

7 Elektrochemie

7.1 Einführung

Der letzte Abschnitt des Semesters beschäftigt sich mit *elektrochemischen Reaktionen*. Diese stellen einen Spezialfall der *Redoxreaktionen* dar. Hier werden die Reaktionspartner räumlich getrennt, was zur Folge hat, dass man den zwischen ihnen ablaufenden Elektronenfluss zur Erzeugung von elektrischem Strom nutzen kann. Angewendet wird dieses Prinzip beispielsweise in Batterien und Brennstoffzellen.

Bei Redoxreaktionen wird aber nicht immer nur elektrische Energie frei. Manchmal muss sie auch zugefügt werden, um eine Reaktion zu bewirken. Dies erfolgt in Elektrolysevorgängen, wie man sie beispielsweise von der Aluminium- oder Chlorgewinnung kennt sowie von der Galvanisierung von Metallgegenständen.

Zur Historie und Bedeutung der Elektrochemie schreibt Jansen [40]:

„Die Elektrochemie hat seit der Erfindung der ersten Batterie durch Volta (um 1800) einen stetigen Aufschwung genommen. Eine Reihe grundlegender Erkenntnisse über den Aufbau der Atome und die chemische Bindung (Ionentheorie) verdanken wir der Elektrochemie.

Arbeitsgebiete der Elektrochemie sind heute die großtechnischen Elektrolysen, z.B. zur Herstellung von Aluminium, Kupfer, Zink, Chlor und Natronlauge und die Entwicklung von Batterie-Systemen für verschiedenste Zwecke u.a. auch zum Fahrzeugantrieb bis hin zur Entwicklung sogenannter Brennstoffzellen, z.B. für die Apollo-Raumfahrten zum Mond. Aber auch die Verwendung von Brennstoffzellen zum Fahrzeugantrieb oder sogar zur Erzeugung elektrischer Energie in Kraftwerken wird intensiv erforscht. Neben diesen spektakulären Aspekten der Elektrochemie sind es eine Reihe von Analyseverfahren in chemischen Laboratorien, die auf wesentlichen Erkenntnissen der Elektrochemie beruhen, so z.B. die Leitfähigkeitstitation und die so genannte Potentiometrie...“

Im Verlauf der nächsten sechs Praktikumstage werden Sie vielfältige Aspekte der Elektrochemie kennen lernen. Sie werden sich dabei einer Arbeitsmethode bedienen, die ein Paradebeispiel für den Einstieg in offene Unterrichtsformen darstellt und sich daher an vielen Schulen auf dem Vormarsch befindet. Es handelt sich hier um die *Stationenarbeit*.

Stationenarbeit bedeutet, dass Sie als Studenten das in verschiedene Teilbereiche differenzierte Thema im Rahmen von Lernstationen selbstständig erarbeiten. Sie werden dafür im Praktikum an den einzelnen Tagen unterschiedliche Stationen vorfinden, an denen Informationsmaterialien ausliegen, Versuche durchgeführt und Fragen beantwortet werden. Um die Effektivität der Lernprozesse zu erhöhen, wird darauf geachtet, die Arbeitsmaterialien möglichst vielfältig zu gestalten. So werden nicht nur theoretische Grundlagen im Vordergrund stehen. Auch alltagsorientierte und historische Informationen spielen eine Rolle, und dies nicht nur in schriftlicher Form, sondern auch als Film etc...

Durch eigenes Tun lernen Sie damit nicht nur die Bereiche der Elektrochemie kennen, sondern auch eine Unterrichtsmethode, die Sie bereits bei Ihrem nächsten Schulpraktikum ausprobieren können.

