

Das Konzept der Abscheidungspotentiale

Wenn die theoretische Zersetzungsspannung nicht ausreicht



LNCU.de
ID 35758
CC-BY-SA 4.0
Online abrufen



Bei einer Elektrolyse werden an der Elektrode nicht immer die Stoffe abgeschieden, die man aufgrund der elektrochemischen Spannungsreihe erwarten würde. Um vorherzusagen, welche Reaktion tatsächlich abläuft, benötigt man das Konzept der Abscheidungspotentiale.

Aufgaben

- 1** **Machen** Sie sich mit dem Konzept der Abscheidungspotentiale in **M1** vertraut.
- 2** **Füllen** Sie die Wertetabelle **Tab. 2** in **M2** aus. Beachten Sie hierbei, dass Sie die Abscheidungspotentiale an Graphit bei einem pH-Wert von 7 angeben sollen. **Skizzieren** Sie die Abscheidungspotentiale in **Abb. 2** und markieren Sie den Bereich der Überpotentiale.
- 3** **Berechnen** Sie die Zersetzungsspannung für eine wässrige Kupferchlorid-Lösung und **erklären** Sie, welche Gesamtreaktion bevorzugt abläuft.

M1 Das Konzept der Abscheidungspotentiale

Abscheidungspotential und Überpotential

Als **Abscheidungspotential** E_A bezeichnet man das Potential, das an einer Halbzelle anliegen muss, damit sich Ionen an der Elektrode abscheiden. An Platinelektroden entspricht das Abscheidungspotential dem Standardelektrodenpotential E^0 aus der elektrochemischen Spannungsreihe. In der Praxis weicht es jedoch häufig davon ab: Diese Abweichung an einer einzelnen Elektrode bezeichnet man als **Überpotential** $E_{\ddot{u}}$. Überpotentiale haben an der Anode ein positives und an der Kathode ein negatives Vorzeichen. Das tatsächliche Abscheidungspotential ergibt sich damit zu:

1 Das Abscheidungspotential

$$E_A = E_{\text{Red/Ox}}^0 + E_{\ddot{u}}$$

Überpotentiale treten bei allen Elektrolysereaktionen auf, sind aber besonders ausgeprägt, wenn **gasförmige Produkte** entstehen. Ihre Größe hängt von mehreren Faktoren ab:

- Der Art und Konzentration der abzuscheidenden Ionen
- Dem Elektrodenmaterial und dessen Oberflächenbeschaffenheit
- Temperatur, Druck und Stromdichte

Platinisiertes Platin hat aufgrund seiner Oberflächeneigenschaften den geringsten Einfluss auf das Abscheidungspotential. Graphit ist zwar kostengünstiger, weist aber deutlich größere Überpotentiale auf.

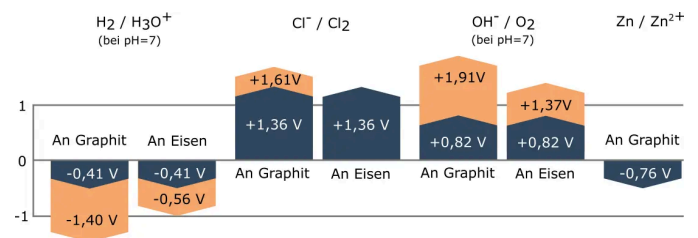


Abb. 1: Abscheidungspotentiale verschiedener Stoffe an verschiedenen Elektrodenmaterialien in einer Kochsalz-Lösung. Blau: Standardelektrodenpotential an Platinelektroden bei 25 °C, 101,3 kPa, pH = 7, c = 1 mol/L. Orange: Neues Abscheidungspotential unter Einbeziehung des Überpotentials. 1

Überpotentiale von Gasen

Gas	Elektrodenmaterial	$E_{\ddot{u}}$
Wasserstoff	Platin (platinisiert)	- 0,05
	Platin (blank)	- 0,35
	Graphit	- 0,97
	Quecksilber	- 1,15
Sauerstoff	Platin (platinisiert)	0,64
	Platin (blank)	1,28
	Graphit	1,09
Chlor	Platin (platinisiert)	0,026
	Platin (blank)	0,054
	Graphit	0,25

Tab. 1: Überpotentiale verschiedener Gase an verschiedenen Elektrodenmaterialien.

Zersetzungsspannung und Überspannung

An der Anode werden stets die Teilchen mit dem kleinsten Abscheidungspotential oxidiert, an der Kathode die Teilchen mit dem größten Abscheidungspotential reduziert. Es läuft immer der Gesamtvorgang ab, der die kleinste **Zersetzungsspannung E_Z** erfordert – also die Mindestspannung, die zum Betreiben der Elektrolyse nötig ist:

2 Die Zersetzungsspannung

$$E_Z = E_{A(\text{Anode})} - E_{A(\text{Kathode})}$$

Oft stellt man in der Praxis jedoch höhere Zersetzungsspannungen fest, als die elektrochemische Spannungsreihe vermuten lässt. Die Differenz zwischen der berechneten Spannung und der gemessenen Zersetzungsspannung bezeichnet man als Überspannung. Sie ist die messbare Auswirkung der Überpotentiale beider Elektroden auf die Gesamtzelle.

