

22. Halbtage

An diesem Praktikumstag empfiehlt es sich, Station 1 zuerst zu bearbeiten, da die NERNST-Gleichung die Grundlage der folgenden Stationen darstellt. Diese Station sollte daher zwei oder dreimal aufgebaut werden. Station 2-4 können in beliebiger Reihenfolge durchlaufen werden.

Station 1: Die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials – Einführung der Nernst-Gleichung

1.1 Einführung

Bei der Messung der Normalpotentiale wurde ein besonderer Wert darauf gelegt, dass die Metalle stets in Salzlösungen der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ eintauchen. Man kann daher vermuten, dass sich bei Lösungen anderer Konzentration andere Werte für die Potentiale ergeben. Diese Vermutung lässt sich auch durch folgende Fragestellung ausdrücken. Besteht eine Spannung zwischen zwei Halbzellen, bei denen gleiche Metalle in verschiedenen konzentrierte Ionen-Lösungen eintauchen?

Dieser Frage sollen Sie in den folgenden Versuchen nachgehen.

1.2 Versuche

1. Potentialdifferenz zwischen Ag-Elektroden, die in verschiedenen konzentrierte Silbernitrat-Lösungen eintauchen

Geräte und Chemikalien:

6 Schnappdeckelgläser, 2 Ag-Bleche (aus Set, möglichst sauber), Krokodilklemmen, Kaliumnitrat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), Silbernitrat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$, $0,1 \text{ mol/l}$, $0,01 \text{ mol/l}$, $0,001 \text{ mol/l}$, für zwei Gruppen werden jeweils etwa 50 ml Lösung benötigt), Voltmeter (Messbereich 200 mV), Filterpapier, Uhrglas, Pinzette

Durchführung:

Ein kleines Becherglas wird mit etwa 10 ml 1 molarer Silbernitrat-Lösung gefüllt. In die anderen Bechergläser füllt man die gleiche Menge an 1; 0,1; 0,01 und 0,001 molarer Silbernitrat-Lösung ein. Die beiden Bechergläser werden jeweils über ein KNO_3 -feuchtes Filterpapier miteinander verbunden. Für jeden Versuch muss man einen neuen Filterpapierstreifen benutzen. Die Silberelektroden werden in die Lösungen getaucht und über ein Voltmeter verbunden. Dabei sollte die Silber-Halbzelle mit $c = 1 \text{ mol/l}$ mit dem Pluspol des Voltmeters verbunden werden.

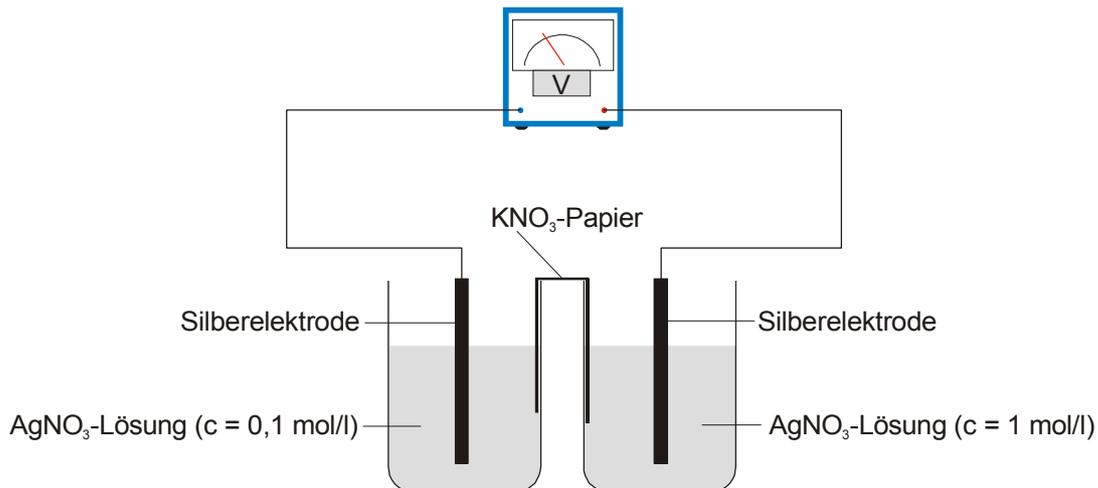


Abb. 7.24 Aufbau einer Silber-Konzentrationskette.

Entsorgung:

Geben Sie die Lösungen in den Behälter für Schwermetalle.

Auswertung:

1. Tragen Sie die gefundenen Werte in die Tabelle 7.6 ein.
2. In welche Richtung fließen jeweils die Elektronen?
3. Welche Vorgänge laufen an den Elektroden ab?

Konzentration	Potential gegen eine 1 molare Silbernitrat-Lösung	Potentialdifferenzen zu den jeweils vorangegangenen Konzentrationsketten	Potential zur Standard Wasserstoff-Halbzelle
1 M	0 V	-	$E = 0,8 \text{ V}$
0,1 M			$E = (0,8 - \dots) \text{ V} = \dots$
0,01 M			$E = (0,8 - \dots) \text{ V} = \dots$
0,001 M			$E = (0,8 - \dots) \text{ V} = \dots$

Tab. 7.6 Potentialdifferenzen bei Silber-Konzentrationsketten.

Bei dem Versuch stellen wir fest, dass bei einer Konzentrationsdifferenz von einer Zehnerpotenz die Spannung U um etwa $0,06 \text{ V}$ (genauer: $0,059 \text{ V}$) steigt. Bei einer Konzentrationsdifferenz von zwei Zehnerpotenzen sind es $(2 \cdot 0,059) \text{ V}$ usw.

Insgesamt gilt:

$$U = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{1 \text{ mol/l}}{[\text{Ag}^+]} \quad (1)$$

Bezieht man nun das Potential der Silber-Halbzellen mit geringerer Konzentration auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode, dann fällt der Wert kleiner aus als der der Silber-Halbzelle mit der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$. Dies liegt daran, dass bei geringerer Ionen-Konzentration die oxidierende Wirkung der Lösung nachlässt. Demnach muss von $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ V}$ die gemessene Potentialdifferenz abgezogen werden, um das Potential der Silber-Halbzelle mit geringerer Konzentration zu erhalten, z.B.

$$E(\text{Ag} / \text{Ag}^+ ; c = 0,01 \text{ mol/l}) = 0,8 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{1 \text{ mol/l}}{10^{-2} \text{ mol/l}} \quad (2)$$

bzw. (bei Logarithmieren des Kehrwerts)

$$E(\text{Ag} / \text{Ag}^+ ; c = 0,01 \text{ mol/l}) = 0,8 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{10^{-2} \text{ mol/l}}{1 \text{ mol/l}} \quad (3)$$

Da in der Silber-Halbzelle mit $c = 1 \text{ mol/l}$ die Silber-Ionen reduziert werden, während das Silber in den Halbzellen mit geringerer Konzentration oxidiert wird (was Sie bestimmt auch in Aufgabe 3 herausgefunden haben!), lässt sich Gleichung (3) auch folgendermaßen schreiben:

$$E = E^0 + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (4)$$

Gleichung (4) ist ein Spezialfall der so genannten **NERNST-Gleichung**, die den Zusammenhang zwischen dem Elektroden-Potential eines beliebigen Redoxsystems und der Elektrolyt-Konzentration beschreibt.

Im folgenden Versuch wird sich herausstellen, dass auch die Anzahl der übertragenen Elektronen in der NERNST-Gleichung eine Rolle spielt.



Abb. 7.25 WALTER NERNST (1864 bis 1941), Physikochemiker, Professor in Göttingen, Nobelpreis für Chemie 1920

2. Potentialdifferenzen zwischen Cu-Elektroden in verschieden konzentrierten Kupfernitratlösungen

Geräte und Chemikalien:

6 Schnapdeckelgläser, 2 Cu-Bleche (aus Set, möglichst sauber), Kaliumnitrat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), Kupfernitratlösung ($c = 1 \text{ mol/l}$, $0,1 \text{ mol/l}$, $0,01 \text{ mol/l}$, $0,001 \text{ mol/l}$), Voltmeter, Filterpapier, Uhrglas, Pinzette

Durchführung, Entsorgung und Auswertung:

Siehe vorheriger Versuch.

Versuchen Sie, den Zusammenhang zwischen Ionenladung und konzentrationsabhängigem Potential mit in die gefundene Gleichung einzuordnen.

Konzentration	Potential gegen eine 1 molare Kupfernitratlösung	Potentialdifferenzen zu den jeweils vorangegangenen Konzentrationsketten	Potential zur Standard Wasserstoff-Halbzelle
1 M	0 V	-	E = 0,35 V
0,1 M			E = (0,35 -) V =
0,01 M			E = (0,35 -) V =
0,001 M			E = (0,35 -) V =

Tab. 7.7 Potentialdifferenzen bei Kupfer-Konzentrationsketten.

Bei diesem Versuch ergibt sich, dass bei einer Konzentrationsdifferenz von einer Zehnerpotenz die Spannung U um etwa $\frac{1}{2} \cdot 0,059 \text{ V}$ steigt. Demnach ist zu vermuten, dass Gleichung (4) in diesem Fall um die Zahl 2 (es werden 2 Elektronen übertragen) und im allgemeinen Fall um die Zahl z erweitert werden muss. Insgesamt ergibt sich daraus:

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (5)$$

Gleichung (5) sollten Sie sich auf jeden Fall für die Zukunft merken!

WALTER NERNST fand auf thermodynamischem Weg die nach ihm benannte Gleichung. In exakter Form lautet sie:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (6)$$

mit $R = 8,3144 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
 $F = 96487 \text{ C/mol}$
 $T = \text{thermodynamische Temperatur in K}$
 $z = \text{Anzahl der übertragenen Elektronen}$

Bei Raumtemperatur $T = 298 \text{ K}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), bei der im Allgemeinen die Messungen durchgeführt werden, und einer Umformung des natürlichen Logarithmus in den Zehner-Logarithmus $\ln x = 2,3026 \lg x$ erhält man Gleichung (5).

Tabelle 7.8 zeigt die NERNST-Gleichung für einige Redoxpaare. Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass definitionsgemäß die Konzentration der Metalle und Nichtmetalle sowie fester Stoffe, die an der Redoxreaktion beteiligt sind, gleich 1 gesetzt wird. Dies führt zu einer Vereinfachung der NERNST-Gleichung. Sie kennen dies bereits vom Massenwirkungsgesetz heterogener Gleichgewichte. Des weiteren fällt, wie in anderen Fällen auch, die Konzentration an Wasser weg, da sie bereits in E^0 einbezogen ist.

Redoxpaar	NERNST-Gleichung
$\text{Me(s)} \leftrightarrow \text{Me}^{z+}(\text{aq}) + z \text{e}^-$	$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg[\text{Me}^{z+}]$
$\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg[\text{H}_3\text{O}^+]^2$ $= 0,059 \text{ V} \cdot \lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$
$2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$ $= E^0 - 0,059 \text{ V} \cdot \lg[\text{Cl}^-]$
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$E = E^0 + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 12 \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrow \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^-$	$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$

Tab. 7.8 NERNST-Gleichung einiger Redoxpaare.

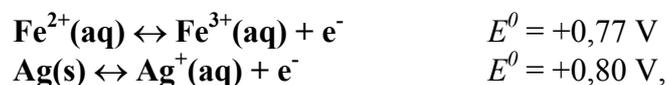
Aufgaben:

- Berechnen Sie die Elektroden-Potentiale für Cu/Cu²⁺- und Au/Au³⁺-Halbzellen bei Konzentrationen von [Me^{z+}] = 0,1 mol/l und [Me^{z+}] = 0,001 mol/l.
- In einer galvanischen Zelle Zn/Zn²⁺//Cu²⁺/Cu beträgt die Konzentration der Kupfer-Ionen: [Cu²⁺] = 0,2 mol/l. Die Zellspannung beträgt U = 1,4 V. Berechnen Sie die Konzentration der Zink-Ionen in der Zn/Zn²⁺-Halbzelle.

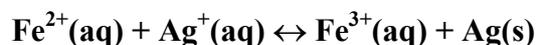
Info

Elektroden-Potentiale und das chemische Gleichgewicht

Verbindet man eine Ag/Ag⁺-Halbzelle mit einer Fe²⁺/Fe³⁺-Halbzelle, ergibt sich ein galvanisches Element aus den Redoxpaaren



deren Standard-Elektroden-Potentiale nahe beieinander liegen. Ist die Konzentration der Eisen(II)-Ionen groß gegenüber der Konzentration der Eisen(III)-Ionen, so ist die Ag/Ag⁺-Halbzelle die Akzeptor-Halbzelle und die Fe²⁺/Fe³⁺-Halbzelle die Donator-Halbzelle; denn das Redoxpotential $E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ ist kleiner als $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$. Die Zellreaktion verläuft von links nach rechts.



Bei einer hohen Eisen(III)- und einer kleinen Eisen(II)-Ionen-Konzentration wird dagegen das Potential

$$E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}) = E^0 + \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right]$$

nach der NERNST-Gleichung so groß, dass jetzt die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Halbzelle die Akzeptor- und die Ag/Ag^+ -Halbzelle die Donator-Halbzelle ist. Die Zellreaktion verläuft nun von rechts nach links.

Die Richtung dieser umkehrbaren Redoxreaktion wird also bei gleicher Silber-Ionen-Konzentration durch das Konzentrationsverhältnis von Eisen(III)- zu Eisen(II)-Ionen bestimmt.

Ist die Eisen(II)-Ionen-Konzentration höher als die Eisen(III)-Ionen-Konzentration, dann gilt für die Zellspannung des galvanischen Elements:

$$U = E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}).$$

Bei Stromfluss in dieser Zelle sinkt durch die ablaufende Zellreaktion die Konzentration der Eisen(II)-Ionen und die Konzentration der Eisen(III)-Ionen nimmt zu. Das Potential $E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ wird größer. Gleichzeitig sinkt in der Silber-Halbzelle die Silber-Ionen-Konzentration; das Potential $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ wird kleiner. Die Zellspannung sinkt.

Ist die Spannung auf $U = 0 \text{ V}$ gesunken, fließt kein Strom mehr und es läuft keine Reaktion mehr ab. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht.

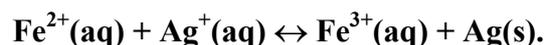
Dann ist: $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$

$$E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln[\text{Ag}^+] = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right]$$

$$E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \left(\ln \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] - \ln[\text{Ag}^+] \right)$$

$$\Delta E^0 = \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ag}^+]} \right]$$

Der Term $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ag}^+]}$ ist nichts anderes als der Massenwirkungsquotient der Redoxreaktion



Im Gleichgewicht gilt:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ag}^+]}$$

Daraus folgt:

$$\Delta E^0 = \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln K$$

$$\ln K = \frac{F \cdot z \cdot \Delta E^0}{R \cdot T}$$

bzw. bei 25 °C:

$$\Delta E^0 = \frac{0,059 V}{z} \cdot \lg K$$

$$\lg K = \frac{z \cdot \Delta E^0}{0,059 V} = \frac{0,03 V}{0,059 V} = 0,51$$

$$\underline{K = 3,2}$$

Dieser Zusammenhang zwischen der Differenz der Standard-Elektroden-Potentiale und der Gleichgewichtskonstante gilt allgemein für jede beliebige Redoxreaktion.

Für die Redoxreaktion zwischen Eisen(II)-Ionen und Silber-Ionen ist die berechnete Gleichgewichtskonstante $K = 3,2$ (bei 25 °C). Dies bedeutet, dass diese Redoxreaktion eine typische Gleichgewichtsreaktion ist, bei der im Gleichgewicht alle Reaktionspartner, Edukte wie Produkte, in deutlichen Konzentrationen vorliegen. Bei den meisten Redoxreaktionen ist dies jedoch anders, denn schon kleine Potentialdifferenzen ergeben große Gleichgewichtskonstanten. So ist beispielsweise die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zwischen Zink-Atomen und Kupfer-Ionen $K = 10^{37}$ (bei 25 °C) bei einer Potentialdifferenz von $\Delta E^0 = 1,1$ V. Das Gleichgewicht liegt also vollständig auf der Seite der Produkte. Kupfer-Ionen liegen im Gleichgewicht in kaum messbaren Konzentrationen vor. Bei solchen Reaktionen, bei denen Konzentrationsbestimmungen nicht mehr in Frage kommen, bietet sich die Messung der Potentialdifferenzen ΔE^0 als Methode zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten an.

Aufgabe:

Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



bei Standardbedingungen. Interpretieren Sie das Ergebnis.

Station 2: Funktionsweise der Glaselektrode

2.1 Einführung

Wenn es in der Analytischen Chemie darauf ankommt, sehr geringe Konzentrationen nachzuweisen, bietet es sich an, Spannungen zu messen. Man bedient sich dabei der Konzentrationsabhängigkeit der Potentialdifferenzen, die sich in der NERNST-Gleichung

$$E = E^0 + \frac{0,059 V}{z} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (\text{bei Standardbedingungen})$$

widerspiegelt (Station 1).

Im Kapitel „Säure-Base-Reaktionen“ haben wir bereits ein pH-Meter kennen gelernt, um pH-Wert-Bestimmungen z.B. von Pufferlösungen durchzuführen. Damals war das pH-Meter allerdings eine „Black Box“ für uns. Mit Hilfe der Kenntnis über Potentialdifferenzen sind wir nun in der Lage, die Funktionsweise eines pH-Meters zu verstehen.

2.2 Theorie

Im Prinzip beruht die pH-Wert-Messung auf der Messung von Potentialdifferenzen zwischen zwei Wasserstoff-Halbzellen.

Die NERNST-Gleichung lautet für die hier ablaufende Redoxreaktion



$$E = 0 V + \frac{0,059 V}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2]} = 0,059 V \cdot \lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -0,059 V \cdot \text{pH}$$

Demnach besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem Potential einer Wasserstoff-Halbzelle und somit kann aus der Spannung zwischen einer Standard-Wasserstoff-Halbzelle und einer Wasserstoff-Halbzelle unbekannter Oxonium-Ionen-Konzentration der pH-Wert berechnet werden.

