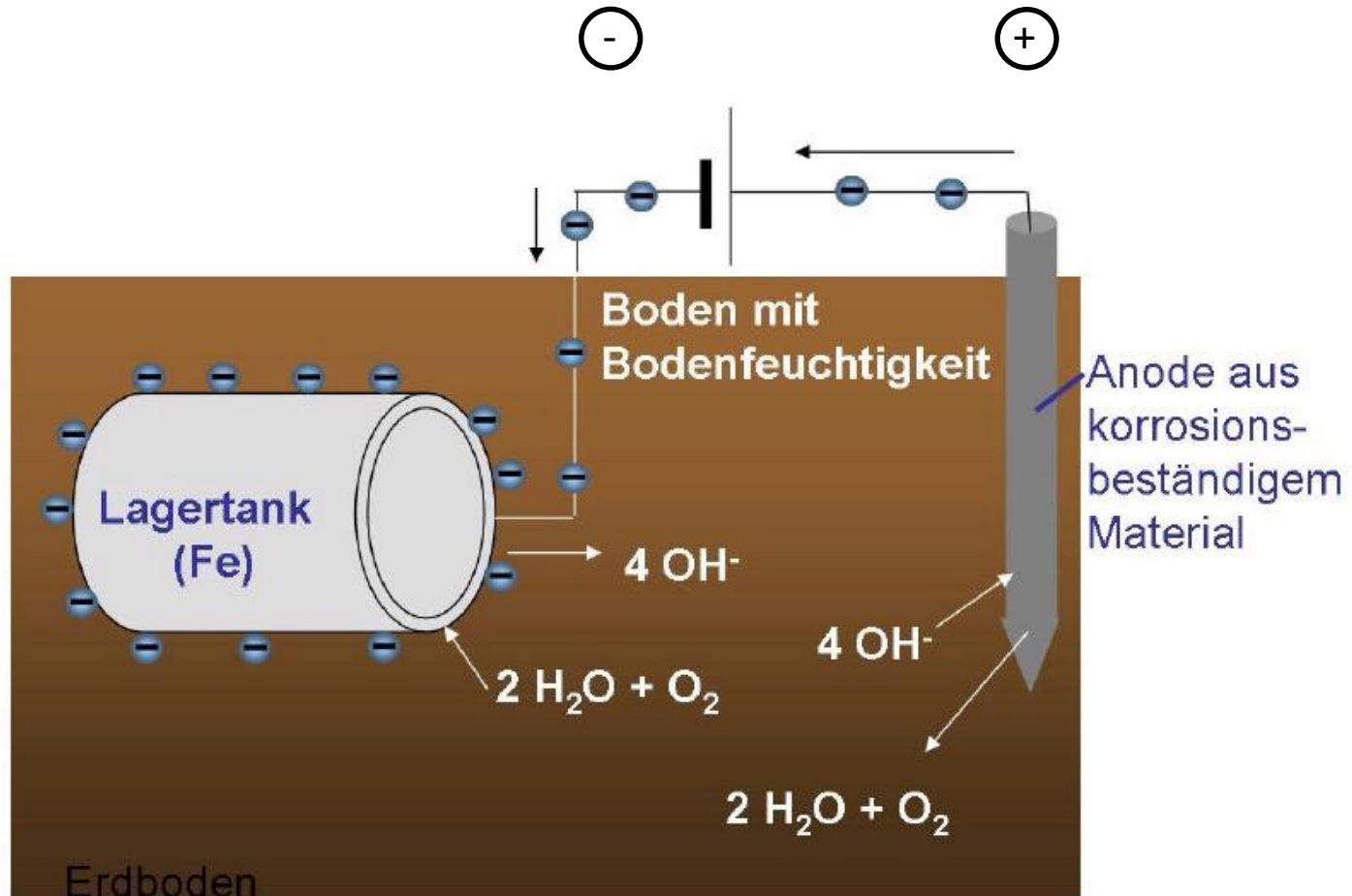
a) Fremdstromschutz:

- Verbinden mit dem **negativen Pol** einer Gleichstromquelle → Werkstück nimmt Elektronen auf und wird zur **Kathode** (Freisetzung Elektronen aus Werkstück als Start der Korrosion ist gehemmt)
- **Anordnung Anoden (Pluspol)** aus sehr inerten Legierungen (plattinierte Titanlegierung)
- lässt sich gut einstellen, lohnt sich nur für grössere Objekte
- **Anwendung:** Erdverlegte Rohre und Behälter, Stähle in Chlorid-haltigen Medien

Chemische Grundlagen

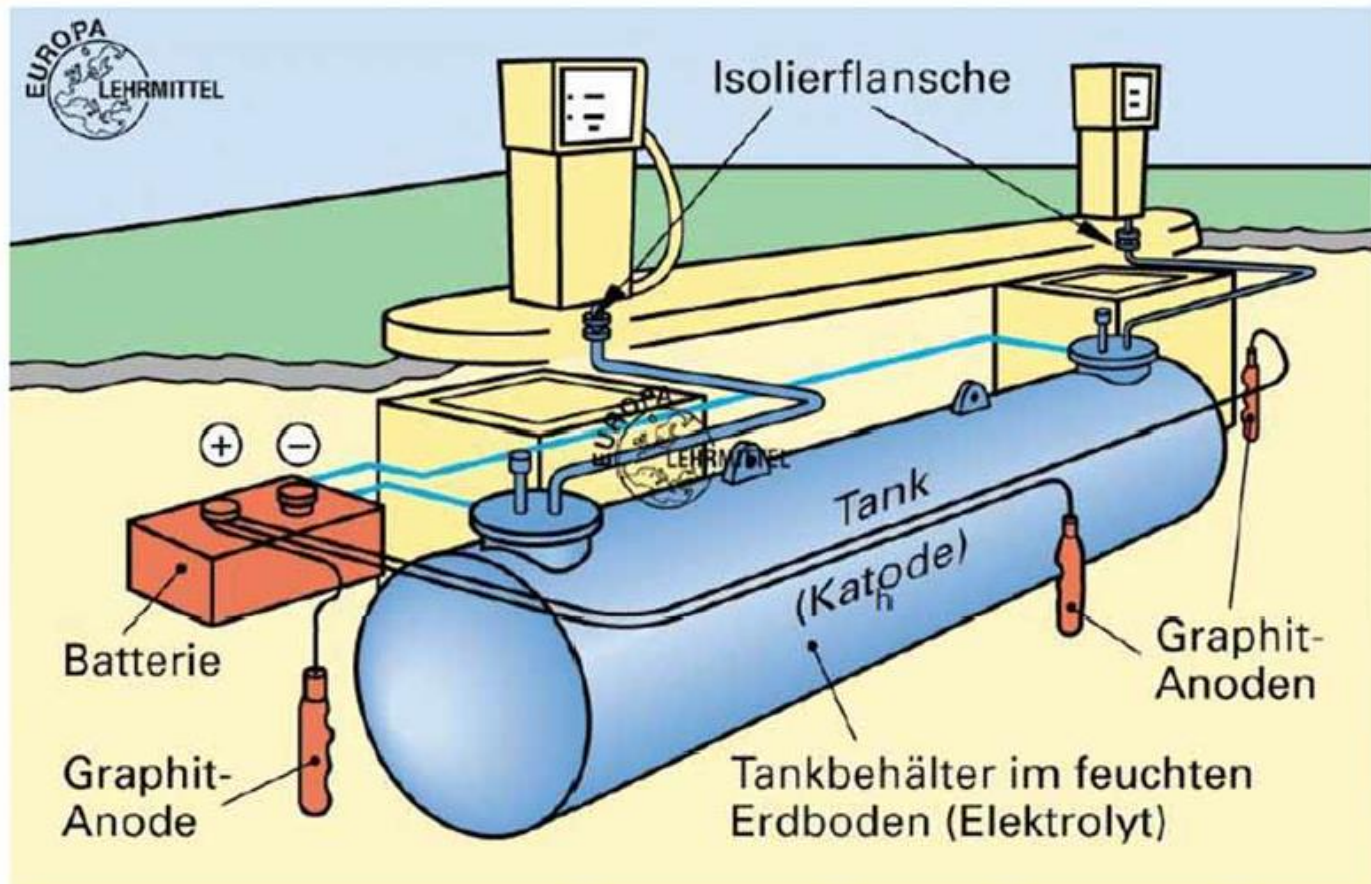