7.2 Vorstellung der Arbeitsmethode „Stationenarbeit“

Stationenarbeit (Arbeit im Lernzirkel, Lernen an Stationen) ist mittlerweile eine der bekanntesten und beliebtesten Formen des offenen Unterrichts [16,41]. Dies dürfte ihrer

Vielseitigkeit und der großen Breite ihrer Einsatzmöglichkeiten zuzuschreiben sein. So wird Stationenarbeit häufig zur intensiven Übung zuvor im gemeinsamen Unterricht erarbeiteter Lerninhalte, wie z.B. mathematischer Operationen, Rechtschreibproblemen u.Ä. eingesetzt. Neben diesen *übenden Lernzirkeln* gibt es aber auch *thematische Lernzirkel*, die einen entdeckend-lernenden Zugang zu einem bestimmten Thema bieten.

Die Idee der Stationenarbeit stammt ursprünglich aus dem Bereich des Sports. Die Übertragung dieser Unterrichtsform auf andere Lernbereiche erfolgte in den 80er- und 90er Jahren – zunächst für den Bereich der Grundschule, danach aber auch im Fachunterricht der Sekundarstufen.

Der Vorteil der Stationenarbeit bzw. offener Unterrichtsformen allgemein wird darin gesehen, dass das Lernen der Schülerinnen und Schüler durch das selbstständige, handlungsorientierte und dabei individuell auf die Bedürfnisse angepasste Arbeiten effektiver verläuft als in einem lehrerzentrierten und lehrgangorientierten Unterricht, wie er beispielsweise beim Frontalunterricht abläuft. Wichtig bei der Stationenarbeit ist, dass die Lernmaterialien vielfältig und differenziert gestaltet werden. So wird den Schülern ermöglicht zu entscheiden, welche Aufgaben sie neben einem Pflichtteil zusätzlich je nach ihrem Vermögen bearbeiten wollen. Des Weiteren sollen durch die Vielfalt der Materialien stets mehrere Lerneingangskanäle angesprochen werden, d.h. visuell, auditiv und kinästhetisch.

Da viele Schülerinnen und Schüler nur wenig an selbstständiges und eigenverantwortliches Lernen gewöhnt sind – an Grundschulen gehört es immer mehr zur Tagesordnung, wird dann aber in der Sekundarstufe I durch den lehrerzentrierten Unterricht sehr schnell wieder verlernt – sollten die Arbeitsmaterialien so vorstrukturiert werden, dass dem Schüler/der Schülerin nur kleine Schritte zur Selbst-/Eigenständigkeit abverlangt werden. Die Stationenarbeit wird auf diese Weise zum Sprungbrett für die Hochformen des offenen Unterrichts wie *Projektarbeit*, *Freiarbeit* und *Werkstattarbeit*.

Abschließend sollte allerdings angemerkt werden, dass Unterricht nicht allein von offenen Arbeitsformen lebt. Unterrichtsmethoden sollten stets vielfältig, nie einseitig angewandt werden. So ist Stationenarbeit allein auf die Dauer für die Schüler und die Lehrkraft ebenso langweilig und unmotivierend wie ständiger Frontalunterricht. *Erst die Mischung macht's!*

Ihre Arbeitsmaterialien erhalten Sie an den einzelnen Praktikumstagen an den jeweiligen Stationen. Viel Spaß!

Als Vorlage für das Kapitel dienten folgende Quellen:

- Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), *Chemie heute – Sekundarbereich II*, Schroedel, Hannover 1998
- Jansen, W., Kenn, M., Flintjer, B., Peper, R., *Elektrochemie*, Aulis, Köln 1994
- Tausch, M. (Hrsg.), *Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt*, Buchner, Bamberg 1993