In der Praxis ist die pH-Messung eine der häufigsten Konzentrationsbestimmungen und wird routinemäßig durchgeführt. Dazu sind Anordnungen wie in Abb. 7.26 wenig geeignet. Sie sind zu aufwendig. Deshalb hat man Messelektroden durch Kombination verschiedener Redoxpaare entwickelt, wobei sich heute die **Einstabmessketten** (Abb. 7.27) durchgesetzt haben und in der Praxis allgemein angewandt werden.

Diese bestehen aus einem Doppelglasrohr aus zwei Halbzellen, einer **äußeren Referenzelektrode** und einer **inneren Referenzelektrode**, die über eine semipermeable Glasmembran mit der Messlösung verbunden ist. An dieser Glasmembran bildet sich eine Potentialdifferenz aus, die nur vom pH-Wert der Messlösung abhängt und von der Messkette gemessen wird.

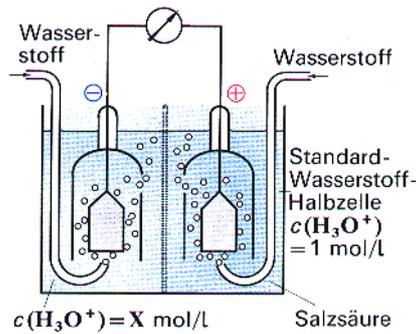


Abb. 7.26 Galvanisches Element aus zwei Wasserstoff-Halbzellen.

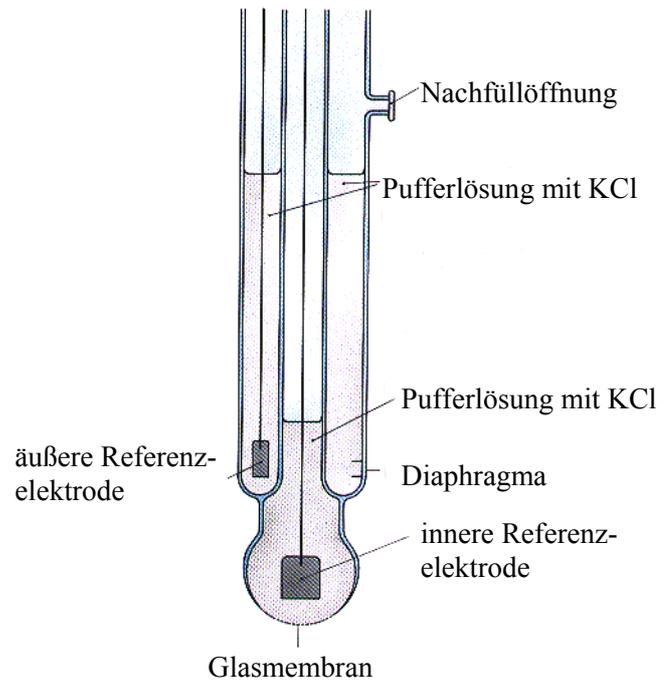


Abb. 7.27 Längsschnitt durch eine pH-Einstabmesskette.

Im Folgenden soll nun die Funktionsweise einer Glaselektrode näher erläutert werden. Eine Glaselektrode muss stets gut gewässert sein, was eine Quellung der äußeren Glasmembranwand zur Folge hat:



$\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ reagiert amphoter, d.h. es kann sowohl Protonen aufnehmen als auch abgeben. Besitzt nun die Messlösung einen geringen pH-Wert und demnach einen Hydronium-Ionen-Überschuss, so werden Protonen von der äußeren Glasmembranwand aufgenommen. Die äußere Seite der Glasmembran lädt sich damit positiv auf.

Der Ladungstransport dieser positiven Ladung zur inneren Seite der Glasmembran erfolgt über die sich im Glas befindlichen Natrium-Ionen. An der inneren Seite der Glasmembran werden schließlich Protonen abgegeben, die von der Pufferlösung neutralisiert werden. Da für diesen Neutralisationsprozess Anionen verbraucht werden, müssen für einen Ladungsausgleich von der Ag/AgCl-Elektrode Cl^- -Ionen nachgeliefert und die dabei freiwerdenden Ag^+ -Ionen an der Ag-Elektrode reduziert werden. Die innere Bezugselektrode wird dadurch zur Kathode (Elektronen-Akzeptor). Gleichzeitig wird die äußere Bezugselektrode zur Anode (Elektronen-Donator). Dies bewirkt insgesamt eine Potentialdifferenz, die allein von der H^+ -Konzentration der Messlösung abhängt.

Station 3: Potentiometrische Titration

3.1 Einführung

Die potentiometrische Bestimmung des pH-Wertes mit Hilfe einer Glaselektrode kennen Sie bereits. An dieser Station lernen Sie nun, mit Hilfe potentiometrischer Titrations den Gehalt an Halogenid-Ionen zu bestimmen.

3.2 Versuch

Bestimmung der Ag^+ -Ionenkonzentration einer Lösung

Geräte und Chemikalien:

3 Bechergläser (100 ml), Filterpapier, Uhrglas, Pinzette, 2 Ag-Elektroden (Bleche aus Set), Magnetrührer, Bürette, Silbernitrat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Salzsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Vollpipette (10 ml), Messzylinder (10 ml), konz. KNO_3 -Lösung, Voltmeter, Verbindungskabel

Durchführung:

In das erste Becherglas werden 10 ml Analysenlösung pipettiert und mit KNO_3 -Lösung und Wasser auf etwa 50 ml aufgefüllt. Das zweite Becherglas wird mit etwa 10 ml AgNO_3 -Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) sowie etwas KNO_3 -Lösung und Wasser gefüllt. In die Bechergläser werden jeweils eine Silberelektrode getaucht und diese über ein Voltmeter verbunden. Als Salzbrücke dient ein mit KNO_3 getränktes Filterpapier.

Die Bürette wird mit 0,1 molarer Salzsäure gefüllt. Unter Rühren lässt man nun langsam aus der Bürette die Salzsäure in die Ag^+ -Analysenlösung tropfen und notiert die nach Zugabe von jeweils 0,5-1 ml gemessene Spannung (Abb. 7.28). Die Titration wird wiederholt, wobei nun am Äquivalenzpunkt kleine Volumina zugegeben werden.

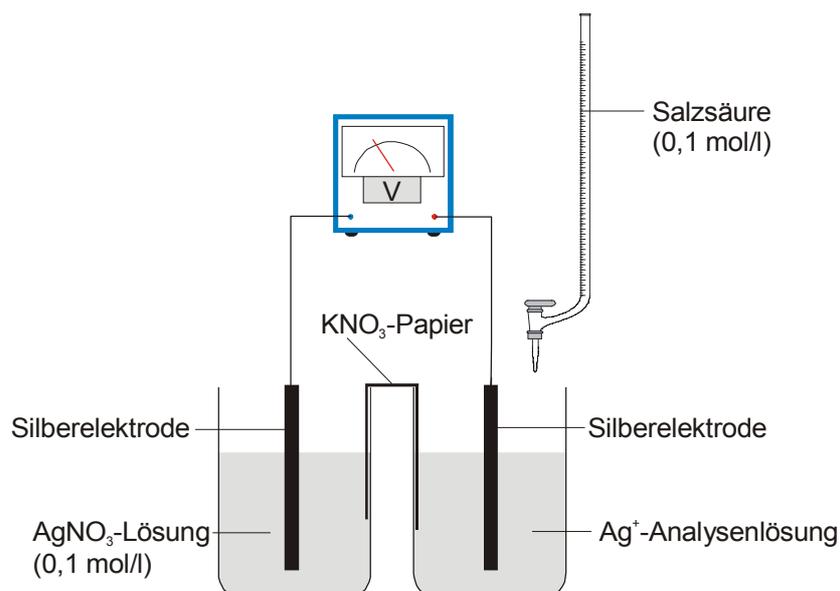


Abb. 7.28 Versuchsaufbau zur potentiometrischen Titration von Ag^+ -Ionen.

Entsorgung:

Die Bezugshalbzelle kann von den folgenden Gruppen weiterverwendet werden. Dasselbe gilt für die Salzsäure in der Bürette. Zum Schluss werden die Silberlösungen in den Behälter für Schwermetalle und die Salzsäure in den Ausguss gegeben.

Auswertung:

1. Zeichnen Sie die Titrationskurve.
2. Wo liegt der Äquivalenzpunkt?
3. Wieviel mg Ag^+ -Ionen sind in Ihrer Analysenlösung?

Aufgabe:

Eine galvanische Zelle besteht aus einer Cu/Cu^{2+} -Halbzelle ($c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/l}$) und einer Ag/Ag^+ -Halbzelle ($c(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/l}$). Es wird so viel Natriumiodid zur Silber-Halbzelle zugegeben, dass die Iodid-Ionen-Konzentration $c(\text{I}^-) = 0,1 \text{ mol/l}$ beträgt. Berechnen Sie die Zellspannung vor und nach der Zugabe von Natriumiodid (Löslichkeitsprodukt $K_L(\text{AgI}) = 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2$).

Station 4: Die pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen

Die Redoxpotentiale einiger Redoxpaare sind stark abhängig vom pH-Wert der Lösung wie beispielsweise das Potential des Redoxpaares $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$, das mit zunehmender Oxonium-Ionen-Konzentration steigt (s. vergangenen Praktikumstag). Dieses Verhalten ist auch nach der NERNST-Gleichung zu erwarten.

Für das Redoxpaar



gilt die NERNST-Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

In einer sauren Permanganat-Lösung vom pH-Wert 1 und einem angenommenen Konzentrationsverhältnis von $[\text{MnO}_4^-] : [\text{Mn}^{2+}] = 1000 : 1$ ist das berechnete Redoxpotential:

$$E = 1,51 \text{ V} + 0,012 \text{ V} \cdot \lg \frac{10^3 \cdot (10^{-1})^8}{1} = 1,51 \text{ V} + 0,012 \text{ V} \cdot \lg 10^{-5} = 1,46 \text{ V}$$

In einer schwach sauren Lösung vom pH-Wert 3 nimmt das Redoxpotential den folgenden Wert an:

$$E = 1,51 \text{ V} + 0,012 \text{ V} \cdot \lg 10 (10^{-3})^8 = 1,26 \text{ V}$$

Dies bedeutet, dass Permanganat-Ionen in stark saurer Lösung stärker oxidierend wirken als in schwach saurer Lösung. So sind Permanganat-Ionen in salzsaurer Lösung in der Lage, Chlorid-Ionen zu oxidieren. In essigsaurer Lösung ist dies nicht der Fall. Bromid-Ionen werden dagegen von Permanganat-Ionen auch bei pH 3 oxidiert (s. Spannungsreihe).

Aufgabe:

Wie Sie aus der Iodometrie wissen, reagieren Iodat-Ionen mit Iodid-Ionen in saurer Lösung zu molekularem Iod. In neutraler Lösung läuft diese Reaktion praktisch nicht ab. Erklären Sie dies anhand der Reaktionsgleichung.

Station 5: Lernkontrolle

An dieser Station können Sie mit Hilfe von verschiedenen Übungen nochmals überprüfen, ob Sie das Gelernte auch wirklich verstanden haben. Versuchen Sie zunächst, die Aufgaben eigenständig zu lösen, bevor Sie sich die Lösungen anschauen.

5.1 Aufgaben

1. Aus den beiden folgenden Halbzellen wird eine galvanische Zelle zusammengestellt: Sn/Sn^{2+} ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) und Pb/Pb^{2+} ($c = 0,001 \text{ mol/l}$).
 - a) In welche Richtung fließen die Elektronen? Benennen Sie Akzeptor- und Donatorhalbzelle.
 - b) Welche Spannung stellt sich ein?
2. Eine Konzentrationszelle besteht aus zwei Wasserstoff-Halbzellen. Die Konzentrationen der Hydronium-Ionen in den Elektrolyten betragen $c(\text{H}^+) = 0,1 \text{ mol/l}$ und $c(\text{H}^+) = 0,0001 \text{ mol/l}$. Berechnen Sie die Spannung der galvanischen Zelle.
3. An der folgenden galvanischen Zelle wird eine Spannung von $0,06 \text{ V}$ gemessen: $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+} (0,01 \text{ mol/l}) // \text{PbSO}_4(\text{gesättigt})/\text{Pb}$
Berechnen Sie näherungsweise das Löslichkeitsprodukt von Bleisulfat.
4. Eine galvanische Zelle besteht aus einer Wasserstoff-Halbzelle und einer unbekanntem Halbzelle, beide unter Standard-Bedingungen. Beim Verdünnen der Lösung in der unbekanntem Halbzelle wird die Spannung der galvanischen Zelle größer. Welche der folgenden Aussagen kann/können richtig sein:
 - I. Es handelt sich um eine Zn^{2+}/Zn -Halbzelle,
 - II. es handelt sich um eine Cu^{2+}/Cu -Halbzelle,
 - III. es handelt sich um eine Cl_2/Cl^- -Halbzelle.Begründen Sie Ihre Antwort auf der Grundlage der NERNST-Gleichung.

5.2 Lösungen

1.a)

$$E(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = -0,14 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0,1 = -0,17 \text{ V}$$

$$E(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 10^{-3} = -0,22 \text{ V}$$

Donatorhalbzelle ist die Blei-Halbzelle, die Zinn-Halbzelle wirkt als Elektronenakzeptor. Die Elektronen fließen von der Blei- zur Zinn-Halbzelle.

b) $U = E_A - E_D = -0,17 \text{ V} - (-0,22 \text{ V}) = 0,05 \text{ V}$

2.

$$E = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]_A}{[\text{H}^+]_D} = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 0,18 \text{ V}$$

3.

$$E = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{c_A}{c_D} = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{0,01 \text{ mol/l}}{c_D} = 0,06 \text{ V}$$

$$\frac{0,06 \text{ V}}{0,03 \text{ V}} = \lg \frac{0,01 \text{ mol/l}}{c_D} = \lg 0,01 - \lg c_D$$

$$\lg c_D = -2 - \frac{0,06}{0,03} = -2 - 2 = -4$$

$$c_D = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/l} = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_L = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-8} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$$

4. Richtig sind I und III.

I.

$$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

Die Zinkhalbzelle wirkt unter Standard-Bedingungen als Donatorhalbzelle. Beim Verdünnen wird das Halbzellenpotential kleiner. Demnach steigt die Spannung der Zelle: $U = E_A - E_D$.

II.

$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

Die Kupfer-Halbzelle wirkt unter Standard-Bedingungen als Akzeptorhalbzelle. Beim Verdünnen wird das Halbzellenpotential kleiner, die Spannung der Zelle sinkt.

III.

$$E(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \lg[\text{Cl}^-]$$

Die Chlor-Halbzelle wirkt unter Standard-Bedingungen als Akzeptorhalbzelle. Beim Verdünnen wird das Halbzellenpotential größer, die Spannung der Zelle steigt.

23. Halbtage**Station 1: Elektrochemische Stromquellen - Batterien****1.1 Einführung**

Vor der Erfindung der Dynamomaschine im Jahr 1866 durch den deutschen Ingenieur SIEMENS waren galvanische Zellen die einzigen brauchbaren Stromquellen. Auch wenn heute die Versorgung der Industrie und Haushalte mit elektrischem Strom durch Kraftwerke erfolgt, so haben galvanische Zellen vor allem als ortsunabhängige Stromquellen weiterhin große Bedeutung.

1.2 Das Leclanché-Element - die Trockenbatterie

Die heute für Taschenlampen, Spielzeug und elektrische Kleingeräte gebräuchlichen Batterien wurden auch bereits vor mehr als 100 Jahren von dem französischen Chemiker LECLANCHÉ entwickelt und bei der Pariser Weltausstellung 1867 der Öffentlichkeit vorgestellt. Das Besondere an dieser nach ihm benannten *LECLANCHÉ-Zelle* liegt darin, dass diese statt einer Elektrolyt-Lösung eine feuchte Elektrolyt-Paste enthält. Dadurch ist die Zelle „trocken“.

Die LECLANCHÉ-Zelle besteht aus einem Zink-Becher (Minus-Pol) und einem Kohlestab in der Mitte (Plus-Pol), der von einer feuchten Paste aus Braunstein, Ruß, Ammoniumchlorid und Stärke umgeben ist. Braunstein (Mangandioxid) ist hier das Oxidationsmittel, Ruß wird zugesetzt, um die elektrische Leitfähigkeit der Zelle zu erhöhen, Ammoniumchlorid dient als Elektrolyt und Stärke verdickt das wässrige Gemisch zu einer Paste.

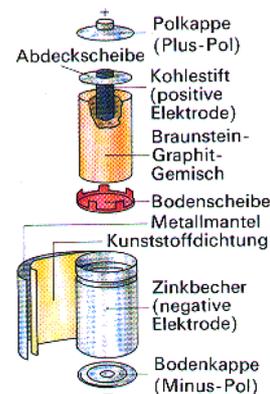


Abb. 7.29 Aufbau einer LECLANCHÉ-Rundzelle.

Versuch: Modell einer Trockenbatterie**Geräte und Chemikalien:**

Becherglas (400 ml), Zinkbecher, Extraktionshülse, Kohleelektrode mit Anschlussbuchse, Voltmeter, Glühlampe, Braunstein, Ammoniumchlorid, Aktivkohlepulver, konz. Ammoniumchlorid-Lösung, Isolierband

Durchführung:

Aus NH_4Cl , Braunstein, Aktivkohlepulver und Wasser wird ein Brei angerührt und in die Extraktionshülse eingefüllt. In diesen Brei wird eine Kohleelektrode eingeführt. Der herausragende Teil ist durch Isolierband gegen hineindiffundierenden Luftsauerstoff abgeschirmt. Die Hülse wird in den Zinkbecher gestellt. Als Elektrolytlösung verwendet man konzentrierte NH_4Cl -Lösung. Man verbindet nun die Zinkelektrode mit der Kohleelektrode über das Glühlämpchen oder das Voltmeter (Abb. 7.30).