Korrosion / Kathodischer Schutz

Fremdstromschutz eines erdverlegten Tanks (Aussenschutz)



Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz/ Kathodischer Schutz



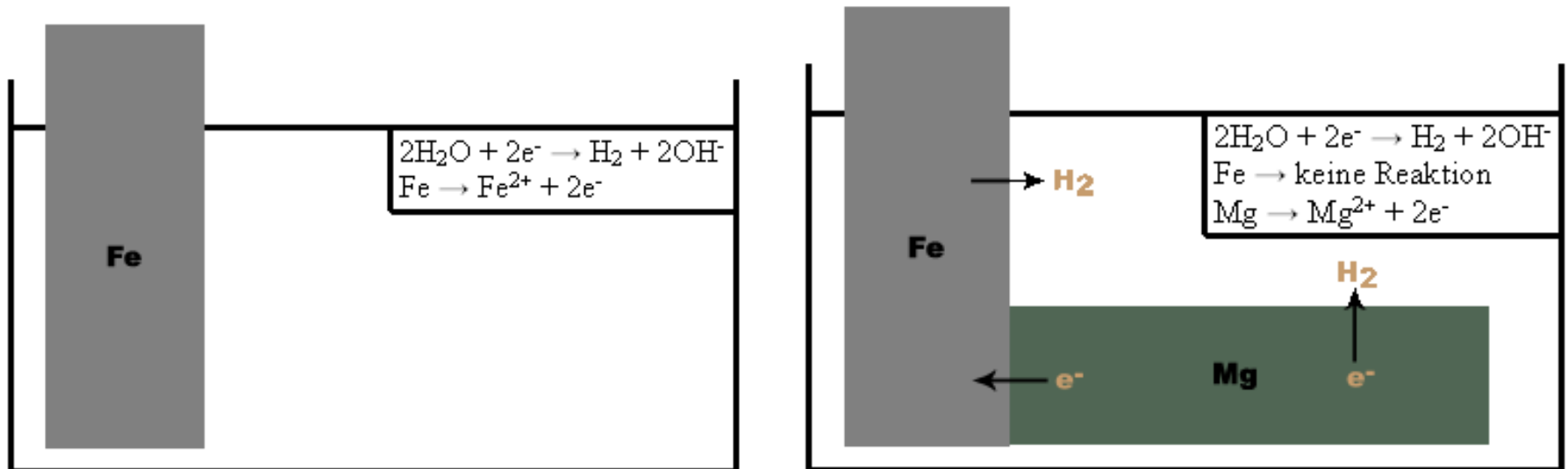
Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz/ Opferanode

b) **Opferanode:** Kontakt **Werkstück (hier Eisen)** mit einem unedleren **Metall** (Zink, Aluminium, **Magnesium**)

preiswert, aber schwierig zu überwachen, bei grösseren Objekten unwirtschaftlich (Rohrleitung)