7.3 Arbeitsmaterialien

Laufzettel

Station	Titel	Aufgabe	Erledigt
<i>19. Halbtage</i>			
Station 1	Grundlagen der elektr. Leitfähigkeit	Finden Sie heraus, von welchen Größen die elektrische Leitfähigkeit einer Salzlösung abhängt.	
Station 2	Konduktometrische Titrationsen	Bestimmen Sie mit Hilfe einer konduktometrischen Titration den Hydrogencarbonat-Gehalt von Mineralwasser <u>oder</u> den Säuregehalt von Cola.	
Station 3	Elektrolyse und elektr. Strom durch deren Umkehrung	Zeigen Sie, dass durch räumliche Trennung von Reaktionspartnern elektr. Strom gewonnen werden kann und dass die Elektrolyse die Umkehrung einer solchen Reaktion ist.	
<i>20. Halbtage</i>			
Station 1	Elektrolyse und Faraday-Gesetze	Erarbeiten Sie sich mit Hilfe von schriftlichem Informationsmaterial die mathematischen Zusammenhänge zwischen Ladungs- und Stoffmenge.	
Station 2	Elektrogravimetrische Analyse von Kupfer oder Blei	Bestimmen Sie durch elektrolytische Abscheidung den Kupfer-/Blei-Gehalt einer Lösung (Lehranalyse).	
Station 3	Die Fällungs-/Redoxreihe der Metalle	Finden Sie heraus, welche Metall-Ionen sich von elementaren Metallen reduzieren lassen und welche nicht.	
Station 4	Das Daniell Element	Lernen Sie das bekannteste galvanische Element kennen.	
<i>21. Halbtage (Die Stationen müssen in der vorgegebenen Reihenfolge bearbeitet werden.)</i>			
Station 1	Die Spannungsreihe der Metalle – die Erweiterung der Fällungsreihe	Erarbeiten Sie eine Reihenfolge der Metalle.	
Station 2	Das Messen von Normalpotentialen und die Erweiterung der Spannungsreihe durch Nichtmetalle	Lernen Sie, wie Normalpotentialen mit der Wasserstoffelektrode gemessen werden, und ordnen Sie Nichtmetalle in die Spannungsreihe ein.	
Station 3	Die Silber-/Silberchlorid-Elektrode und die Elektrodenpotentiale weiterer Redoxpaare	Stellen Sie sich eine Silber-/Silberchlorid-Elektrode her und messen Sie weitere Elektrodenpotentiale.	
Station 4	Lernkontrolle	Wiederholen Sie das Erlernte.	

Station	Titel	Aufgabe	Erledigt
<i>22. Halbtage (Station 1 muss als erstes bearbeitet werden. Die Reihenfolge der übrigen Stationen ist beliebig.)</i>			
Station 1	Die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials – Einführung der Nernst-Gleichung	Erarbeiten Sie sich mit Hilfe von zwei Versuchen die Nernst-Gleichung.	
Station 2	Funktionsweise der Glaselektrode	Finden Sie mit dem Informationsmaterial heraus, wie eine Glaselektrode, mit der man pH-Werte messen kann, funktioniert.	
Station 3	Potentiometrische Titrations	Bestimmen Sie den Gehalt einer Ag^+ -Lösung (Lehranalyse).	
Station 4	Die pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen	Machen Sie sich klar, dass einige Redoxreaktionen vom pH-Wert der Lösung abhängen.	
Station 5	Lernkontrolle	Wiederholen Sie das Erlernte.	
<i>23. Halbtage</i>			
Station 1	Elektrochemische Stromquellen – Batterien	Bauen Sie ein Modell für eine Trocken- und eine Zink/Luft-Batterie und erfahren Sie, welche Batterien es noch gibt.	
Station 2	Elektrochemische Stromquellen – Akkumulatoren	Bauen Sie ein Modell für einen Bleiakkumulator und lesen Sie mehr über Akkumulatoren.	
Station 3	Elektrochemische Stromquellen – Brennstoffzellen	Bauen Sie ein Modell für eine alkalische Brennstoffzelle.	
Station 4	Zersetzungsspannungen bei Elektrolysen und die Chlor-Alkali-Elektrolyse	Stellen Sie fest, dass sich Elektrolysespannungen nicht immer aus der Differenz der Potentiale ergeben, und lernen Sie eines der wichtigsten technischen Elektrolyseverfahren kennen.	
<i>24. Halbtage</i>			
Station 1	Aluminium-Herstellung	Lernen Sie mit Hilfe von schriftlichem Informationsmaterial und einem Film, wie in der Technik Aluminium hergestellt wird. Führen Sie anschließend in einem Versuch das Eloxal-Verfahren durch.	
Station 2	Kupfer-Gewinnung.	Lernen Sie mit Hilfe von schriftlichem Informationsmaterial und einem Film, wie in der Technik Kupfer gewonnen wird.	
Station 3	Korrosion und Korrosionsschutz	Lernen Sie die Vorgänge bei der Korrosion von Eisen kennen und erfahren Sie, wie man Korrosion zu verhindern versucht.	