Man kann die einmal fertiggestellte Batterie immer wieder verwenden, wenn man die NH_4Cl -Lösung in eine Flasche gießt und die Extraktionshülse samt Inhalt vom Zinkblech getrennt aufbewahrt.

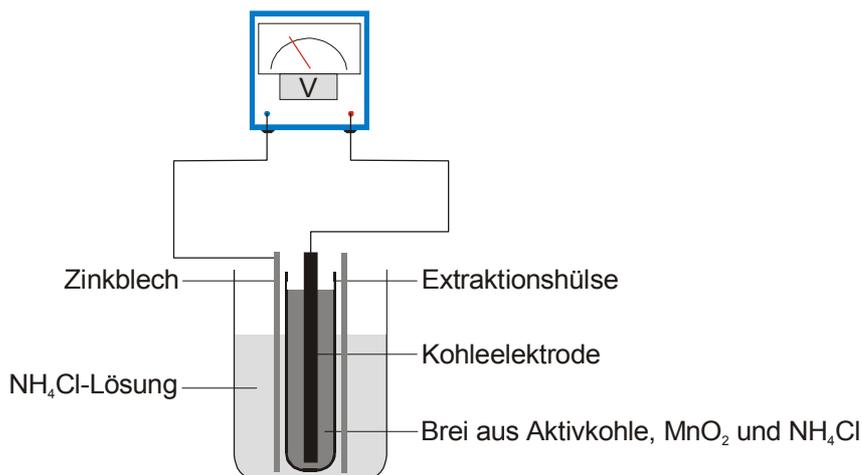


Abb. 7.30 Versuchsaufbau für die Trockenbatterie.

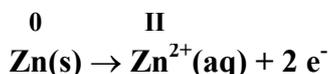
Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Extraktionshülse kann mit Inhalt in den Abfall geworfen und die Ammoniumchlorid-Lösung mit viel Wasser in den Abguss gegeben werden.

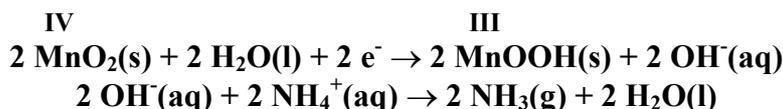
Erläuterung:

An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab:

Minus-Pol: Oxidation von Zink:



Plus-Pol: Reduktion von Mangandioxid, vereinfacht formuliert:

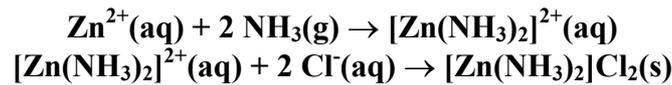


Die Zellspannung der LECLANCHÉ-Zelle beträgt in unbelastetem Zustand $U = 1,5 \text{ V}$. Bei Betrieb der Zelle sinkt allerdings die Spannung. Dies hat folgenden Grund:

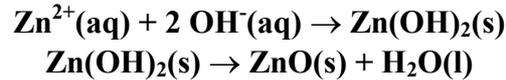
$$U = E(\text{MnOOH}/\text{MnO}_2) - E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$$

Beim Betrieb der Batterie steigt die Konzentration an OH^{-} -Ionen, damit sinkt das Potential des Redoxpaares $\text{MnOOH}/\text{MnO}_2$. Gleichzeitig steigt die Zn^{2+} -Konzentration und damit das Potential des Redoxpaares Zn/Zn^{2+} . Dies hat eine Erniedrigung der Potentialdifferenz zur Folge.

Des weiteren bildet sich am Plus-Pol gasförmiges Ammoniak, das die Kohle-Elektrode von der Umgebung isoliert, wodurch der Widerstand der Zelle ansteigt. So ist es zu erklären, dass bei längerem Betrieb einer LECLANCHÉ-Zelle auch die Stromstärke allmählich abnimmt. In einer Betriebspause erholt sich die Zelle allerdings wieder, da der gebildete Ammoniak in die Zelle diffundiert und mit den am Minus-Pol entstandenen Zink-Ionen zu Aminokomplexen reagiert, die mit den vorhandenen Chlorid-Ionen ein schwer lösliches Salz bilden.



Eine weitere Sekundärreaktion ist die Bildung von schwer löslichem Zinkhydroxid aus den am Minus-Pol entstehenden Zink-Ionen und den am Plus-Pol gebildeten Hydroxid-Ionen, die durch Diffusion zusammentreffen. Im Laufe der Zeit „altert“ dieses Zinkhydroxid, d.h. unter Wasserabspaltung bildet sich Zinkoxid.



Nach längerem Betrieb sind LECLANCHÉ-Zellen nicht mehr auslaufsicher. Der Zink-Becher kann im Laufe der Zeit porös werden, und bei der Alterung des Zinkhydroxids wird Wasser gebildet, das dann auslaufen kann. Man sollte aus diesem Grund Batterien aus elektrischen Geräten nach dem Gebrauch immer herausnehmen. Dadurch werden Schäden am Gerät vermieden.

Lernkontrolle

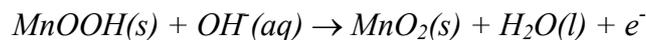
Lösen Sie zum besseren Verständnis die folgenden Aufgaben. Als Kontrolle dienen die Lösungsvorschläge.

Aufgaben:

1. LECLANCHÉ hat für die erste von ihm entwickelte Zelle einen Zinkstab verwendet. Welche Vorteile haben die heute verwendeten Zinkbleche bzw. -becher?
2. Warum kann als unerwünschte, aber nicht zu vermeidende Nebenreaktion immer auch eine Wasserstoff-Entwicklung an der Zink-Elektrode der LECLANCHÉ-Zelle auftreten?
3. Erklären Sie anhand der NERNST-Gleichung, dass das Potential des Redoxpaares $\text{MnOOH}/\text{MnO}_2$ während des Betriebs der LECLANCHÉ-Zelle und damit die Zellspannung sinkt.
4. Weshalb erholt sich eine LECLANCHÉ-Zelle schneller, wenn man sie auf eine Heizung legt?
5. Welches Reaktionsprodukt der LECLANCHÉ-Zelle kann wie Zinkhydroxid ebenfalls durch Altern Wasser abspalten und dadurch das Auslaufen der Zelle fördern?
6. Erklären Sie, weshalb eine LECLANCHÉ-Zelle nicht regenerierbar ist. Überlegen Sie, welche Reaktionen an den Elektroden ablaufen könnten, wenn man versuchen würde, eine solche Zelle durch Elektrolyse wieder aufzuladen. Warum wäre das Aufladen einer LECLANCHÉ-Zelle sehr gefährlich?

Lösungen:

1. Ein Zinkstab hat eine kleinere Oberfläche als ein Zinkbecher. Daher gehen pro Zeiteinheit nicht so viele Zink-Ionen in Lösung, die Stromstärke und die Leistung der Batterie sind geringer.
2. In einer LECLANCHÉ-Zelle kann unter Umständen Wasserstoffgas in geringem Maße in einer Redoxreaktion zwischen Zink-Atomen und den Oxonium-Ionen der als Elektrolyt-Lösung vorliegenden Ammoniumchlorid-Lösung (pH = 5) entstehen.
3. Bei Betrieb einer LECLANCHÉ-Zelle entstehen Hydroxid-Ionen, der pH-Wert steigt. Nach der NERNST-Gleichung sinkt somit das Redoxpotential $E(\text{MnOOH}/\text{MnO}_2)$:



$$E(\text{MnOOH} / \text{MnO}_2) = E^0 + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \left[\frac{1}{[\text{OH}^-]} \right]$$

Entsprechend sinkt auch die Zellspannung der LECLANCHÉ-Zelle, für die gilt:

$$U = E(\text{MnOOH}/\text{MnO}_2) - E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$$

4. In einer LECLANCHÉ-Zelle bildet sich am Plus-Pol gasförmiges Ammoniak, das die positive Elektrode isoliert. Das Ammoniak diffundiert in die Zelle, so dass sich diese in einer Betriebspause wieder erholt. Bei höheren Temperaturen verläuft die Diffusion schneller, der isolierende Effekt des gasförmigen Ammoniaks an der Kohle-Elektrode verschwindet schneller. Daher erholen sich LECLANCHÉ-Zellen schneller, wenn man sie auf die Heizung legt.
5. Mangan(III)-hydroxid MnOOH reagiert im Laufe der Zeit unter Wasserabspaltung zu Mangan(III)-oxid.



6. Die durch Sekundärreaktionen entstehenden Produkte lassen sich nicht durch Elektrolyse (Aufladen) wieder in die Edukte Zink und Mangan(IV)-oxid zurückverwandeln. Bei einem Versuch, eine LECLANCHÉ-Zelle aufladen zu wollen, würde vorwiegend die Elektrolyse von Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung am Minus-Pol und Sauerstoff-Entwicklung am Plus-Pol eintreten. Das entstehende Knallgas-Gemisch könnte dann zur Explosion führen.

1.3 Alkali/Mangan-Batterie

Eine Weiterentwicklung der LECLANCHÉ-Zelle ist die Alkali/Mangan-Batterie. Der Batteriebecher besteht hier aus Stahl, der an den elektrochemischen Reaktionen nicht teilnimmt. Somit ist die Batterie nahezu auslaufsicher. Als Minuspol dient eine Paste aus Zinkpulver. Der Pluspol ist wie bei der LECLANCHÉ-Zelle aufgebaut. Durch die im Vergleich zur LECLANCHÉ-Zelle größere Zinkoberfläche kann pro Zeiteinheit mehr Zink oxidiert werden. So können über längere Zeit höhere Entladungsströme fließen, ohne dass die Spannung zu weit absinkt. Als Elektrolyt wird Kaliumhydroxid-Lösung verwendet. Die Zink-Ionen bilden mit den Hydroxid-Ionen kein schwer lösliches Zinkhydroxid, sondern reagieren zu löslichen Hydroxozinkat-Ionen ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$). Dadurch bleibt die Konzentration der Zink-Ionen im Elektrolyten klein und auf den Elektrodenflächen können sich keine Niederschläge absetzen. Da die Kaliumhydroxid-Lösung erst bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig erstarrt, ist die Alkali/Mangan-Batterie auch bei tiefen Temperaturen einsetzbar.

1.4 Die Zink/Luft-Batterie

Anstelle des Braunsteins lässt sich auch der Luftsauerstoff als Oxidationsmittel nutzen. In der Zink/Luft-Batterie bildet Zink den Minuspol und ein Graphitstab den Pluspol.

Modellversuch

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (100 ml, hohe Form, zweigeteilt), Zinkstabelektrode, Kohleelektrode, Elektrodenhalter, Glühlampe oder Elektromotor, Voltmeter, Kalilauge ($c = 3\text{-}6\text{ mol/l}$)

Durchführung:

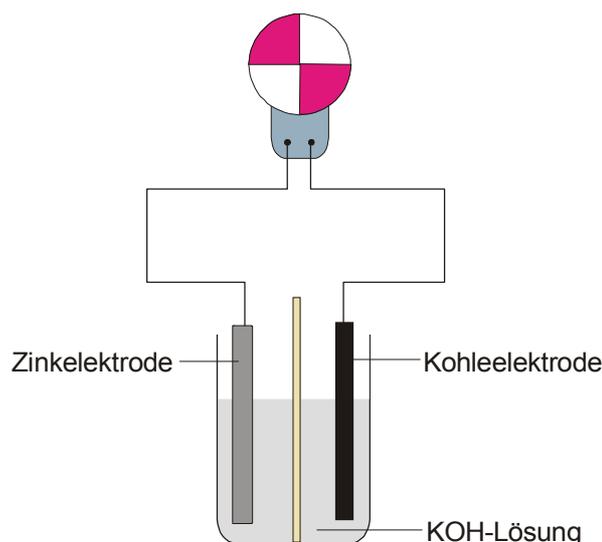


Abb. 7.31 Versuchsaufbau der Zink/Luft-Batterie.

Die Kohleelektrode taucht nur teilweise in die als Elektrolyt verwendete Kaliumhydroxid-Lösung. Der andere Teil steht mit dem Luftsauerstoff in Verbindung, der von der Elektrode

adsorbiert wird. Unter der katalytischen Wirkung des Elektrodenmaterials wird der Sauerstoff zu Hydroxid-Ionen reduziert, gleichzeitig wird das Zink oxidiert. Die Zink-Ionen reagieren mit den Hydroxid-Ionen weiter zu Hydroxozinkat-Ionen.

Auswertung:

1. Formulieren Sie die Reaktionen an Anode und Kathode.
2. Welche Spannung messen Sie?

Die Zink/Luft-Batterie wird als Großbatterie für Langzeitanwendungen eingesetzt, so für Weidezaungeräte und Baustellenbeleuchtungen. Als Knopfzelle findet sie in Hörgeräten Verwendung.

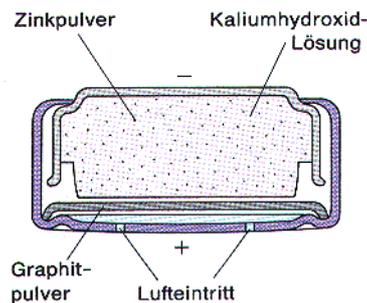


Abb. 7.32 Querschnitt durch eine Zink/Luft-Knopfzelle.

1.5 Lithium-Batterien

Aufgrund seiner Stellung in der Spannungsreihe und wegen seiner geringen Dichte ist Lithium hervorragend als Elektrodenmaterial für den Minuspol in Batterien geeignet. Lithium reagiert jedoch lebhaft mit Wasser, so dass in der Batterie nur nichtwässrige Elektrolyte eingesetzt werden können. Für den Pluspol werden in Lithium-Batterien unterschiedliche Oxidationsmittel verwendet. Eine Elektrode aus Edelstahl steht in Kontakt mit Chromoxid (CrO_2), Braunstein (MnO_2), Thionylchlorid (SOCl_2) oder Bismutoxid (Bi_2O_3). Dabei ergeben sich je nach Oxidationsmittel unterschiedliche Batteriespannungen.

Lithium-Batterien zeichnen sich durch eine geringe Selbstentladung und somit eine lange Lagerfähigkeit aus. Bei geringen Entladeströmen eignen sie sich für Langzeitanwendungen von bis zu zehn Jahren. So werden sie in EDV-Anlagen in die Platinen von Datenspeichern eingelötet. Lithium-Batterien sind bei Temperaturen bis zu -40°C einsetzbar.

Station 2: Elektrochemische Stromquellen - Akkumulatoren

2.1 Einführung

Ein entscheidender Nachteil von Batterien liegt darin, dass sie nicht wieder aufgeladen und daher nicht mehrfach genutzt werden können. Dagegen sind Akkumulatoren wie der als Starterbatterie für Kraftfahrzeuge weit verbreitete und bewährte Bleiakкумулятор wiederaufladbar.

2.2 Modellversuch: Der Bleiakкумулятор

Geräte und Chemikalien:

kleine Kristallisierschale, 2 Bleiplatten, Elektrodenhalter, Glühbirne, Voltmeter, 20%ige Schwefelsäure, Gleichspannungsquelle

Durchführung:

Zwei Bleiplatten werden in 20%ige Schwefelsäure getaucht. Verbindet man die beiden Platten über eine Glühbirne, so leuchtet die Glühbirne nicht auf, es fließt kein Strom. Schicken Sie nun einige Minuten lang einen elektrolysierenden Strom von 4,5 V durch die Zelle. Beobachten Sie die Elektrodenoberflächen. Schließen Sie dann die Elektroden über eine Glühbirne zu einem Stromkreis. Messen Sie die Spannung zwischen den Elektroden (Abb. 7.33).

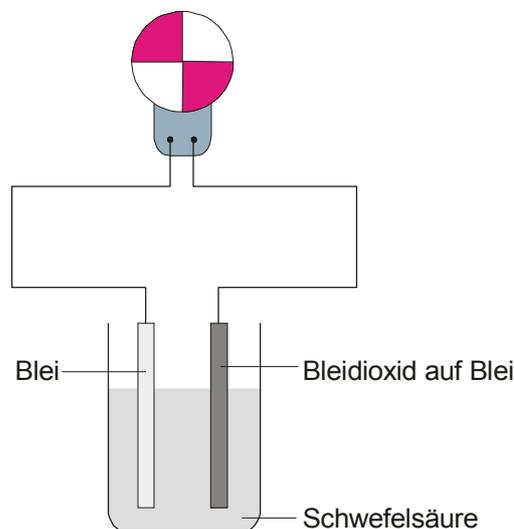


Abb. 7.33 Versuchsaufbau für den Bleiakкумулятор.

Auswertung:

1. Welche Reaktionen laufen beim ersten Laden und Entladen ab, welche bei weiteren Entladungs- und Ladungsvorgängen? Informieren Sie sich bei Bedarf in der Fachliteratur.
2. Wie hoch ist die Spannung?

Entsorgung:

Um die Bleiplatten wieder zu säubern, werden sie nacheinander als Kathode geschaltet und einige Minuten bei 4,5 V elektrolysiert. Als Anode dient hier eine Kohlelektrode. (Welche Vorgänge laufen hier ab?)

Die Schwefelsäure wird anschließend in den Behälter für Schwermetallsalze gegeben.

In der Praxis, z.B. für Autobatterien, verwendet man gitterförmige Platten, die mit schwammartigem, porösem Blei (negative Elektrode) bzw. porösem Blei(IV)-oxid überzogen sind. Lädt man einen entladenen oder teilweise entladenen Bleiakku längere Zeit nicht auf, so altert das entstandene Bleisulfat, d.h. es bilden sich im Laufe der Zeit größere Kristalle, die sich schlechter reduzieren bzw. oxidieren lassen. Daher sollte man auch nicht gebrauchte Bleiakkus von Zeit zu Zeit nachladen.

Beim Entladeprozess wird Schwefelsäure verbraucht und Wasser gebildet. Die Konzentration der Schwefelsäure nimmt ab und die Dichte wird geringer. Die Dichtebestimmung mit einem Aräometer wird daher in Autowerkstätten benutzt, um den Ladezustand eines Bleiakkus zu prüfen.