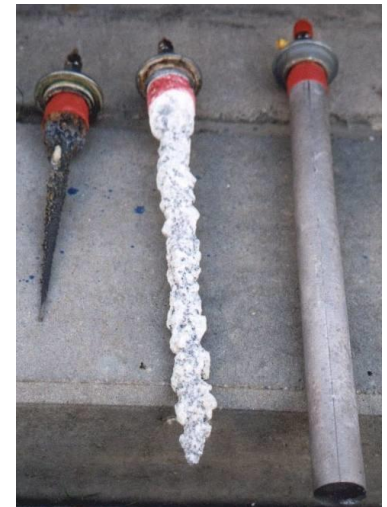
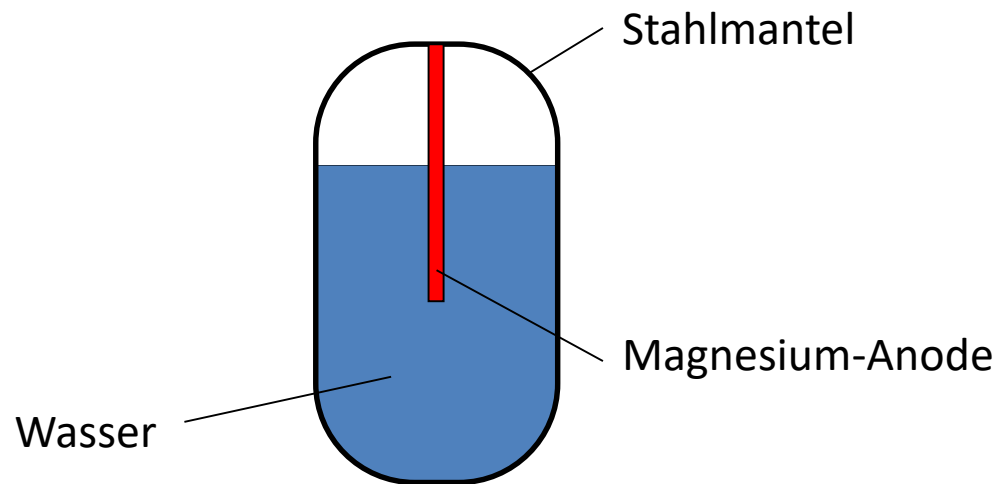
Anwendung: Innenschutz Warmwasserspeicher, Stahlkonstruktionen im Meer (Schiffe)



Chemische Grundlagen

Korrosion / Opferanode

Innenschutz eines **Warmwasserbehälters** durch eine **Opferanode**



Chemische Grundlagen

NE-Schwermetalle

Tabelle 1: Nichteisen-Schwermetalle		
Metall	Eigenschaften	Verwendung
Kupfer $\rho = 8,9 \text{ g/cm}^3$	rot glänzend weich, zäh, dehnbar wärme- und stromleitend korrosionsbeständig weich und hart lötlbar	Abdeckungen, Verwahrungen Dachrinnen, Regenrohre Rohrleitungen Legierungen mit Zink → Messing
Zink $\rho = 7,1 \text{ g/cm}^3$	silber glänzend weich, gut bearbeitbar große Wärmedehnung korrosionsbeständig gut weich lötlbar	Abdeckungen, Verwahrungen Dachrinnen, Regenrohre Zinküberzug für Stahlbauteile Legierungen mit Kupfer und Titan → Titanzink
Blei $\rho = 11,3 \text{ g/cm}^3$	blaugrau, hohe Dichte weich, gut bearbeitbar oxidiert schnell korrosionsbeständig giftig !!	Dachanschlüsse Abdichtung für Abwasser und Kanalisation Legierungen mit Zinn → Weichlot
Nickel $\rho = 8,8 \text{ g/cm}^3$	gelblich-weiß	Legierungswerkstoff für nicht rostenden Stahl
Chrom $\rho = 7,2 \text{ g/cm}^3$	bläulich-weiß silber glänzend, hart korrosionsbeständig	Überzugswerkstoff für Metalle → galvanisch Vernickeln → galvanisch Verchromen