19. Halbttag**Station 1: Grundlagen der elektrischen Leitfähigkeit****1.1 Einführung**

Die elektrische Leitfähigkeit ist an das Vorhandensein von beweglichen elektrisch geladenen Teilchen gebunden. In Metallen sind diese beweglichen Ladungsträger die Elektronen. In Lösungen oder in Salzschnmelzen sind es Ionen. Metalle bezeichnet man daher auch als *Elektronenleiter*, Ionen-Lösungen und Salzschnmelzen als *Ionenleiter*.

An dieser Station soll es um die elektrische Leitfähigkeit wässriger Ionen-Lösungen gehen. Dabei wird sich zeigen, dass die elektrische Leitfähigkeit von folgenden Faktoren abhängt:

- *Temperatur*
- *Konzentration der Lösungen*
- *Größe der hydratisierten Ionen*

Aber auch der Abstand und die Größe der Elektroden, die in die Lösungen eintauchen, haben einen Einfluss auf die Größe der elektrischen Leitfähigkeit.

Bevor Sie den ersten Versuch durchführen, machen Sie sich bitte mit der nötigen Theorie vertraut.

1.2 Theorie

In einem elektrischen Feld wandert jede Ionenart mit einer für sie charakteristischen *Ionengeschwindigkeit*. Man spricht hier auch von *Ionenbeweglichkeit*. Je größer die Ionenbeweglichkeit ist, desto größer ist auch die *elektrische Leitfähigkeit* bzw. der *Leitwert* der Ionen-Lösung.

Der **Leitwert** G eines Stoffes oder eines Stoffgemisches ist gleich dem Kehrwert des **elektrischen Widerstandes**:

$$G = \frac{I}{R} \quad \text{Einheit : Siemens } S = \frac{I}{\Omega}$$

Die **elektrische Leitfähigkeit** χ ist der Kehrwert des **spezifischen Widerstandes** ρ . Es gelten die folgenden Beziehungen:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad \chi = \frac{l}{\rho} \quad \chi = G \cdot \frac{l}{A} \Leftrightarrow G = \chi \cdot \frac{A}{l}$$

A : Fläche des Querschnitts des stromdurchflossenen Leiters

l : Länge des Leiters

Einheit von χ : 1 S/cm

Nach dem *Ohmschen Gesetz* gilt: $U = I \cdot R \Leftrightarrow I = \frac{U}{R} \Leftrightarrow I = G \cdot U \Leftrightarrow G = \frac{I}{U}$

Daraus folgt: $\chi = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{A} \Leftrightarrow I = \chi \cdot \frac{A}{l} \cdot U$

Demnach ist bei konstantem Quotienten A/l und konstanter Spannung U die Stromstärke I proportional zur Leitfähigkeit χ . Die Messung der Leitfähigkeit beschränkt sich daher auf die Messung der Stromstärke mit Hilfe eines Amperemeters.

1.3 Versuche

1. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von verschiedenen Größen

Geräte und Chemikalien:

NaCl-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), Wechselspannungsquelle 5 V, Voltmeter, Amperemeter, 2 Kohleelektroden mit Steckbuchsen, Thermometer, Becherglas (250 ml), Magnetheizrührer mit Rührfisch

Durchführung:

Bauen Sie sich eine Leitfähigkeitsmessapparatur auf (Abb. 7.1). Notieren Sie sich in den beiden ersten Teilversuchen nur Anfangs- und Endwerte.

