

# Vom Redoxpotential zur Spannungsreihe

Elektronen fließen in einem metallischen Leiter = Draht nur dann, wenn eine **Potentialdifferenz = Spannung** zwischen den beiden Drahtenden existiert. Ebenso fließt der Elektronenstrom bei einer Redoxreaktion **vom Reduktionsmittel** (gibt Elektronen ab) **zum Oxidationsmittel** (nimmt Elektronen auf) nur, wenn eine solche Potentialdifferenz zwischen den korrespondierenden Redoxpaaren besteht. Berühren sich die beiden Redoxsysteme, also die betreffenden Metalle mit ihren jeweiligen Ionen in Lösung, dann findet der Elektronenstrom innerhalb **atomarer Dimensionen** statt (z.B. wenn man zwei verschiedene Metalle als Zahnfüllungen hat: Gold und Quecksilber [Amalgam]). Trennt man die beiden Redoxreaktionen jedoch **räumlich** voneinander und erfolgt der Elektronenstrom durch einen Draht, spricht man von einem **galvanischen Element**.

## Wie kommt die Potentialdifferenz zustande?

Jedes Metall besitzt das Bestreben, in wässriger Lösung Ionen zu bilden. Dieses Verhalten wird als **Lösungstension** bezeichnet, es ist von Metall zu Metall unterschiedlich. Qualitativ lässt es sich erklären aus dem Bestreben nach einen Konzentrationsausgleich: im festen (metallischen) Medium befinden sich **alle** Metallatome bzw. Metallionen, in wässriger Lösung keine. Es lösen sich jedoch von den Metallen keine Atome ab, sondern Ionen - unter Verlust von Elektronen. Die Abgabe von Elektronen ist ein energetischer Vorgang: das Atom wird ionisiert, **Ionisierungsenergie** muss aufgewendet werden. Gleichzeitig muss das Metallion aus dem Gitter der Metallatome herausgelöst werden, also muss auch **Sublimationsenergie** aufgewendet werden. Geht das Metall als Ion in Lösung, wird dagegen **Hydratisierungsenergie** frei, weil nun der Ladungszustand des Metallions auf ein größeres Volumen an hydratisierten Wassermolekülen verteilt wird: die Ladungsdichte sinkt.

Von der **Differenz aufzuwendender und freiwerdender Energien** hängt es ab, wie groß die Ladungstension eines Metalles ist.

Die Ladungstension hängt aber auch davon ab, wie groß die Konzentration der Ionen in der Lösung schon ist: bei großer Ionenkonzentration in der Lösung ist die Lösungstension kleiner und umgekehrt.

Im Daniell-Element besitzt das Zink eine große Lösungstension, das Bestreben der Zinkionen, zu Atomen zu werden, ist äußerst gering. Im Kupfer dagegen sind die Verhältnisse umgekehrt: die Cu-Atome besitzen eine ganz geringe Lösungstension, das Cu-Ion dagegen eine starke Tendenz, wieder zum Atom zu werden. Das bedeutet: auf der Zinkseite herrscht ein großer Lösungsdruck, also auch der Druck, Elektronen abzugeben, da ja ansonsten die Vorgänge in der Helmholtz-Doppelschicht zum Stillstand kommen, auf der Kupferseite ist es umgekehrt. Elektronen fließen vom Ort eines hohen Elektronendrucks zu Orten niedrigen Elektronendrucks, die **Elektronendruckdifferenz** ist also letztendlich die elektrische Potentialdifferenz.

Die **Lösungstension** eines Metalles als Elektronendonator im Gleichgewicht mit seinen Ionen führt nun in jeden Fall zur Ausbildung einer **Ladungsdoppelschicht** = elektrochemischen Doppelschicht = Helmholtz-Doppelschicht (siehe Text "Potentialbildung an Elektroden"). Ist das Metall allein im Gleichgewicht mit seinen Ionen, kommt der Lösungsvorgang wegen der Ausbildung dieser Doppelschicht bald zu Ende. Das bedeutet, ein Metall bildet mit seinen Ionen im Gleichgewicht ein elektrisches Potential aus, das **Elektrodenpotential E**. **Nur:** dieses Elektrodenpotential E ist alleine, für sich genommen nicht messbar. Eine Messung ist immer ein Vergleich: die Aussage über z.B. die Länge eines Gegenstandes ergibt sich aus dem Vergleich mit der Zentimeter-Skala. Diese leitet sich ab von der Meter-Skala, diese vom Erdumfang usw. usf. Das Elektrodenpotential E ist also als solches nicht messbar, aber wenigstens definierbar und nennbar. Erst der Vergleich zweier Elektrodenpotenziale ergibt als Potentialdifferenz eine messbare Spannung.