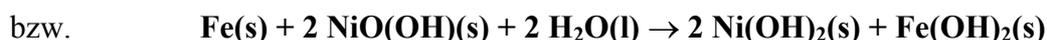
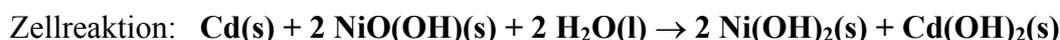
Aufgrund verschiedener Verluste (z.B. Wärmeverlust, mechanische Abnutzung wie Zerfall der Platten usw.) ist die Lebensdauer eines Bleiakkus auf 4 bis 5 Jahre beschränkt. Verbrauchte Akkus werden von Schrotthändlern und an Tankstellen gesammelt und zur Wiederaufbereitung weitergegeben. Im herkömmlichen Verfahren wird das Blei von den Bleiverbindungen PbSO_4 und PbO_2 getrennt und PbSO_4 und PbO_2 mit Kohle zu elementarem Blei reduziert, das dann zur Herstellung neuer Akkus zur Verfügung steht.

Nach einem neuen Verfahren werden die Bleiverbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und durch Elektrolyse elementares Blei zurückgewonnen.

2.3 Nickel-Cadmium- und Nickel-Eisen-Akkumulatoren

Häufig verwendete Akkumulatoren für Kleingeräte sind Nickel-Cadmium- bzw. Nickel-Eisen-Akkus. Sie werden als wiederaufladbare Batterien vielfach als Rund- und Blockzellen hergestellt und können in vielen Geräten anstelle der Einmal-Batterien eingesetzt werden.

Als negative Elektrode dient eine Cadmium- bzw. eine Eisen-Elektrode und als positive Elektrode eine Nickel-Elektrode, die mit Nickel(III)-hydroxid umgeben ist. Als Ionenleiter wird Kalilauge verwendet.



Die beim Entladen und Laden entstehenden Verbindungen sind schwer löslich und lagern sich auf den Elektroden ab. Diese Akkumulatoren zeichnen sich durch eine besonders hohe Lebensdauer aus. Wegen des Gehaltes an Schwermetallen dürfen Akkumulatoren, ebenso wie alle anderen Batterien auch, nicht dem Hausmüll beigegeben, sondern müssen gesammelt werden!

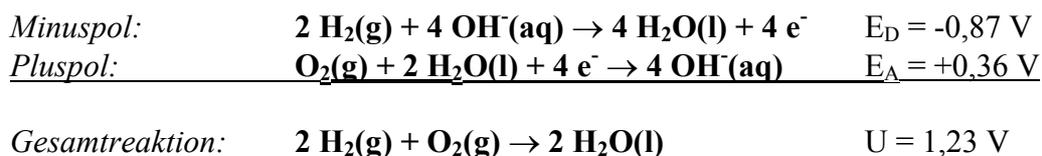
Station 3: Elektrochemische Stromquellen – Brennstoffzellen

In Wärmekraftwerken werden fossile Energieträger wie Kohle oder Öl verbrannt. Mit der frei werdenden Energie wird Wasserdampf erzeugt, der bei einem Druck von 20 MPa (200 bar) gegen das Laufrad einer Turbine strömt und diese in Rotation versetzt. Turbinen treiben dann Generatoren zur Stromerzeugung an. Bei dieser Umwandlung der Verbrennungswärme des Heizmaterials in elektrische Energie geht jedoch ein großer Teil der Energie als Abwärme verloren. Der Wirkungsgrad, also das Verhältnis von gewonnener zu aufgewendeter Energie, beträgt in Wärmekraftwerken nur etwa 40 %.

In galvanischen Zellen wird die bei einer Redoxreaktion frei werdende Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Auch die Verbrennung von Wasserstoff ist eine Redoxreaktion. Sie lässt sich daher in einer galvanischen Zelle zur Stromerzeugung einsetzen. Man spricht dann von einer *Brennstoffzelle*.

In einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle reagieren Wasserstoff und Sauerstoff nicht direkt miteinander, sondern räumlich voneinander getrennt. Dadurch wird der größte Teil der chemischen Energie in elektrische Energie umgewandelt.

In einer Zelle mit Kalilauge als Elektrolyten laufen an den Elektroden die folgenden Reaktionen ab:



In manchen Fällen wird als Elektrolyt-Lösung auch Schwefel- oder Phosphorsäure verwendet.

Modellversuch: Die alkalische Brennstoffzelle

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (100 ml), 2 Kohleelektroden, Elektrodenhalter, Gleichspannungsquelle (evtl. Taschenlampenbatterie), KOH-Lösung ($c = 3\text{-}6 \text{ mol/l}$), gegebenenfalls Palladiumchlorid und Silbernitrat, Glühlampe, Kleinelektromotor, Voltmeter

Durchführung:

Die Kohleelektroden werden in die Kalilauge getaucht. Es wird nun 1-2 Minuten lang mit 4,5 V elektrolysiert. Die Elektroden beladen sich in ihrem feinporigen Gefüge mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff. Anschließend kann man für kurze Zeit den Elektromotor und die Glühlampe betreiben. Die Glühlampe leuchtet für ca. 3 Minuten (Abb. 7.34).

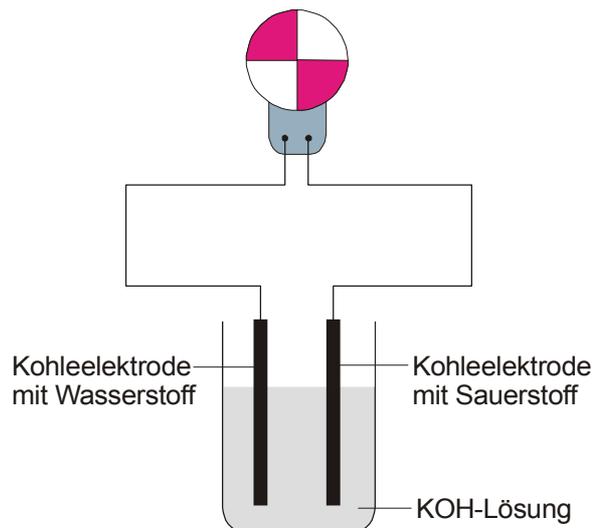


Abb. 7.34 Alkalische Brennstoffzelle.

Eine wesentliche Verbesserung erreicht man, wenn man die Elektroden mit geeigneten Katalysatoren versieht. Dazu bringt man elektrolytisch einen Palladiumbelag auf die Wasserstoffelektrode. Dabei wird die Kohlelektrode als Kathode in eine 0,5%ige Palladiumchlorid-Lösung getaucht. Als Anode dient eine weitere Kohlelektrode. Es wird bei ca. 2-3 V eine halbe Stunde elektrolysiert. Metallisches Palladium hat sich sowohl in der inneren Struktur der Kohle als auch außen abgeschieden. Die Elektrode wird getrocknet und in einer Schutzhülle aufbewahrt (z.B. Reagenzglas).

Die künftige Sauerstoffelektrode wird in ähnlicher Weise versilbert. Die Elektrode taucht als Kathode in eine ca. 2%ige Silbernitrat-Lösung. Auch hier dient als Anode eine weitere Kohlelektrode. Die Elektrolysedauer beträgt bei 3 V etwa 10 Minuten. Auch diese Elektrode wird in einer Schutzhülle aufbewahrt.

Der Versuch kann nun mit den behandelten Elektroden durchgeführt werden.

Abb. 7.35 zeigt in einer Schemaskizze den Aufbau einer Einzelzelle innerhalb eines Brennstoffzellenblocks.

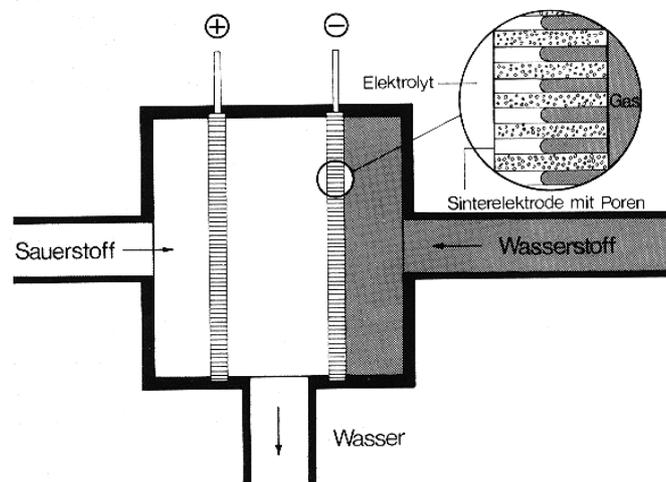


Abb. 7.35 Schemaskizze eines Brennstoffzellenblocks.

In der Raumfahrt haben sich Brennstoffzellen seit Jahrzehnten bewährt. So wurden schon die Apollo-Raumfahrzeuge in den 60er Jahren mit Strom aus Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzellen versorgt. Die beiden Gase wurden in flüssiger Form in Tanks mitgeführt. Das Endprodukt der Reaktion diente als Trinkwasser. Das Gesamtgewicht des Stromversorgungssystems betrug etwa 800 kg. Hätte man Batterien verwendet, so wäre das Gewicht des Aggregats etwa zehnmal so hoch gewesen. Ein Mondflug hätte nicht durchgeführt werden können.

Brennstoffzellen können vielseitig eingesetzt werden. Man erprobt sie zur Zeit in Autos, Booten und Gabelstaplern. Sie werden im militärischen Bereich als mobile Stromquellen verwendet und stehen auch als Notstromaggregate zur Verfügung.

Weltweit sind derzeit auch etwa 300 stationäre Anlagen in Betrieb. Die größte mit einer Leistung von elf Megawatt befindet sich in Tokio. Der notwendige Wasserstoff wird durch Umsetzung von Erdgas und Kohle mit Wasserdampf hergestellt.

Allerdings werden hier fossile Brennstoffe verbraucht. Eine andere Möglichkeit, Wasserstoff herzustellen, ist die Elektrolyse von Wasser mit Hilfe von Sonnenenergie. Ein im Jahre 1986 zwischen der Bundesrepublik Deutschland und Saudi Arabien begonnenes Vorhaben für eine Photovoltaik-Elektrolyseanlage in der arabischen Wüste ist jedoch bereits ausgelaufen.

Beim deutsch-kanadischen *Euro-Quebec-Hydro-Hydrogen-Projekt* soll Wasserstoff durch Elektrolyse mit Energie aus kanadischen Wasserkraftwerken erzeugt und in speziellen Containerschiffen nach Deutschland transportiert werden. Die Kosten sind allerdings immens.

Wenn jedoch in Zukunft Wasserstoff kostengünstig hergestellt werden kann, wird er eine zentrale Bedeutung als Rohstoff und Energieträger erlangen.

Aufgaben:

1. Im New Yorker Brennstoffzellen-Kraftwerk verwendet man Phosphorsäure als Elektrolyten. Welche Elektrodenreaktionen laufen in saurer Lösung am Minus- und am Pluspol ab?
2. Anstelle von Wasserstoff erprobt man in Brennstoffzellen auch andere Chemikalien. *Hydrazin* ($N_2H_4(l)$) wird in der Raumfahrt eingesetzt. Es gehört zu den krebserregenden Arbeitsstoffen, bildet bei der Verbrennung aber Stoffe, die die Umwelt nicht belasten. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Zellreaktion einer Hydrazin/Sauerstoff-Brennstoffzelle an.

Station 4: Zersetzungsspannungen bei Elektrolysen und die Chlor-Alkali-Elektrolyse

4.1 Die Problematik der Überspannung

Viele elektrolytische Abscheidungsreaktionen, z.B. die *Elektrolyse von $ZnCl_2$* in neutraler Lösung, bei der sich an der Kathode Zink ($E^0 = -0,76\text{ V}$) statt Wasserstoff ($E^0 = -0,41\text{ V}$) abscheidet, lassen sich mit der NERNST-Gleichung nicht erklären. Es treten hier besondere zusätzliche Potentiale auf, die vom Elektrodenmaterial, von der Oberfläche der Elektroden, aber auch von der Stromdichte abhängen und die man **Überspannungen** nennt.

Der folgende Versuch soll dieses Problem demonstrieren.

Versuch 1: Elektrolyse einer Zinkchlorid-Lösung

Geräte und Chemikalien:

Gleichspannungsgerät oder Taschenlampenbatterie 4,5 V, Becherglas (50 ml), Voltmeter (2 V), 2 Kohlelektroden, Elektrodenhalter, Zinkchlorid-Lösung (etwa $c = 1\text{ mol/l}$), Kaliumiodid-Stärkepapier

Durchführung:

Man baut die Elektrolyseapparatur wie in Abb. 7.36 auf und füllt das Becherglas mit etwa 30 ml Zinkchlorid-Lösung. Dann elektrolysiert man einige Minuten bei etwa 4 Volt. Man prüft den Geruch des am Pluspol entstehenden Gases und seine Reaktion mit feuchtem Kaliumiodid-Stärkepapier. Nach erfolgter Elektrolyse misst man die Spannung zwischen den Elektroden der Zink/Chlor-Zelle.

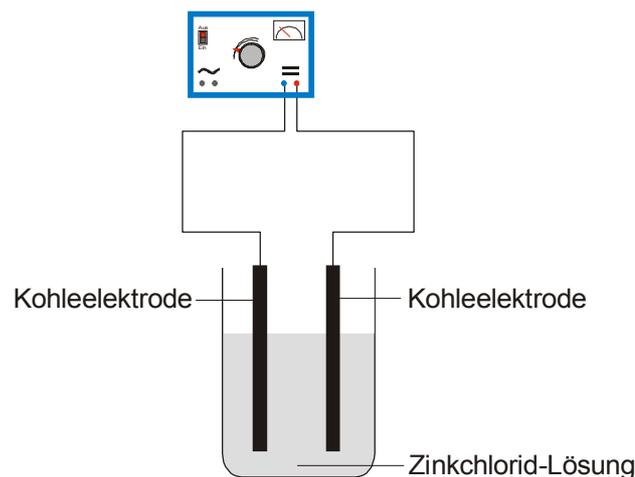


Abb. 7.36 Elektrolyse einer $ZnCl_2$ -Lösung.

Entsorgung:

Die mit Zink behaftete Kohlelektrode wird in ein mit verd. Salzsäure gefülltes Reagenzglas gesteckt, um das Metall zu lösen. Die Zinkchlorid-Lösung wird für die folgenden Gruppen stehen gelassen und anschließend in den Behälter für Schwermetalle gegeben.

Auswertung:

1. Welche Stoffe scheiden sich an den Elektroden ab?
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Reaktionen am Pluspol und am Minuspol.
3. Welche Spannung messen Sie?

Bei der Zink/Chlor-Zelle sollte eine Spannung von 2,12 V zu messen sein. Diese setzt sich zusammen aus den Normalpotentialen $Zn^{2+}/Zn = -0,76 V$ und $Cl_2/2 Cl = +1,36 V$. Die Elektrolyse einer Zinkchlorid-Lösung erfolgt allerdings nur, wenn eine äußere Gegenspannung von mehr als 2,12 V angelegt wird.

Bei näherer Betrachtung der Elektrolyse einer wässrigen Zinkchlorid-Lösung ist es eigentlich erstaunlich, dass sich an den Elektroden Zink und Chlor und nicht Wasserstoff und Sauerstoff abscheiden. Denn in neutraler Lösung beträgt das Potential $2 H^+/H_2$ nach NERNST:

$$E = +0 V + 0,059 V \cdot \lg [H^+] = 0,059 V \cdot \lg 10^{-7} = -0,41 V$$

und das Potential $O_2 + 2 H_2O/4 OH$ nach NERNST:

$$\begin{aligned} E &= +0,41 V + 0,059 V \cdot \lg 1/[OH] \\ &= +0,41 V + 0,059 V \cdot \lg 1/10^{-7} \\ &= +0,41 V + 0,059 V \lg 10^7 \\ &= +0,41 V + 0,41 V = +0,82 V. \end{aligned}$$

Damit wäre die Zersetzungsspannung von Wasser mit 1,23 V niedriger als die einer Zinkchlorid-Lösung mit 2,12 V. Am Minuspol sollte sich Wasserstoff statt Zink abscheiden. Der Versuch zeigt jedoch, dass tatsächlich Zink und Chlor abgeschieden werden. Wie kann man das verstehen?

Es erscheint möglich, dass die Zersetzungsspannungen bei der Elektrolyse vom Elektrodenmaterial und anderen Faktoren abhängig sein können. Dazu soll die Elektrolyse von Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$) an verschiedenen Elektroden untersucht werden. Die *Zersetzungsspannung*, d.h. der Grenzwert der Spannung, bei der die elektrolytische Abscheidung beginnt, sollte gleich der Spannung der entsprechenden elektrochemischen Zelle sein. Die Spannung beträgt bei der H_2/Cl_2 -Zelle 1,36 V.

Versuch 2: Zersetzungsspannung von Salzsäure an einer Platin- und einer Kohlelektrode**Geräte und Chemikalien:**

Gleichspannungsquelle mit Feinregulierung, Voltmeter, Amperemeter, Kohlelektrode mit Anschlussbuchse, Platinelektrode, Becherglas (50 ml), Salzsäure (etwa $c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Die Kohlelektrode und die Platinelektrode werden in das Becherglas mit Salzsäure getaucht. Die Elektroden werden mit der Spannungsquelle verbunden, und zwar die Kohlelektrode mit dem Pluspol, die Platinelektrode mit dem Minuspol. In den Stromkreis wird das Amperemeter (Bereich 200 mA) geschaltet, wobei darauf geachtet werden sollte, dass der Minuspol der Stromquelle mit der COM-Buchse des Messgeräts verbunden ist. Die Spannung am Netzgerät misst das Voltmeter (Bereich 2 bzw. 20 V). (Aufbau siehe Abb. 7.37.)