Chemische Grundlagen

NE-Leichtmetalle

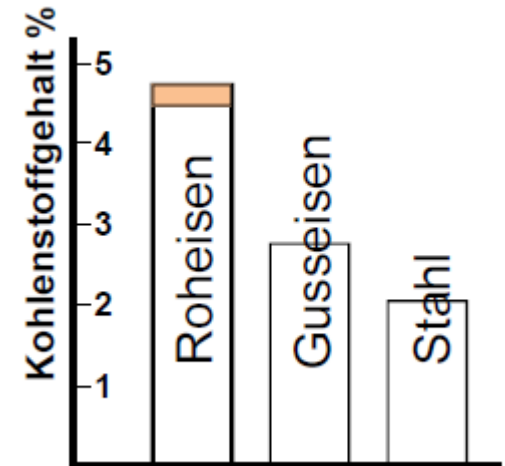
Tabelle 2: Nichteisen-Leichtmetalle

Metall	Eigenschaften	Verwendung
Aluminium $\rho = 2,7\text{g/cm}^3$	silbrig, matt weich wärme- und stromleitend korrosionsbeständig schweißbar	Dacheindeckungen Wandverkleidungen als Folie für Sperrschichten Legierungen mit Magnesium
Aluminium-Legierungen	silbrig-weiß, matt hohe Festigkeit gut bearbeitbar korrosionsbeständig gut gieß- und formbar	Fenster- und Türrahmen, Regenschutzschienen, Abdeckungen, Jalousien, Wandplatten, Türdrücker, Fensteroliven

Chemische Grundlagen

Korrosion/ Exkurs Werkstoff Stahl (Eisen)

- weit verbreitet mit unterschiedlichen Eigenschaften
- > 2.000 Werkstoffsorten in verschiedenen Gütern
- umweltfreundlich, da recyclingfreudig
- schweißbar und besonders vorteilhaft bei stoßartigen Belastungen
- **Eisen → Gusseisen → Stahl → Edelstahl**
- **Eisen** Fe → verschiedenen Oxidverbindungen, nicht so stabil → Stabilisierung durch Lackierungen oder
- **Galvanisierung von Fe:** mit unedleren Zn, Ni oder Cr (diese unedlen Metalle bilden stabile Oxidschutzschichten aus) → Edelstahl

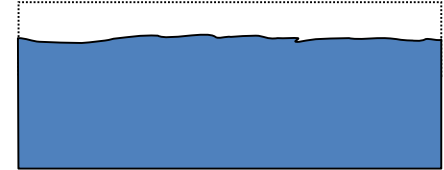


Chemische Grundlagen

Korrosion

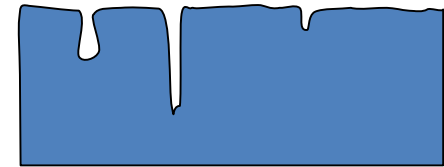
Ungefähr gleichmäßiger Flächenabtrag

Bei ausreichender Materialdicke relativ ungefährlich.
(Bsp. „Rosten“ von unlegiertem Stahl in der Atmosphäre)



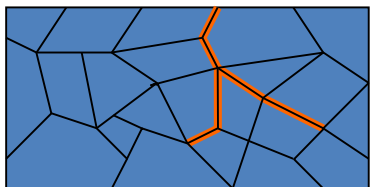
Lochfraßkorrosion

Gefährlich, kann innerhalb kurzer Zeit zu Durchlöcherung führen.
(Bsp. Aluminium in chloridhaltiger Lösung, Meerwasser)

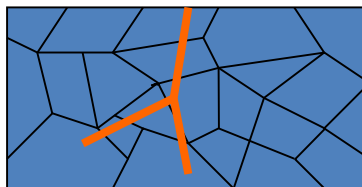


Risskorrosion

Bei der **interkristallinen** Korrosion verläuft der Korrosionsangriff entlang der Korngrenzen.



Bei der **intrakristallinen** Korrosion findet der Korrosionsangriff innerhalb der Körner statt.



Wird die Risskorrosion durch eine mechanische Zug- oder Eigenspannung (σ) gefördert, spricht man von **Spannungsriß-korrosion**.
(gefährlichste Korrosionsart, setzt meist unvermittelt ein!)