1. Tauchen Sie die Kohleelektroden soweit wie möglich in die Lösung ein. Messen Sie die Stromstärke, wenn die Elektroden den größten und einen sehr kleinen Abstand voneinander haben. (Sie dürfen sich natürlich nicht berühren!)
2. Ziehen Sie die Elektroden langsam aus der Lösung heraus. Der Abstand zwischen den Elektroden soll dabei konstant sein.
3. Befestigen Sie die Elektroden vorsichtig an einem Stativ. Stellen Sie das Becherglas mit der Lösung auf einen Magnetheizrührer. Erhitzen Sie die Lösung langsam zum Sieden und messen Sie in $5 \text{ }^\circ\text{C}$ -Abständen die Stromstärke.

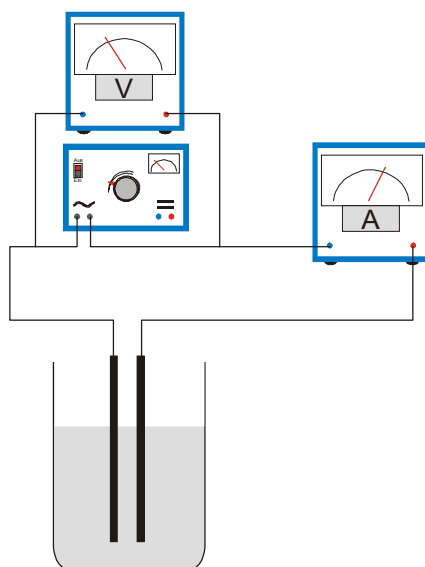


Abb. 7.1 Aufbau zur Messung von Leitfähigkeiten.

Hinweis:

Die Natriumchlorid-Lösung wird wieder abgekühlt und kann von den anderen Gruppen weiterverwendet werden.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösung wird verworfen.

Auswertung:

1. Fassen Sie zusammen, von welchen Größen die Leitfähigkeit abhängt.
2. Welche Bedingungen müssen eingehalten werden, damit man an verschiedenen Orten mit unterschiedlichen Elektroden durch eine Leitfähigkeitsmessung die gleiche Konzentration einer Salzlösung analysiert?

Info

Bei der Konstruktion der im Handel erhältlichen Leitfähigkeitsmessgeräte werden die Faktoren, von denen die Leitfähigkeit abhängig ist, natürlich berücksichtigt. Diese Geräte besitzen eine chemisch unangreifbare Platinelektrode. Die Abmessungen der Elektrode sind durch die so genannte Zellkonstante (Einheit $1/\text{cm}$) gegeben. Mit ihr muss man alle Messwerte multiplizieren, um sie in der Einheit $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ zu erhalten. Außerdem benutzen Leitfähigkeitsmessgeräte eine konstante hochfrequente Wechselspannung (10 kHz) zur Messung. Dadurch werden Fehler vermieden, die mit Elektrolysevorgängen an den Elektroden verbunden wären. Übliche Messgeräte besitzen einen Messbereich von etwa $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bis $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, so dass man selbst in destilliertem Wasser noch die geringe Konzentration an H^+ - und OH^- -Ionen bestimmen kann.

Welche Abhängigkeit zwischen der Leitfähigkeit und der Konzentration der Lösung besteht, soll im folgenden Versuch ermittelt werden.

2. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration

Geräte und Chemikalien:

Salzsäure ($c = 0,01 \text{ mol/l}$), Voltmeter, Amperemeter, Wechselspannungsquelle 5 V, 5 Bechergläser (100 ml), 2 Kohleelektroden mit Steckbuchsen, Messzylinder (50 ml)

Durchführung:

Stellen Sie verschieden molare Lösungen von HCl her, indem Sie 10, 20, 30, 40 und 50 ml 0,01 m HCl mit entmin. Wasser zu jeweils 50 ml Endvolumen ergänzen. Notieren Sie die sich ergebenden Stromstärken.