M2 Abscheidungspotentiale ermitteln

	Reaktionsgleichung	E^0	E(Red/Ox)	$E_{\bar{u}}$	E_A
Ox.	$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	1,36 V			
Ox.	$6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^-$	1,23 V			
Red.	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,35 V			
Red.	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0,83 V			
Red.	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71 V			

Tab. 2: Bestimmung der Abscheidungspotentiale an Graphit bei einem pH-Wert von 7.

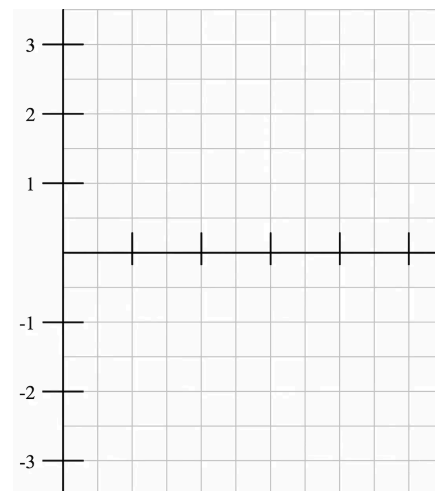


Abb. 2: Diagrammvorlage.



Übung: Elektrolyse von Schwefelsäure

- 4 **Geben** Sie an, welcher der in M3 genannten möglichen Elektrodenreaktionen am Plus- bzw. Minus-Pol ablaufen.
- 5 **Berechnen** Sie die zugehörigen Abscheidungspotentiale und die zu erwartende Zersetzungsspannung.
- 6 **Beurteilen** Sie, ob ein Solarzellen-Modul für die Elektrolyse ausreicht.

M3 Elektrolyse von Schwefelsäure

Wasserstoff aus Solarstrom



Abb. 3: Überschüssigen Solarstrom nutzen, um grünen Wasserstoff herzustellen. ²

Hintergrund

Die Gewinnung von **Solar-Wasserstoff** ist für unsere moderne Gesellschaft von zentraler Bedeutung, um die Industrie zu dekarbonisieren. Bisher wird Wasserstoff primär aus fossilen Energieträgern wie Erdgas gewonnen, wobei große Mengen CO₂ freigesetzt werden. Grüner Wasserstoff hingegen, erzeugt durch die Elektrolyse von Wasser mit Solarstrom, ermöglicht eine klimaneutrale Produktion von Düngemitteln, Stahl und synthetischen Kraftstoffen.

Von besonderer Bedeutung ist die **Elektrolyse einer Schwefelsäure** der Konzentration $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$. Es ist zu überlegen, ob eine solche Elektrolyse geeignet ist, um Solar-Wasserstoff 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?
- Welche elektrochemischen Reaktionen laufen an den Elektroden ab und wie groß ist die Zersetzungsspannung unter Einbeziehung der Überspannungen?

Zusatzinformationen

$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$
 blanke Platinelektroden
 Stromdichte: 10^{-3} A/cm^2

Beteiligte Ionen
 $\text{H}_3\text{O}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-$

Mögliche Elektrodenreaktionen

$$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$$

$$2 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^-$$

$$4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$$

Abb. 4: Zusatzinformationen zur Elektrolyse von Schwefelsäure. ³

Überpotentiale von Gasen

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

Abb. 5: Überpotentiale verschiedener Gase an verschiedenen Elektrodenmaterialien in Abhängigkeit der Stromdichte.



Weitergedacht

- 7 Begründen** Sie, ob das Konzept der Abscheidungspotentiale allein auf Elektrolysen beschränkt ist, oder ob es auch für galvanische Zellen gilt.
- 8 Führen** Sie den Versuch **V1** durch und **erklären** Sie die Beobachtungen unter Verwendung des Konzepts der Abscheidungspotentiale aus **M1**.
- 9 Erklären** Sie, warum sich elementares Natrium nicht aus einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung gewinnen lässt und **beschreiben** Sie mit **M4**, wie elementares Natrium stattdessen gewonnen werden kann.

V1 Elektrisches Malen

Materialien

- Schutzbrille
- Filterpapier
- Bleistiftmine

Durchführung


- Die Pole einer 9 V Batterie mit Experimentierkabeln durch Krokodilklemmen verbinden.