Die Spannung wird zunächst so eingestellt, dass ein Strom von 80-100 mA fließt. Es wird 1-2 Minuten elektrolysiert, um störende Ionen in der Lösung oder an den Elektroden abzuscheiden. Erst danach beginnt der eigentliche Versuch.

Dazu dreht man die Spannung zunächst zurück auf Null und dann auf 0,5 V. In Schritten von 0,1 V bestimmt man nun die zugehörigen Strom/Spannungspaare, bis die Stromstärke 70-100 mA erreicht hat.

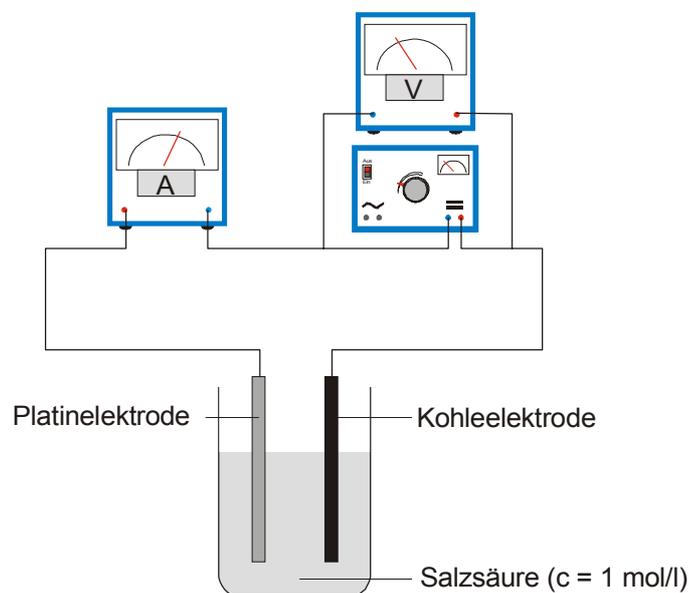


Abb. 7.37 Versuchsaufbau zur Messung von Zersetzungsspannungen.

Hinweis:

Zu Beginn der Messungen kann ein Stromfluss mit negativem Vorzeichen verzeichnet werden. Dieser resultiert aus dem durch die Elektrolyse entstandenen galvanischen Element. Als Stromwert sollte in diesem Fall 0 mA angegeben werden.

Auswertung:

1. Tragen Sie die Strom/Spannungswerte in ein Diagramm ein (Spannung wird Abszisse).
2. Ermitteln Sie graphisch die Zersetzungsspannung, indem Sie die Gerade des starken Stromstärkeanstiegs verlängern und den Schnittpunkt mit der Abszisse bestimmen.
3. Vergleichen Sie die Zersetzungsspannung mit der Spannung für die elektrochemische Zelle H_2/Cl_2 in Salzsäure der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$.

Versuch 3: Zersetzungsspannung von Salzsäure an zwei Kohleelektroden

Geräte, Chemikalien und Durchführung:

Der Versuchsaufbau ist wie in Versuch 2. Allerdings wird hier anstelle der Platinelektrode eine Kohleelektrode verwendet.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Kohleelektroden werden abgespült, die Salzsäure verworfen.

Auswertung:

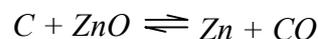
1. Tragen Sie die Strom/Spannungswerte in dasselbe Diagramm ein, in das Sie die Strom/Spannungspaare aus dem vorigen Versuch eingetragen haben.
2. Ermitteln Sie graphisch die Zersetzungsspannung.
3. Vergleichen Sie diese mit der Spannung für das elektrochemische Element H_2/Cl_2 in Salzsäure der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ und der an Platin gemessenen Zersetzungsspannung.

Die beiden Versuche machen deutlich, dass die Zersetzungsspannung ganz wesentlich von der Beschaffenheit des Elektrodenmaterials abhängt. Man nennt diese Erscheinung „Überspannung“.

Das Phänomen der Überspannung, das hauptsächlich bei Gasen auftritt, ist noch nicht genau erklärt. Man vermutet, dass die Überspannung auf gehemmten Reaktionsteilschritten bei der Abscheidung der Gase an den Elektroden beruhen könnte, z.B. auf einer gehemmten Vereinigung (Dimerisierung) der Atome zu Molekülen.

Nun lässt sich auch erklären, warum sich bei der Elektrolyse der Zinkchlorid-Lösung nicht Wasserstoff, sondern Zink abscheidet. Dieses Phänomen nutzt man bei der industriellen Gewinnung dieses Metalls aus.

Wurde früher das Zink ausschließlich durch Reduktion von Zinkoxid durch Kohlenstoff nach



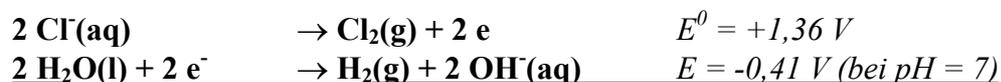
unter Luftabschluss hergestellt, so wird heute das Zink in Deutschland zu über 60% auf elektrolytischem Weg gewonnen. Das liegt zum einen daran, dass bei der Reduktion mit Kohlenstoff die Gleichgewichtsreaktion weit auf der Seite von C und ZnO liegt und nur durch das Abdestillieren von Zn verschoben werden kann. Zum anderen entsteht bei der Elektrolyse sofort hochreines Zink (99,995%ig).

Eine anderes, in der chemischen Industrie bedeutendes, Elektrolyseverfahren, das sich das Phänomen der Überspannung ebenfalls zunutze macht, ist die **Chlor-Alkali-Elektrolyse**. Bei ihr werden aus Steinsalz (NaCl) die wichtigen Produkte Chlor, Wasserstoff und Natronlauge hergestellt. Bei den nächsten Versuchen werden Sie dieses Verfahren näher kennen lernen.

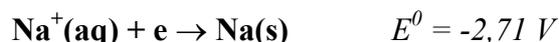
4.2 Die Chlor-Alkali-Elektrolyse

„Der Mensch kann ohne Gold, nicht aber ohne Salz leben.“ Dieser Satz stammt von dem römischen Geschichtsschreiber CASSIODOROUS, der vor etwa 1500 Jahren lebte. Auch für unser Leben heute hat Salz nicht an Bedeutung verloren. Glücklicherweise steht es als Steinsalz in großen Mengen zur Verfügung. Etwa zehn Millionen Tonnen Salz werden jährlich allein in Deutschland gewonnen. Zwei Drittel davon gehen in die chemische Industrie, wo es als Rohstoff zur Herstellung so unterschiedlicher Stoffe wie Papier, Glas, Aluminium und Seife dient. Nur etwa 3 % werden als Speisesalz verbraucht.

Das wichtigste großtechnische Verfahren, bei dem Salz als Rohstoff eingesetzt wird, ist die so genannte **Chlor-Alkali-Elektrolyse**, die Elektrolyse einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung. Bei ihr beobachten wir eine Chlorgas-Entwicklung an der Anode und die Bildung von Hydroxid-Ionen und Wasserstoff an der Kathode. An der Anode werden demnach Chlorid-Ionen oxidiert und an der Kathode Wasser-Moleküle reduziert:

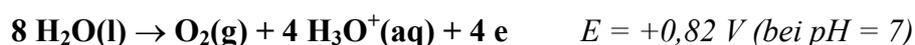


Man könnte im Prinzip an der Kathode auch eine Reduktion der Natrium-Ionen erwarten:



Wenn wir allerdings die Elektroden-Potentiale vergleichen, dann wird klar, dass zur Reduktion von Wasser-Molekülen und Abscheidung von Wasserstoff eine geringere Spannung nötig ist als zur Reduktion von Natrium-Ionen und Abscheidung von Natrium-Metall.

Andererseits sollte man dann aufgrund der Elektroden-Potentiale erwarten, dass an der Anode Sauerstoff statt Chlor gebildet wird:



Insgesamt käme es somit lediglich zu einer Zersetzung von Wasser. Dies ist jedoch nicht der Fall, und der Grund dafür ist auch hier wieder in der Überspannung zu suchen, die bei der Bildung von Sauerstoff an Graphitelektroden, wie sie oft als Anode verwendet werden, überwunden werden muss.

Versuch 1: Elektrolyse einer Kochsalzlösung

Geräte und Chemikalien:

Kohlelektrode, Eisenstabelektrode, Elektrodenhalter, Kristallisierschale ($\varnothing = 10 \text{ cm}$), Taschenlampenbatterie 4,5 V, weißes Blatt Papier, Verbindungsschnüre, gesättigte Kochsalzlösung, Phenolphthalein, Kaliumiodid-Lösung, entmin. Wasser

Durchführung:

Die Kristallisierschale wird auf ein weißes Blatt Papier gestellt und etwa 1 cm hoch mit der Kochsalzlösung gefüllt. Nachdem Phenolphthalein und Kaliumiodid-Lösung hinzugefügt wurden, wird unter Verwendung der Eisenelektrode als Kathode und der Kohlelektrode als Anode etwa 30 Sekunden lang elektrolysiert. Anschließend vermischt man die Lösung durch Umschwenken. Die Lösung wird nun ausgegossen und der Versuch nochmals mit Kaliumiodid, aber ohne Phenolphthalein durchgeführt.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können verworfen werden.

Auswertung:

1. Welche Beobachtungen können an den Elektroden und nach dem Umrühren der Lösung gemacht werden, wenn Phenolphthalein und Kaliumiodid in der Natriumchlorid-Lösung enthalten sind?
2. Welche Beobachtungen können gemacht werden, wenn die Kochsalzlösung ausschließlich mit Kaliumiodid versetzt wurde?
3. Welche Reaktion läuft an der Kathode, welche an der Anode ab?
4. Wie kann man das Verschwinden der durch Iod verursachten braunen Färbung nach dem Umrühren erklären? Berücksichtigen Sie dabei die Ergebnisse beider Teilversuche.
5. Eine Untersuchung der Lösung ergibt, dass nach dem Umschwenken Hypochlorit-Ionen ClO^- vorhanden sind. Versuchen Sie, eine Reaktionsgleichung aufzustellen.
6. Entwickeln Sie eine Elektrolyseapparatur, deren Konstruktion die unerwünschte Nebenreaktion weitgehend verhindert. Erklären Sie die Wirkungsweise der von Ihnen vorgeschlagenen Apparatur.

Der Versuch zeigt, dass es zu einer Durchmischung der gebildeten Produkte kommt, wenn man Kathoden- und Anodenraum nicht voneinander trennt. In der Technik versucht man, diesem Problem mit Hilfe von drei verschiedenen Verfahren entgegenzuwirken. Diese Verfahren sind das **Diaphragma-, Membran- und Amalgam-Verfahren**. Das Diaphragma-Verfahren soll im folgenden Versuch nachempfunden werden.

Versuch 2: Elektrolyse einer NaCl-Lösung nach dem Diaphragmaverfahren**Geräte und Chemikalien:**

Taschenlampenbatterie 4,5 V (oder andere Gleichspannungsquelle), U-Rohr mit seitlichen Ansätzen, rechtwinkliges Glasrohr (zur Spitze ausgezogen), Reagenzglas, Glaswolle, Eisen- und Kohlelektrode, die jeweils durch eine geeignete Bohrung eines Gummistopfens führt, der das U-Rohr mit seitlichem Ansatz verschließt, NaCl-Lösung (etwa $c = 1 \text{ mol/l}$), Phenolphthalein, KI-Lösung, Filterpapier

Durchführung:

Durch einen Glaswollepfropfen (am besten Handschuhe benutzen) wird das U-Rohr in zwei Teilräume unterteilt. Dann wird die NaCl-Lösung eingefüllt. Auf den einen Schenkel des U-Rohrs setzt man den Stopfen mit der Eisenelektrode auf. Am zugehörigen seitlichen Ansatz wird das rechtwinklige Glasrohr angebracht und darüber das Reagenzglas gestülpt. In den

anderen Schenkel taucht man die Kohlelektrode ein und verbindet sie mit dem positiven Pol der Stromquelle (4,5 V), die Eisenelektrode wird mit dem negativen Pol verbunden. Das an der Kathode entstehende Gas wird im übergestülpten Reagenzglas aufgefangen (Abb. 7.38). Prüfen Sie das aufgefangene Gas an einer Flamme (Knallgasprobe). Geben Sie in den Kathodenschenkel etwas Phenolphthalein. Halten Sie über die Anode ein mit KI-Lösung getränktes Filterpapier.

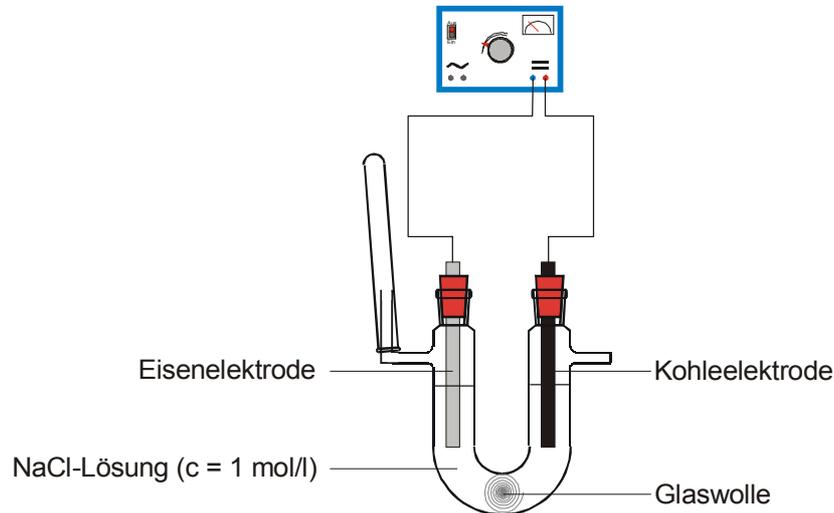


Abb. 7.38 Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren.

Hinweis:

Leider gelingt die Knallgasprobe nicht immer.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Elektroden werden gesäubert und die Lösung verworfen.

Auswertung:

1. Welche Reaktionen sind an den Elektroden abgelaufen?
2. Welche Ionen bleiben in der Lösung zurück?

Das Diaphragma-Verfahren

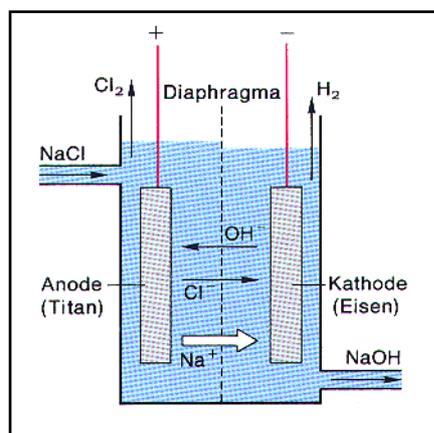


Abb. 7.39 Schema einer Diaphragma-Zelle.

Bei diesem Verfahren werden der Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma aus Asbest getrennt. Als Kathoden werden Eisendrahtnetze und als Anoden Graphit- oder Titan-Blöcke verwendet. Die Kochsalz-Lösung, *Sole* genannt, wird in den Anodenraum abgezogen. Die dadurch in der Elektrolyse-Zelle entstehende Strömung verhindert weitgehend, dass Hydroxid-Ionen entsprechend dem elektrischen Feld durch das Diaphragma in den Anodenraum wandern und dort mit Chlor-Molekülen in unerwünschten Nebenreaktionen zu Hypochlorit- und Chlorat-Ionen weiterreagieren (s. Versuch 1).

Andererseits gelangen durch die Strömung auch Chlorid-Ionen in den Kathodenraum, so dass die entstehende Natronlauge mit Natriumchlorid verunreinigt ist. Dies

spielt bei den meisten technischen Verwendungsarten keine Rolle.

Um reine Natronlauge zu erhalten, muss man daher andere Verfahren wählen, entweder das ältere, bewährte *Amalgam-Verfahren* oder das neue, noch in der Erprobung stehende *Membran-Verfahren*.

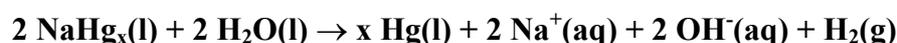
Membran-Verfahren

Beim Membran-Verfahren, das dem Diaphragma-Verfahren stark ähnelt, sind Anoden- und Kathodenraum durch eine Kunststoffmembran getrennt, die nur für Kationen (Na^+), nicht aber für Anionen (Cl^- , OH^-) durchlässig ist. Daher ist die im Kathodenraum entstehende Natronlauge chloridfrei. Weiterhin treten im Anodenraum keine Nebenreaktionen durch Hydroxid-Ionen auf. Weltweit gibt es jedoch erst wenige Anlagen, vor allem in Japan, die nach dem Membran-Verfahren arbeiten.

Amalgam-Verfahren

Das Amalgam-Verfahren ist zur Zeit das in Deutschland noch am weitesten verbreitete Verfahren zur Chlor-Alkali-Elektrolyse. Bei diesem Verfahren nutzt man die hohe Überspannung von Wasserstoff an Quecksilber und die exotherme Reaktion von Natrium und Quecksilber zu Natrium-Amalgam NaHg_x aus.

Man verwendet als Kathode ein geneigtes Stahlblech, über das Quecksilber fließt. Das gebildete Natrium-Amalgam fließt mit dem Quecksilber aus der Elektrolysezelle in einen Amalgamzersetzer. Dort wird das Natrium-Amalgam an einem Graphitkontakt mit Wasser zu Natronlauge und Wasserstoff umgesetzt.



Das dabei freigesetzte Quecksilber wird in die Elektrolysezelle zurückgepumpt. Da die Natronlauge räumlich getrennt von der Salz-Lösung entsteht, ist sie nicht mit Natriumchlorid verunreinigt.

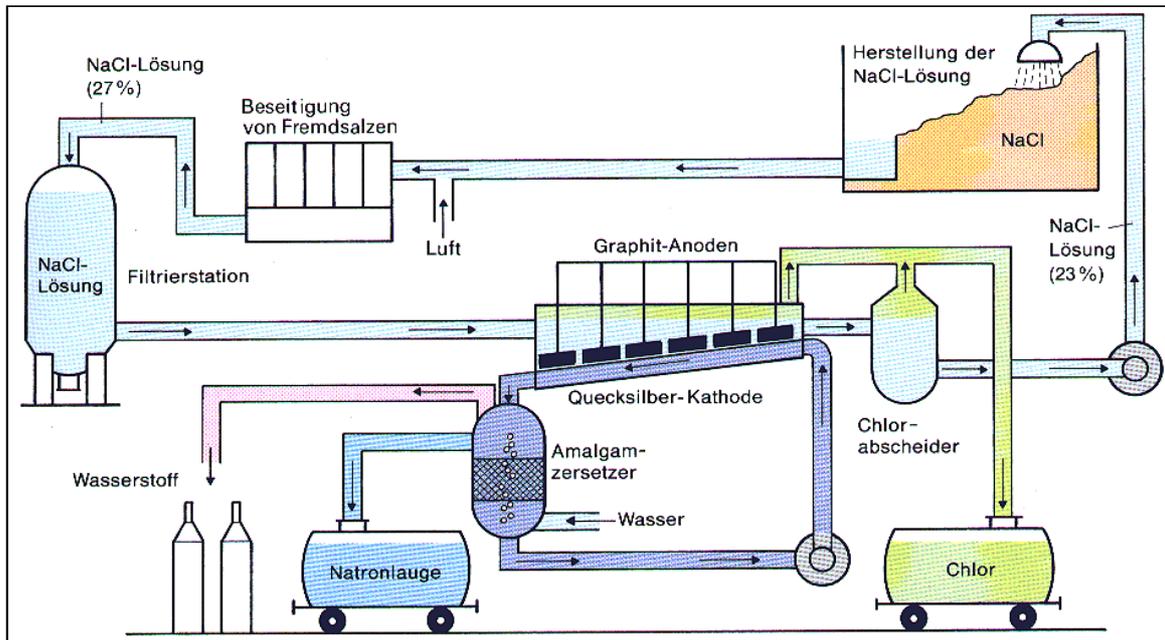


Abb. 7.40 Ablauf des Amalgam-Verfahrens in der Technik.

Wegen der Giftigkeit des Quecksilbers sind beim Amalgam-Verfahren hohe Aufwendungen für den Umweltschutz notwendig, damit kein quecksilberhaltiges Abwasser und Abgas in die Umwelt gelangt. Quecksilberverbindung, die über die Nahrungskette aufgenommen werden, reichern sich in tierischen Organismen an.

Aus Umweltschutzaspekten nimmt der Anteil der Chlorproduktion nach dem Amalgam-Verfahren immer mehr zugunsten des Diaphragma- und Membran-Verfahrens ab.

Das nachfolgende Schema macht deutlich, wie vielfältig die Produkte der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt werden können. Es veranschaulicht zudem, dass der einfache Rohstoff Natriumchlorid bei der Herstellung unzähliger Erzeugnisse der chemischen Industrie eine Rolle spielt.

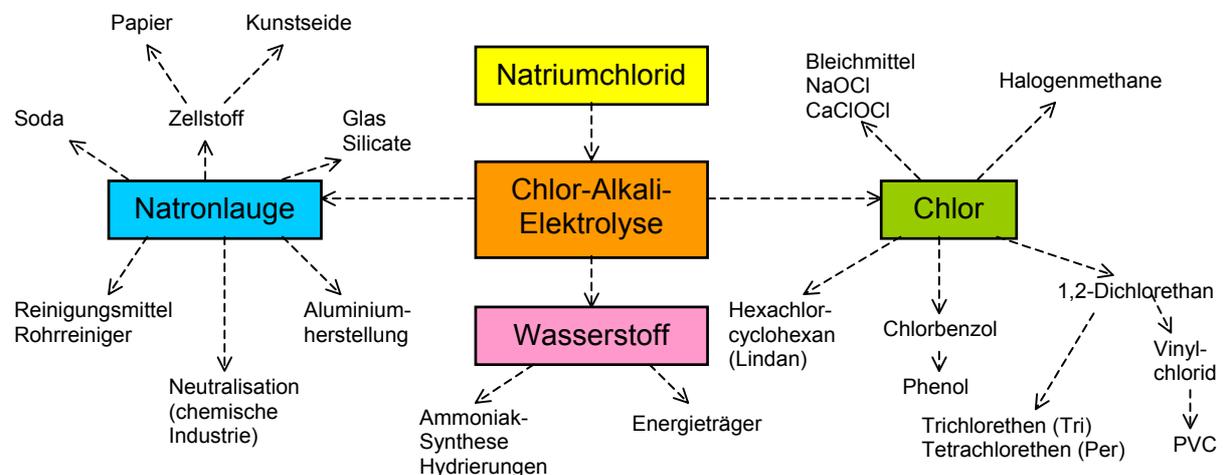


Abb. 7.41 Chemische Erzeugnisse aus Chlor und Natronlauge.

24. Halbtage

Station 1: Aluminium-Herstellung

1.1 Allgemeines

Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn und Blei sind den Menschen seit mehr als 3000 Jahren bekannt. Aluminium dagegen wurde erst Anfang des letzten Jahrhunderts entdeckt, obwohl es das in der Erdkruste am häufigsten vorkommende Metall und das dritthäufigste Element (nach Sauerstoff und Silicium) überhaupt ist.

Im Jahre 1807 untersuchte der Engländer DAVY Tonerde mit Hilfe von elektrischem Strom – ohne fassbaren Erfolg. Nach der Entdeckung der Alkalimetalle Natrium und Kalium war er auf der Suche nach einem neuen Metall, das er als Bestandteil der Tonerde vermutete und dem er den Namen *Aluminium* (lat. *alumen*: Alaun) gab. Auch WÖHLER experimentierte mit Tonerde, überführte sie in Aluminiumchlorid und verwendete metallisches Kalium als Reduktionsmittel. Nach langwierigen Laborversuchen gelang es ihm 1827, etwa 30 g des Metalls herzustellen.

Lange Zeit war man jedoch von einem wirtschaftlichen Produktionsverfahren für Aluminium weit entfernt. Das Metall blieb praktisch unbezahlbar. Auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1855 konnte man das Metall des Jahrhunderts bewundern: „Silber aus Ton“. Aus dem kostbaren Aluminium wurde Schmuck gefertigt.

Wie wir bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse gesehen haben, lassen sich die unedlen Metalle vom oberen Ende der Spannungsreihe wie Natrium oder eben auch Aluminium durch eine Elektrolyse der wässrigen Lösungen ihrer Salze *nicht* herstellen. Hier ist die Elektrolyse der geschmolzenen Salze, die so genannte *Schmelzfluss-Elektrolyse*, die Methode der Wahl.

Erst 1886 gelang es dem Franzosen HÉROULT und dem Amerikaner HALL unabhängig voneinander, das heute noch angewandte Elektrolyse-Verfahren zu entwickeln. Damit begann am Ende des letzten Jahrhunderts der Einzug des silberweißen Leichtmetalls in alle Bereiche des täglichen Lebens. Heute ist Aluminium nach Eisen das am meisten hergestellte Metall der Welt.

1.2 Vom Bauxit zum Aluminium

Das wichtigste Mineral für die Herstellung des Metalls ist *Bauxit*, der nach seinem ersten Fundort Les Baux in Südfrankreich benannt wurde. Große Lagerstätten befinden sich in den tropischen Gebieten Afrikas und Südamerikas; in Australien und Guinea liegt die Hälfte der bekannten Weltvorräte.

Die Zusammensetzung von Bauxit lässt sich näherungsweise durch die Formeln $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{AlO}(\text{OH})$ beschreiben. Bauxit enthält jedoch neben Aluminiumhydroxiden auch wasserhaltiges Eisen(III)-oxid sowie Silicium- und Titanverbindungen.

Der technische Ablauf für die Herstellung von Aluminium lässt sich in zwei Schritte unterteilen. Zunächst wird aus dem Rohbauxit durch ein Aufschluss-Verfahren Aluminiumoxid oder *Tonerde* hergestellt. Dazu wird der Bauxit gemahlen und in

Rohrreaktoren mit heißer Natronlauge umgesetzt. Aluminiumhydroxid löst sich dabei unter Bildung von Natriumaluminat, während Verunreinigungen zusammen mit Eisen(III)-hydroxid als *Rotschlamm* ausfallen und abgetrennt werden. Die zurückbleibende Lösung wird verdünnt, bis sich Aluminiumhydroxid abscheidet. Dieses wird in Wirbelschichtöfen bei etwa 1200 °C entwässert.

Das reine Aluminiumoxid lässt sich wegen der hohen Schmelztemperatur von 2045 °C nicht wirtschaftlich rentabel elektrolysieren. Durch Mischen mit *Kryolith* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ kann die Schmelztemperatur allerdings herabgesetzt werden. Man verwendet ein Gemisch aus ca. 20 % Aluminiumoxid und 80 % Kryolith, dessen Schmelztemperatur bei etwa 950 °C liegt.

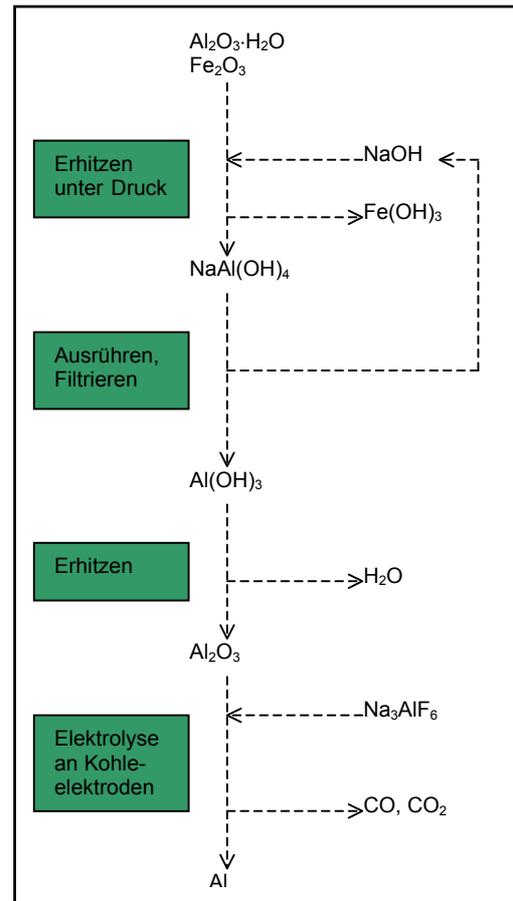


Abb. 7.42 Gewinnung von Aluminium aus Rohbauxit.

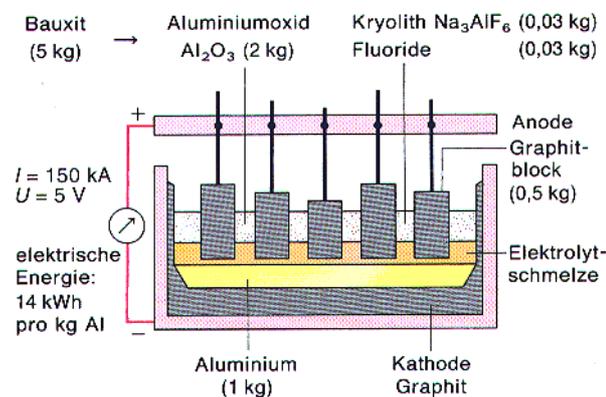
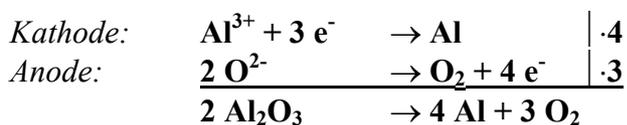
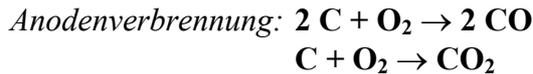


Abb. 7.43 Schmelzflusselektrolyse von Aluminium (Verbrauchswerte für 1 kg Al).

Als Elektrolysezellen dienen wannenförmige Öfen, die mit Graphitblöcken ausgekleidet sind. Der Boden der Wanne wird als Kathode geschaltet. Als Anoden tauchen bewegliche Kohleblöcke von oben in die Schmelze ein. Es wird bei einer Spannung von etwa 5 V und einer Stromstärke von etwa 100 kA bis 150 kA elektrolysiert. Die Reaktionen bei der Schmelzfluss-Elektrolyse sind sehr komplex und noch nicht genau geklärt. Stark vereinfachend kann man den Gesamtvorgang durch folgende Redoxreaktionen beschreiben.





Das flüssige Aluminium besitzt eine höhere Dichte als die Schmelze und sammelt sich am Boden der Elektrolysewanne. Es wird von Zeit zu Zeit abgezogen und neues Aluminiumoxid zugegeben. Die Graphitanoden verbrennen zu Kohlenstoffmonooxid und Kohlenstoffdioxid. Daher sind die Anoden beweglich montiert und können im Verlauf der Elektrolyse in die Schmelze abgesenkt werden.

Die beim Stromfluss durch die Elektrolytschmelze erzeugte Wärme sowie die bei der Anodenverbrennung frei werdende Verbrennungswärme halten die Elektrolytschmelze flüssig, ohne dass weitere Energie hinzugefügt werden muss.

Das elektrolytisch erzeugte Aluminium ist nahezu ein Reinstoff (99,8 %). Die Herstellung ist sehr energieaufwendig.

Bei der Elektrolyse entstehen auch in geringen Mengen Fluor und Fluor-Verbindungen. Wegen der hohen Giftigkeit dürfen diese Stoffe nicht mit dem Abgas in die Umwelt gelangen. In einem *Trockenadsorptionsverfahren* werden die Abgase über Aluminiumoxid geleitet, wobei Fluor und Fluorwasserstoff adsorbiert werden. Dieses Aluminiumoxid wird der Elektrolytschmelze wieder zugeführt.

Wegen der hohen Energiekosten und der Umweltgefährdung durch fluorhaltiges Abgas, gewinnt das Recycling von Aluminiumabfällen und Aluminiumschrott durch Umschmelzen immer mehr an Bedeutung. Das Umschmelzen von Aluminium erfordert nur etwa 10 % der Energie, die zur Erzeugung von Aluminium aus Bauxit erforderlich ist. Die Umweltbelastung ist gering; der Müll wird verringert. Etwa 30 % des erzeugten Aluminiums ist Umschmelzaluminium.

Wegen seiner günstigen Eigenschaften – geringe Dichte, gute elektrische Leitfähigkeit, gute Walzbarkeit (wichtig für die Herstellung von Folien) und gute Verformbarkeit – und nicht zuletzt wegen seiner Korrosionsbeständigkeit des doch sehr unedlen Metalls ist Aluminium nach Eisen zum wichtigsten Gebrauchsmetall geworden.

Aufgaben:

- Um sich ein besseres Bild von der industriellen Aluminium-Herstellung machen zu können, schauen Sie sich einen Film darüber an („*Aluminium – Die Elektrolyse*“, *Stadt- und Kreisbildstelle Gießen, Nr. 42 01239*).
- Beim Aufschluss von Bauxit findet folgende Reaktion statt:



- Welche Bedeutung hat diese Gleichgewichtsreaktion für den Aufschluss?
 - Was geschieht, wenn man in die Aluminat-Lösung Kohlenstoffdioxid einleitet?
- Eine Elektrolysezelle produziert 1000 kg Aluminium am Tag.
 - Wie groß ist das Volumen des dabei entstehenden Anodengases bei Normbedingungen?
 - Wie groß ist die Masse der Kohleanode, die verbraucht wird?
Gehen Sie für die Rechnungen davon aus, dass bei der Elektrolyse nur Kohlenstoffdioxid entsteht.

1.3 Das Eloxal-Verfahren

Aluminium ist so vielseitig verwendbar, weil es sich in einer Hinsicht wesentlich von vielen anderen Metallen unterscheidet: Es überzieht sich bereits an der Luft mit einer dünnen, durchsichtigen Oxidschicht, die das darunter liegende Metall vor weiterer Oxidation schützt. So bleibt der metallische Glanz erhalten. Wegen dieser zusammenhängenden Schicht reagiert Aluminium trotz seines unedlen Charakters auch nicht mit Wasser. Man sagt, Aluminium ist *passiviert*. Saure und alkalische Lösungen zerstören allerdings den dünnen Schutzfilm schnell und lösen dann das Aluminium auf. Deshalb verstärkt man in der Technik die natürliche Oxidschicht durch **elektrolytische Oxidation des Aluminiums (Eloxal-Verfahren)**.

Bei diesem Verfahren wird der zu eloxierende Gegenstand in einer Elektrolyse-Apparatur als Anode geschaltet. Verdünnte Schwefelsäure oder Oxalsäure-Lösung bildet den Elektrolyten, die Kathode besteht aus Blei oder Aluminium. An der Kathode bildet sich beim Anlegen einer Spannung Wasserstoff.

Modellversuch: Eloxieren von Aluminium

Geräte und Chemikalien:

Gleichstromquelle, Voltmeter, Amperemeter, kleine Kristallisationsschale, Al-Blech, Kohleelektrode, Elektrodenhalter, verd. Schwefelsäure (1%ig)

Durchführung:

Das Becherglas wird mit verd. Schwefelsäure gefüllt, die Elektroden werden eingetaucht. Das Al-Blech wird zunächst mit dem Minuspol der Gleichstromquelle verbunden, die Kohleelektrode mit dem Pluspol. Das Messgerät wird in den Stromkreis geschaltet, dann wird einige Minuten bei 6 V (0,5-1 A) elektrolysiert. Man polt um, so dass das Al-Blech Pluspol, die Kohleelektrode Minuspol ist und erhöht die Spannung auf 14 bis 15 V. Ein Teil des Aluminiumblechs ragt aus der Lösung heraus. Man elektrolysiert ca. 10 Minuten lang (Abb. 7.44).