Alternativ: Graphitstab
2 Experimentierkabel

4 Krokodilklemmen


9 V Batterie

Chemikalien

 Natriumchlorid
Kochsalz

 0,1 % Phenolphthalein-Lösung 

Enthält Ethanol

 dest. Wasser

- Das Filterpapier mit einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung, der einige Spritzer Phenolphthalein-Lösung zugegeben wurde, tränken.
- Den Plus-Pol der Batterie mit dem Filterpapier verbinden.
- Den Minus-Pol der Batterie mit der Bleistiftmine (alternativ: Graphitstab) verbinden.
- Die Bleistiftmine über das Filterpapier bewegen.

Aufbau

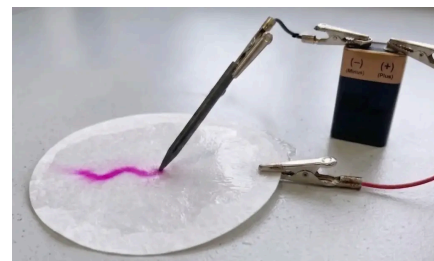





Abb. 6: Experimenteller Aufbau. ⁴

Entsorgen und Aufräumen

-  Das Filterpapier über den **Hausmüll** entsorgen.
-  Alle verunreinigte **Labormaterialien** spülen.
-  Alle Materialien an ihren **Ursprungsort** zurückstellen.

M4 Gewinnung von elementarem Natrium



Wenn elementares Natrium nicht aus einer wässrigen Lösung von Natriumchlorid gewonnen werden kann, lassen wir das Wasser einfach weg.

Ein anschauliches Beispiel für die Bedeutung der Abscheidungspotentiale ist die **Natriumgewinnung**: Bei der Elektrolyse einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung lässt sich kein elementares Natrium abscheiden, da Wasser ein deutlich günstigeres Abscheidungspotential hat und stattdessen **Wasserstoffgas** an der Kathode entsteht. Erst durch den Einsatz einer **Natriumchlorid-Schmelze** – der sogenannten Schmelzflusselektrolyse – kann Natrium gewonnen werden, da kein Wasser als Konkurrenz vorhanden ist. In der Technik übernimmt dies die DOWNS-Zelle, bei der eine Graphitsäule als Anode und ein Eisenring als Kathode in die Salzschnmelze eintauchen. Da reines Natriumchlorid erst bei 800 °C schmilzt, werden Calciumchlorid und Bariumchlorid zugesetzt, um die Schmelztemperatur auf ca. 600 °C zu senken.

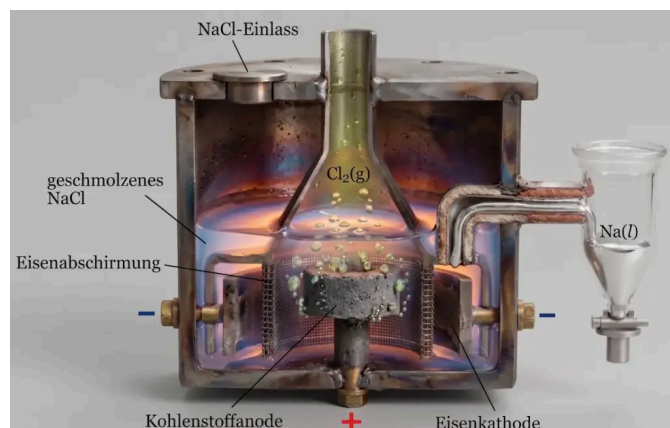


Abb. 7: Schematische Darstellung einer Schmelzflusselektrolyse von Natriumchlorid. ⁵

Einzelnachweise

- ¹ David Weninger, 2026, erstellt mit Inkscape
- ² David Weninger, 2026, Bild KI-generiert mit Nano Banana 2 von Google Gemini. Prompt: Fotorealistischer Solarpark auf grünem Feld, Fokus auf glänzende Solarflächen, goldene Stunde, weite Perspektive.
- ³ David Weninger, 2026
- ⁴ David Weninger, 2026. Bild KI-generiert mit Nano Banana 2 von Google Gemini. Prompt: Fotorealistische Nahaufnahme eines Chemieexperimentes zur Elektrolyse. Rundes, feuchtes Filterpapier auf weißem Labortisch mit einer leuchtend pinken, welligen Linie. Ein nackter Graphitstab berü

hrt das Papier und ist über ein schwarzes Kabel mit dem Minuspol einer 9V-Blockbatterie verbunden. Eine Krokodilklemme am Papierrand ist über ein rotes Kabel mit dem Pluspol verbunden.

- 5 David Weninger, 2026, Bild KI-generiert mit Google Nano Banana 2. Prompt: Fotorealistischer Querschnitt einer Down-Zelle zur Schmelzflusselektrolyse von NaCl. Industrielles Metalldesign, glühende Salzschnmelze, aufsteigendes Chlorgas und flüssiges Natrium. Neutraler grauer Hintergrund, minimalistische Textbeschriftungen ohne Rahmen, hochdetailliert.