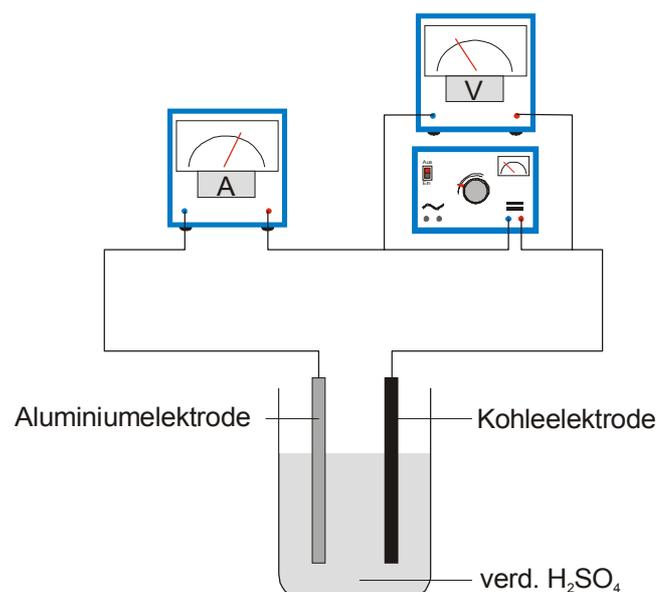


Abb. 7.44 Versuchsaufbau für das Eloxal-Verfahren.

Auswertung:

1. Warum wurde das Al-Blech zunächst als Kathode in den Stromkreis geschaltet?
2. Wie kann man nachweisen, dass auf dem eingetauchten Al-Stück eine Oxidschicht entstanden ist? Worin unterscheidet sich ein Metalloxid wesentlich vom Metall (*Stichwort: Elektrische Leitfähigkeit*)?
3. Welche Reaktionen haben sich auf der Aluminiumanode abgespielt?

Die Vorgänge, die sich an der Aluminium-Anode abspielen, sind kompliziert. Sie lassen sich hier nur vereinfacht darstellen. Durch Abgabe von Elektronen entstehen an der Aluminium-Oberfläche Al^{3+} -Ionen, die durch feine Poren in der natürlichen Oxidschicht den Elektrolyten erreichen. Dort tritt vermutlich die folgende Reaktion ein:



Ein Teil des Elektrodenmaterials wird also aufgelöst. Gleichzeitig bildet sich ständig Aluminiumoxid. Die Schicht wächst in das Metall hinein.

Die Dicke des behandelten Gegenstands nimmt dabei insgesamt etwas zu. Bei den üblichen Verfahren wird die Schicht gegenüber der natürlichen Oxidschicht um den Faktor Zehn auf etwa 0,03 mm verstärkt. Es bilden sich dicht nebeneinander liegende Poren, die der Oberfläche ein wabenähnliches Aussehen geben, wenn man sie durch ein Elektronenmikroskop betrachtet.

Das so entstandene Werkstück lässt sich je nach Einsatzbereich weiter bearbeiten. Wäscht man das Werkstück mit kaltem Wasser, so wird das Aluminiumoxid zum Teil in Aluminiumhydroxid überführt. Die Poren bleiben dabei im Wesentlichen erhalten. Man kann unterschiedliche Farbstoffe in die Poren einlagern und dabei eine breite Skala von Farben bis hin zu Messing-, Bronze- und Goldtönen erzielen. Saure organische Farbstoffe bilden mit dem Aluminiumhydroxid leicht Komplexverbindungen. Sie haften dadurch gut auf der Oberfläche, die Einfärbungen sind sehr witterungs- und lichtbeständig. Eloxierete Oberflächen lassen sich auch gut beschriften. Man deckt die gefärbten Flächen teilweise ab und behandelt das Werkstück mit Salpetersäure, so dass die ungeschützten Stellen entfärbt werden. Diese Flächen kann man dann im Naturton belassen oder erneut einfärben.

Abschließend bringt man das Werkstück für einige Zeit in heißes Wasser oder behandelt es mit Wasserdampf. Dabei schließen sich die Poren der Oxidschicht. Es bildet sich ein Aluminiumhydroxid-Gel. Bei den hohen Temperaturen kommt es zu Quellungen und die Schicht verdichtet sich. Da sie durchsichtig ist, bleibt die so erhaltene Oberfläche glänzend. Sie wird selbst durch aggressive Chemikalien wie Schwefeldioxid oder Schwefelsäure kaum angegriffen. Der eloxierte Gegenstand kann problemlos weiter bearbeitet werden, ohne dass die fest mit dem Grundmetall verwachsene Oxidschicht abblättert.

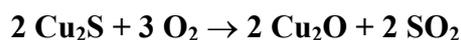
Station 2: Kupfer-Gewinnung

2.1 Vom Kupfererz zum Rohkupfer

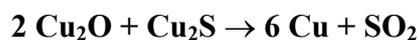
Kupfer gehört zusammen mit Eisen und Aluminium zu den wichtigsten Metallen. Aus Kupfer sind Leitungen für den elektrischen Strom, Wasser- und Heizungsrohre. Unsere Geldstücke sind verkupfert oder enthalten Kupfer.

Kupfer wird aus Kupferverbindungen, den Kupfererzen, gewonnen, die an manchen Stellen der Erde mit anderen Gesteinen zusammen große Gebirgszüge bilden. Die Hauptlagerstätten für Kupfererze finden sich in den USA, in Chile, Russland, Kanada sowie den afrikanischen Staaten Sambia und Zaire. Dort werden die Kupfererze zumeist im terrassenförmigen Tagebau mit großen Maschinen abgebaut.

Kupfererze sind in der Regel Verbindungen des Kupfers mit Schwefel. Auch andere Elemente können noch darin vorkommen. Die beiden häufigsten Kupfererze sind der Kupferkies (CuFeS_2) und der Kupferglanz (Cu_2S). Zunächst werden die Begleitgesteine, die kein Kupfer enthalten, von den Brocken aus Kupfererz getrennt. Dann wird das Kupfererz gemahlen und erhitzt, und gleichzeitig wird heiße Luft über das gemahlene Erz geleitet. Durch dieses „Rösten“ wird Kupferglanz in rotes Kupferoxid überführt:



Das entstehende Kupferoxid könnte man mit Kohlenstoff zu metallischem Kupfer reduzieren. In der Technik jedoch geschieht dies wirtschaftlicher durch Erhitzen des gebildeten roten Kupferoxids mit Kupferglanz. Dies geschieht nach folgender Reaktionsgleichung:

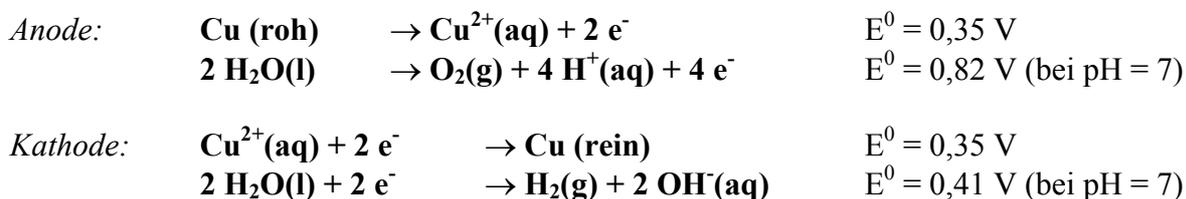


Das so gewonnene Rohkupfer ist aber noch nicht rein genug. Insbesondere in der Elektrotechnik wird Kupfer sehr hoher Reinheit für elektrische Leitungen verlangt, da die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers mit zunehmender Verunreinigung stark abnimmt.

97%iges Rohkupfer, wie es nach Röst- und Reduktionsprozessen bei der Kupferverhüttung anfällt, enthält noch edlere Metalle wie Silber, Gold und Platin und unedlere Metalle wie Eisen, Blei, Zink, Zinn oder Arsen, die durch eine *Kupfer-Raffination* weitestgehend entfernt werden müssen.

2.2 Raffination von Kupfer

Bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer wird eine Lösung von Kupfersulfat in verdünnter Schwefelsäure elektrolysiert. Die Kathode besteht aus reinem Elektrolytkupfer, die Anode wird von dem zu reinigenden Rohkupfer gebildet. An den Elektroden sind die folgenden Reaktionen denkbar:



Die geringste Zersetzungsspannung ergibt sich, wenn Kupfer-Ionen an der Kathode reduziert werden und das Kupfer der Anode oxidiert wird. Dabei löst sich die Anode auf. Eigentlich müsste dieser Vorgang ohne Anlegen einer Spannung ablaufen. Aus mehreren Gründen ist jedoch eine geringe Spannung erforderlich. So ist die Konzentration an Kupfer-Ionen in der Umgebung der Anode größer als an der Kathode, so dass sich Unterschiede in den Elektrodenpotentialen ergeben. Auch ist das Elektrodenmaterial nicht völlig gleich. Vor allem muss aber der elektrische Widerstand der Lösung überwunden werden.

Man arbeitet mit einer Spannung von etwa 0,3 V, so dass nur Kupfer und alle unedleren Bestandteile der Rohkupfer-Anode oxidiert werden und in Lösung gehen. Die edleren Metalle fallen bei der Auflösung der Anode als unlöslicher Schlamm herab. Aus diesem *Anodenschlamm* werden die Edelmetalle Platin, Gold und Silber gewonnen und ebenfalls elektrolytisch gereinigt.

An der Kathode wird nur Kupfer abgeschieden, da es von allen hydratisierten Metall-Ionen am leichtesten reduziert wird. Man muss allerdings dafür sorgen, dass der Arsengehalt des Elektrolyten klein bleibt, um eine Abscheidung von Arsen zu vermeiden. Das Standard-Elektrodenpotential für das Redoxpaar As/As^{3+} liegt mit 0,30 V nahe dem des Redoxpaares Cu/Cu^{2+} .

Aufgaben:

1. Um sich ein besseres Bild von der industriellen Kupfer-Gewinnung machen zu können, schauen Sie sich einen Film darüber an („Kupfer“, zu bestellen über die Stadt- und Kreisbildstelle Gießen, Nr. 42 02181).
2. Erläutern Sie, weshalb man die Elektrolysespannung bei der Kupfer-Raffination möglichst gering hält.
3. Berechnen Sie, wie lange elektrolysiert werden muss, um bei einer Stromstärke von $I = 10000 \text{ A}$ eine Masse von $m = 10 \text{ kg}$ Kupfer abzuscheiden (Anwendung der FARADAY-Gesetze).
4. Erläutern Sie, wie man aus dem Anodenschlamm der Kupfer-Raffination Silber gewinnen kann.

Station 3: Korrosion und Korrosionsschutz

3.1 Einleitung

Unter *Korrosion* versteht man die von der Oberfläche ausgehende Veränderung eines Werkstoffs durch chemische bzw. elektrochemische Vorgänge. Jeder kennt dieses Problem aus dem Alltag: Metalle verändern sich mit der Zeit, wenn sie Luft und Wasser ausgesetzt sind. Fahrräder rosten, Wasserleitungsrohre werden undicht, in Druckkesseln bilden sich Risse.

Die meisten dieser Vorgänge lassen sich auf zwei grundlegende Arten der Korrosion zurückführen: Bei der *Säure-Korrosion* werden Metalle durch Hydronium-Ionen oxidiert, es bildet sich Wasserstoff. Bei der *Sauerstoff-Korrosion* wirkt der Sauerstoff als Oxidationsmittel, er wird zu Hydroxid-Ionen reduziert.

Durch Korrosion von Metallen, insbesondere durch das „Verrosten“ von Eisen, entstehen weltweit jährlich Verluste im Wert von mehreren Milliarden Mark. Etwa ein Drittel der Stahlproduktion wird allein dafür benötigt, um korrodierte Konstruktionsteile zu ersetzen. Daran kann man ermesen, welch große wirtschaftliche Bedeutung Korrosion und Korrosionsschutz haben.

3.2 Versuche

1. Kontaktkorrosion von Eisen

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (100 ml), Trennwand, Kupferblech, entfettete Stahlwolle (z.B. ABBRAZZOWolle) oder Eisennagel, Verbindungskabel, Krokodilklemmen Natriumchlorid, rotes Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat(III)), Phenolphthalein

Durchführung:

Das zweigeteilte Becherglas wird mit einer Lösung von ca. 3 Spateln NaCl, 1 Spatelspitze $K_3[Fe(CN)_6]$ sowie ein Paar Tropfen Phenolphthalein in 60 ml Wasser gefüllt. In die eine Kammer wird das Kupferblech eingestellt, in die andere etwas zusammengerollte Stahlwolle oder ein Eisennagel. Über einen Draht werden die beiden Metalle kurzgeschlossen. Lassen Sie den Versuch ca. 20 Minuten und, wenn möglich, mehrere Stunden stehen (Abb. 7.45).

Hinweis:

Die folgenden Gruppen müssen den Versuch nicht nochmals durchführen. Es genügt, die Vorgänge an den Elektroden zu beobachten und die entsprechenden Aufgaben zu bearbeiten.

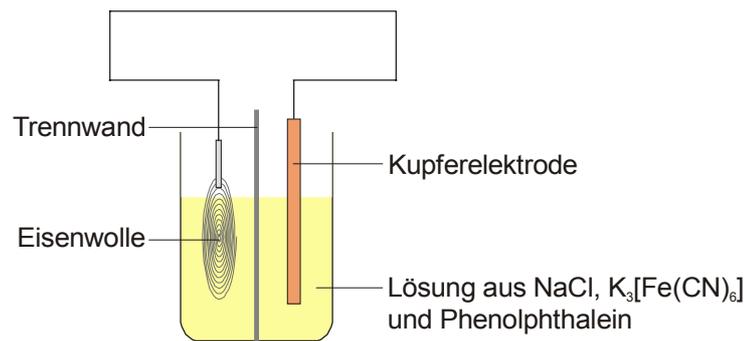


Abb. 7.45 Versuchsaufbau zur Kontaktkorrosion von Eisen.

Entsorgung:

Der Aufbau wird für die folgenden Gruppen stehen gelassen. Anschließend werden die Lösung und die Stahlwolle verworfen sowie das Kupferblech gesäubert.

Auswertung:

1. Was beobachten Sie?
2. Wie sind die Farbänderungen zu erklären?

Unter **Kontaktkorrosion** versteht man einen Korrosionsvorgang, der dadurch zustande kommt, dass ein unedleres Metall direkt mit einem edleren Metall in Kontakt steht. Beide Metalle müssen sich außerdem in derselben Elektrolytlösung befinden. Eine solche Anordnung – die im Prinzip der einer galvanischen Zelle entspricht – nennt man **Lokalelement**.

Lokalelemente können auf viele Arten zustande kommen: z.B. wenn Eisenteile mit Kupferschrauben verbunden werden, wenn die Chromschicht verchromter Eisenteile verletzt wird oder wenn Metallbleche Einlagerungen anderer Metalle besitzen. Da Wasser in der Regel Kohlensäure und Salze enthält, ist meistens auch ein guter Elektrolyt zugegen. Höhere Salz- bzw. Säurekonzentrationen bewirken aufgrund der größeren Leitfähigkeit eine schnellere Korrosion. Verständlich wird deshalb auch, dass an Autos nach winterlichen Streusalzaktionen und an Seeschiffen besonders starke Korrosionsschäden auftreten.

Welche Vorgänge laufen nun an den Elektroden eines Lokalelements ab? Sie haben festgestellt, dass das unedlere Metall oxidiert wird, z.B.



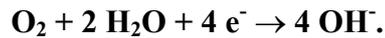
Am edleren Metall findet eine Reduktion statt. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten.

1. Es werden Wasserstoff-Ionen reduziert:



Der Lösung werden Wasserstoff-Ionen entzogen, sie wird deshalb zunehmend alkalischer. Da Wasserstoff-Ionen reduziert werden, nennt man diesen Korrosionstyp *Säurekorrosion*.

2. Es wird im Elektrolyten gelöster Sauerstoff reduziert:



Hierbei handelt es sich um die *Sauerstoffkorrosion*. Auch hier wird die Lösung zunehmend alkalischer.

Untersuchungen haben ergeben, dass Eisen hauptsächlich durch Sauerstoff-, Zink jedoch durch Säurekorrosion zerstört wird.

Beim Rosten von Eisen müssen sowohl Sauerstoff als auch Wasser vorhanden sein. Die Hydroxid-Ionen bilden sich bevorzugt in sauerstoffreichen Zonen des Wassers, während die Eisen(II)-Ionen in sauerstoffarmen Bereichen entstehen (Abb. 7.46). Durch Diffusion treffen die Eisen(II)-Ionen und die Hydroxid-Ionen aufeinander. Es bildet sich ein Niederschlag aus Eisen(II)-hydroxid. Luftsauerstoff bewirkt dann die Bildung einer porösen Rostschicht, die vor allem aus wasserhaltigem Eisen(III)-oxid besteht.

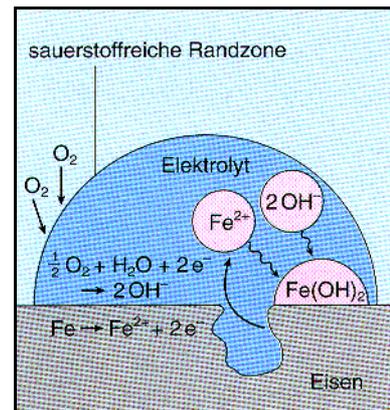


Abb. 7.46 Rosten von Eisen.

Eine Rostschicht kann das Eisen nicht vor weiterer Korrosion schützen, denn die Stelle, an der das Eisen in Lösung geht, ist nicht mit dem Ort der Rostbildung identisch.

Der folgende Versuch verdeutlicht, an welchen Stellen Eisenteile besonders gefährdet sind und dass sich auch an nur einem Metall Lokalelemente ausbilden können.

2. Sauerstoffkorrosion von Eisen

Geräte und Chemikalien:

Petrischalen, Eisennägel, Zinkblech, Kupferdraht, Agar-Agar, Kaliumnitrat, Phenolphthalein, rotes Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat(III)), Becherglas, Heizquelle

Durchführung:

Geben Sie in ein Becherglas mit 50 ml Wasser 1 Spatellöffel Kaliumnitrat, einige Tropfen Phenolphthalein und 1 Spatelspitze rotes Blutlaugensalz. Fügen Sie 1 gehäuften Spatellöffel Agar-Agar hinzu und kochen Sie die Lösung, bis sie klar ist. Legen Sie einen gebogenen, einen geraden und einen mit einem Zinkblech über einen Kupferdraht verbundenen Nagel in eine Petrischale (Abb. 7.47). Gießen Sie die - noch warme - Lösung in die Schale. Nachdem die Lösung geliert ist, kann man die Petrischalen umdrehen und nach einiger Zeit den Versuch auswerten.

Die Petrischalen können mit nach Hause genommen werden.

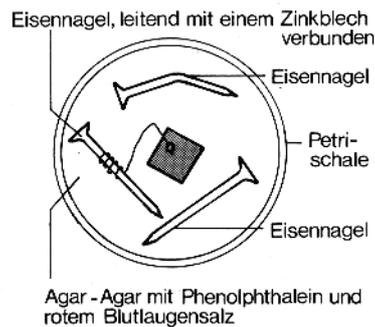


Abb. 7.47 Sauerstoffkorrosion von Eisen.

Auswertung:

1. Erklären Sie, welche Reaktionen durch die unterschiedlich gefärbten Zonen angezeigt werden.
2. Wie ist das Auftreten der Färbungen an den entsprechenden Orten zu erklären?
3. Weshalb treten an dem mit dem Zinkblech verbundenen Nagel keine blauen Zonen auf?

Der Versuch zeigt auch eine Möglichkeit zum Schutz von Eisen vor Korrosion auf: Man muss das Eisen-Werkstück mit Zink verbinden. In der Praxis wird das Werkstück meistens mit einer Zink-Schutzschicht überzogen. Dies erfolgt entweder durch *Feuerverzinken*, indem man das Werkstück in ein Tauchbad mit flüssigem Zink gibt, oder durch *Galvanisieren*, indem man das Werkstück als Kathode in ein Zinksulfat enthaltendes Elektrolysierbad hängt und elektrolytisch Zink abscheidet.

Verzinken ist eine *Korrosionsschutzmaßnahme*, die zwar teurer als Lackieren ist, aber dafür auch wirkungsvoller. Während die Lackschicht nur einen passiven Korrosionsschutz bietet, indem sie das zu schützende Metall vom korrosiven Medium (Säure oder feuchte Luft) trennt, wirkt die Zinkschicht als aktiver Korrosionsschutz. Da Zink oberflächlich von einer schützenden Schicht aus Zinkoxid und Zinkcarbonat überzogen ist (*Passivierung*), wird es selbst nicht so schnell angegriffen. Es kann dadurch das Eisen vor Korrosion schützen. Aber auch wenn die Schicht zerstört wurde, ist der Schutz noch gewährleistet, da nun das Zink und nicht Eisen oxidiert wird.

Bei *verzinneten* Gegenständen aus Eisen, z.B. bei Konservendosen, ist der Korrosionsschutz nur so lange gewährleistet, wie die Zinnschicht unbeschädigt bleibt. Ist die Zinnschicht verletzt, korrodiert das Eisen umso schneller, da dieses nun die Lokalanode ist (vgl. Redoxpotentiale von Zinn und Eisen). Das Zinn schützt wie eine Lackschicht nur passiv, mit dem Vorteil allerdings, dass Zinn besser haftet.

3. Schutz von Eisen durch Kontakt mit Zink, Verzinken von Eisen

Geräte und Chemikalien:

2 Reagenzgläser, 2 kleine Eisennägel, 1 Zinkperle, Salzsäure (etwa $c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Man gibt einen Eisennagel in ein Reagenzglas und übergießt ihn mit Salzsäure. In das zweite Reagenzglas gibt man einen Eisennagel, der eine Zn-Perle oder ein Stückchen Zn-Blech durchbohrt. Nach ein paar Stunden kann der Versuch ausgewertet werden.

Hinweis:

Die folgenden Gruppen müssen den Versuch nicht nochmals durchführen. Es genügt, die Vorgänge an den Eisennägeln zu beobachten und die entsprechenden Aufgaben zu bearbeiten.

Entsorgung:

Die verwendeten Materialien können verworfen werden.

Auswertung:

1. Wie kann man Fe^{2+} -Ionen nachweisen?
2. Wie kann man Zn^{2+} -Ionen nachweisen?
3. Welche Ionen lassen sich in den Lösungen nachweisen?

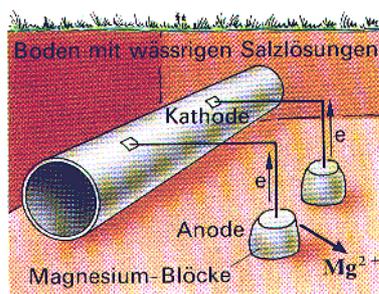


Abb. 7.48 Pipeline-Schutz durch Opferanoden.

Eine andere elektrochemisch wirksame Maßnahme ist der *kathodische Korrosionsschutz*, der vorwiegend bei unterirdischen Rohrleitungen (Pipelines) und bei Schiffen angewandt wird. Kleinere Magnesiumstücke werden dabei als so genannte „Opferanoden“ in Abständen entweder direkt z.B. mit dem Schiffsrumpf oder leitend z.B. mit der Rohrleitung verbunden.

Diese Schutzwirkung soll an folgendem Versuch verdeutlicht werden.

4. Die Magnesium-Opferanode**Geräte und Chemikalien:**

Becherglas (100 ml) mit Trennwand, Eisennagel, Kupferblech, Magnesiumband, Verbindungskabel, Krokodilklemmen, Natriumchlorid-Lösung, Phenolphthalein

Durchführung:

Man taucht ein Kupferblech und einen Eisennagel, der in Verbindung mit einem Stück Magnesiumband steht, in eine mit Phenolphthalein versetzte Natriumchlorid-Lösung. Beide werden elektrisch leitend miteinander verbunden. (Abb. 7.49).

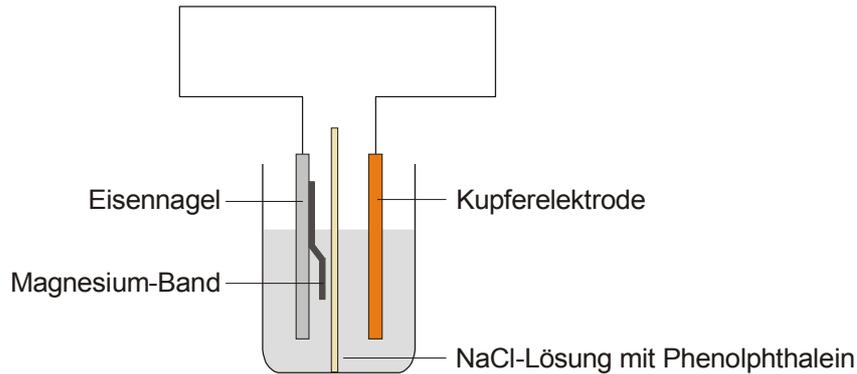


Abb. 7.49 Versuchsaufbau für die Opferanode.

Auswertung:

1. Welche Beobachtungen können Sie machen?
2. Welche Reaktion findet zunächst am Kupferblech bzw. am Eisennagel statt?
3. Was geschieht mit dem Magnesium (Reaktionsgleichung)? Welche Nebenreaktion (Gasentwicklung) läuft am Magnesiumband ab?
4. Warum rostet das Eisen nicht, solange das Magnesiumband noch in die Lösung eintaucht?
5. Welche Vorgänge laufen am Eisen- und Kupferblech ab, wenn das Magnesiumband vollständig aufgelöst ist?

Info

Passivierung von Metallen

So wie *Zink* trotz seiner Stellung in der Spannungsreihe an Luft nicht oxidiert wird, sind auch andere unedle Metalle beständig. So bildet *Aluminium* mit dem Luftsauerstoff schnell eine dünne, zusammenhängende Oxidschicht, die den Zutritt von weiterem Sauerstoff verhindert. Durch Elektrolyse kann diese Schicht noch verstärkt werden (s. Station 1). Im Falle von *Blei* ist auch das schwer lösliche Bleisulfat an der Bildung der Schutzschicht beteiligt.

Kupfer oxidiert schon wegen seines positiven Standard-Elektrodenpotentials kaum. An seiner Oberfläche entsteht überdies eine schützende Schicht aus basischen Kupfersalzen wie $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ oder $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Diese grüne Patina lässt sich vor allem an Kupferdächern oder auch an Bronzestatuen beobachten.

3.3 Lernkontrolle

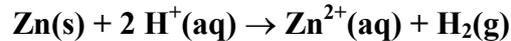
Lösen Sie zum besseren Verständnis die folgenden Aufgaben. Als Kontrolle dienen die Lösungsvorschläge.

Aufgaben:

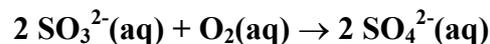
1. Stellt man einen Stab aus reinem Zink in ein Becherglas mit verdünnter Schwefelsäure, so läuft zunächst keine Reaktion ab. Berührt man jedoch das Zink mit einem Kupferdraht, so stellt man eine deutliche Gasentwicklung am Kupferdraht fest. Erklären Sie diese Beobachtung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
2. Heizkessel aus Eisen werden gewöhnlich mit Kupferrohren verbunden. Dennoch kommt es kaum zum Rosten des Wasserkessels. Woran könnte das liegen?
3. Wie kann man mit einem einfachen Versuch zeigen, dass beim Rosten von Eisen Sauerstoff verbraucht wird?
4. Zur Fertigung von Konservendosen wird Eisenblech elektrolytisch verzinkt, dabei entsteht *Weißblech*. Wenn der Zinnüberzug beschädigt wird, setzt Korrosion ein. Sie verläuft jedoch anders als bei verzinktem Eisenblech. Versuchen Sie dies zu erklären.
5. Die Korrosion in Rohrleitungen und Kesseln kann gemindert werden, wenn man dem Wasser Natriumsulfit (Na_2SO_3) zusetzt. Worauf könnte die korrosionshemmende Wirkung dieses Inhibitors zurückzuführen sein? Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung.

Lösungen:

1. Reines Zink reagiert nur zögernd mit verdünnter Schwefelsäure. Bei Berührung mit einem Kupferdraht entsteht ein Lokalelement. Die Elektronen des Zinks fließen zum edleren Kupfer und reduzieren dort die Wasserstoff-Ionen unter Bildung von Wasserstoff.



2. Voraussetzung für das Rosten sind Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser ist temperaturabhängig. Heißes Wasser enthält kaum Sauerstoff.
3. Ein Reagenzglas wird mit entfetteter, angefeuchteter Eisenwolle gefüllt. Man verschließt das Reagenzglas mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen, in den ein etwa 20 cm langes Kapillarrohr gesteckt wird. Das Reagenzglas wird mit der Öffnung nach unten so eingespannt, dass das Kapillarrohr in ein Becherglas mit einer farbigen Flüssigkeit taucht. Nach einiger Zeit steigt der Flüssigkeitsspiegel im Kapillarrohr, da das Eisen im Reagenzglas beim Rosten der Luft Sauerstoff entzieht.
4. Bei Anwesenheit eines Elektrolyten beginnt sich das Eisen des Weißblechs aufzulösen. An der Berührungsstelle zwischen Zinn und Eisen entsteht ein Lokalelement. Eisen als Element mit dem kleineren Standard-Elektrodenpotential geht unter Abgabe von Elektronen in Lösung, das edlere Zinn wird nicht oxidiert.
5. Natriumsulfit entzieht dem Wasser den korrosionsfördernden Sauerstoff:



Petrischalenexperimente in der Overhead-Projektion

Im Kapitel „*Redoxreaktionen*“ haben Sie bereits erfahren, wie sich mit Hilfe von Petrischalen eine alternative Experimentiertechnik verwirklichen lässt. Im Folgenden sollen Sie nun Petrischalenexperimente zum Thema „*Elektrochemie*“ kennen lernen.

Spannungsreihe der Metalle

Chemikalien und Geräte:

Petrischale aus Glas (viergeteilt und mit Elektroden präpariert, mit Hilfe von angeklebten Lüsterklemmen), Porzellanschale, Pinzette, Schere, 2 Krokodilklemmen, 2 Experimentierkabel, 1 Spannungsmessgerät (0-3 V), Bierdeckel, Zinkchlorid-Lösung, Kupfernitratlösung, Bleiacetat-Lösung, Silbernitrat-Lösung (jeweils $c = 1 \text{ mol/l}$), Kaliumnitrat

Durchführung:

Schneiden Sie sich aus dem Bierdeckel kleine „Reiter“ (ca. $2 \cdot 1 \text{ cm}^2$) mit V-förmigem Einschnitt und legen Sie diese in eine Kaliumnitrat-Lösung in der Porzellanschale. Verteilen Sie nun die Elektrolyt-Lösungen auf die Viertelfelder (*Reihenfolge im Uhrzeigersinn*: Zinkchlorid, Kupfernitratlösung, Silbernitrat, Bleiacetat - damit es nicht durch Salztransport über die Bierfilzreiter zu störenden Niederschlägen kommt) und stecken Sie auf jeden Teilungssteg einen getränkten Bierfilzreiter. Greifen Sie dann mit den Krokodilklemmen die Potentialdifferenzen der zu galvanischen Elementen kombinierten Halbzellen ab.

(Theoriewerte: Zn/Cu 1,11 V; Zn/Ag 1,57 V; Zn/Pb 0,63 V; Pb/Cu 0,48 V; Pb/Ag 0,94 V; Cu/Ag 0,46 V)

Spannungsreihe der Nichtmetalle

Chemikalien und Geräte:

Petrischale (dreigeteilt aus Polystyrol mit Platinelektroden), Porzellanschale, Pinzette, Schere, Bierdeckel, 2 Krokodilklemmen, 2 Experimentierkabel, 9-V-Batterieblock mit Kabelanschluss (+Pol Krokodilklemme, -Pol Eisennagel), Spannungsmessgerät, Kaliumnitrat, Kaliumchlorid-, Kaliumbromid- und Kaliumiodid-Lösung (jeweils $c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Gießen Sie die Halogenid-Lösungen in die Drittelschalen und versehen Sie diese wie im vorherigen Versuch mit in Kaliumnitrat-Lösung getränkten Bierfilzreitern. Zur Abscheidung der Halogene an den Platindrähten wird jetzt eine Fremdelektrolyse durchgeführt. Verbinden Sie dazu eine Platinelektrode mit dem Pluspol der Batterie und halten Sie den am Minuspol angeschlossenen Eisennagel in die Halogenid-Lösung dieses Feldes. Verfahren Sie analog im nächsten Drittelfeld und kombinieren Sie dann die beiden Drittelfelder über das Spannungsmessgerät zu einem galvanischen Element. Ermitteln Sie so die Potentialdifferenzen zwischen den drei Halogen/Halogenid-Systemen.

(Theoriewerte: Cl_2/Br_2 0,29 V; Cl_2/I_2 0,82 V; Br_2/I_2 0,53 V)

Standardpotentiale der Metalle

Chemikalien und Geräte:

Petrischale (dreigeteilt, präpariert mit Platindraht-, Kupfer- und Zink-Elektrode, Bierfilzreiter), 2 Krokodilklemmen, 2 Experimentierkabel, Spannungsmessgerät, Eisennägel, Kupfersulfat- und Zinksulfat-Lösung, Salzsäure (jeweils $c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Gießen Sie die Elektrolyte in die entsprechenden Drittelschalen und stecken Sie die getränkten Bierfilzreiter auf. Kombinieren Sie nacheinander die „Wasserstoff-Normalelektrode“ jeweils mit den beiden Me/Me^{2+} -Halbzellen. Der Platindraht wird durch Berühren mit dem Eisennagel mit Wasserstoff „beladen“ (Lokalelement).

(Theoriewerte: $\text{H}_2/\text{Cu} +0,35 \text{ V}$; $\text{H}_2/\text{Zn} -0,76 \text{ V}$)

Standardpotentiale der Nichtmetalle

Chemikalien und Geräte:

Petrischale (dreigeteilt, präpariert mit Platindraht-Elektrode, Bierfilzreiter), 9-V-Batterieblock mit Kabelanschluss (+Pol Krokodilklemme, -Pol Eisennagel), 2 Krokodilklemmen, 2 Experimentierkabel, Spannungsmessgerät, Eisennägel, Kaliumchlorid-, Kaliumbromid- oder Kaliumiodid-Lösung, Salzsäure (jeweils $c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Füllen Sie die Kaliumchlorid- und Kaliumbromid-Lösung (wahlweise auch Kaliumiodid) in zwei Drittelschalen. In die dritte Schale geben Sie Salzsäure. Danach stecken Sie die Bierfilzreiter auf die Teilstege. Nach der Fremdelektrolyse zur Halogenabscheidung in einer Halogenid-Zelle wird Wasserstoff am Platindraht in der Salzsäure durch Berühren mit dem Eisennagel entwickelt und die Potentialdifferenz mit dem Spannungsmessgerät bestimmt. Man verfährt analog mit der zweiten Halogenid-Zelle. Der Platindraht muss zwischendurch öfters mit Wasserstoff „nachgeladen“ werden.

Lokalelement

Chemikalien und Geräte:

Petrischale (dreigeteilt), Kupferdraht, Eisennagel, Platindraht, Zinkgranalien, Aluminiumblech, Kochsalz-Lösung ($w = 20\%$), Phenolphthalein-Lösung

Durchführung:

Gießen Sie in alle Drittelschalen Kochsalz-Lösung und geben Sie jeweils einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu. Geben Sie dann in die Drittelschale *A* eine Zinkgranalie und berühren Sie diese mit dem Platindraht, legen Sie in die Drittelschale *B* einen mit Aluminiumblech umwickelten, dicken Kupferdraht sowie in die Drittelschale *C* einen mit Kupferdraht umwickelten Eisennagel.