Hinweis:

Die angesetzten Lösungen werden für die anderen Gruppen stehen gelassen.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können in den Abguss gegeben werden.

Auswertung:

1. Berechnen Sie die Konzentrationen der Lösungen.
2. Zeichnen Sie ein Konzentration-Stromstärke-Diagramm.
3. Welche Schlussfolgerung ziehen Sie?

Info

Eine wichtige Anwendung findet die Leitfähigkeitsmessung z.B. bei der Gewässeranalytik. Insbesondere kann man mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen die Belastung eines Flusses mit Salzen ermitteln. So hat „unbelastetes“ Flusswasser im allgemeinen einen Chloridgehalt zwischen 10 mg und 50 mg Cl^- pro Liter. In der Nähe von entsprechenden Industrien fällt dieser oft höher aus, beispielsweise durch die Einleitung von Abwässern.

Als Maß für die Salzfracht dient der Leitwert (s.o.).

Eine Lösung von 0,584 g KCl/l Wasser hat bei 20°C den Leitwert 1000 μS . Verdünnt man diese Lösung auf das doppelte Volumen, so beträgt der Leitwert nur noch 500 μS .

Es stellt sich die Frage, ob die Leitfähigkeit auch von der Art der Ionen abhängt. Wir wollen dies im nächsten Versuch untersuchen, indem wir Größe und Abstand der Elektroden sowie Temperatur und Konzentration der Lösungen konstant halten.

3. Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte bei gleicher Konzentration

Geräte und Chemikalien:

Wechselspannungsquelle 5 V, 2 Kohleelektroden mit Steckbuchsen, Voltmeter, Amperemeter, Lösungen von HCl, NaCl, KCl, NaOH, CH_3COONa (Natriumacetat) (jeweils $c = 0,1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Messen Sie die sich bei einer angelegten Spannung von 5 V ergebenden Stromstärken in den verschiedenen Lösungen.

Hinweis:

Die angesetzten Lösungen werden für die anderen Gruppen stehen gelassen.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können mit viel Wasser in den Ausguss gegeben werden.

Auswertung:

1. Bringen Sie die Leitfähigkeitsmesswerte
 - a) der Lösungen mit gleichem Anion und
 - b) der Lösungen mit gleichem Kation in eine Reihenfolge.
2. Worauf beruht die unterschiedlich gute Leitfähigkeit der untersuchten Ionenarten?
3. Woran könnte es liegen, dass gerade H^+ - und OH^- -Ionen den elektrischen Strom besonders gut leiten?

Station 2: Konduktometrische Titrationsen

2.1 Einführung

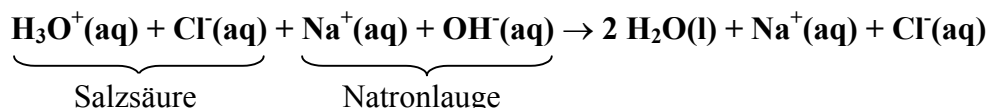
Wässrige Ionen-Lösungen leiten je nach Ionenart und Konzentration den elektrischen Strom unterschiedlich gut. Diese Tatsache macht man sich bei **konduktometrischen Titrationsen** zunutze. Hierbei handelt es sich um eine Maßanalyse, bei der während einer Titration die Änderung der Leitfähigkeit beobachtet wird.

An dieser Station können Sie mit Hilfe einer konduktometrischen Titration wahlweise den Hydrogencarbonat-Gehalt von Mineralwasser oder den Säuregehalt von Cola bestimmen. Bevor Sie jedoch den Versuch durchführen, lesen Sie bitte die folgende Theorie.

2.2 Theorie

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei einer konduktometrischen Titration soll an den Säure-Base Titrationsen von Salz- und Essigsäure mit Natronlauge sowie Bariumhydroxid mit Schwefelsäure und an der Fällungstitration von Chlorid-Ionen mit Silbernitrat dargestellt werden.

Bei der Titration von **Salzsäure** mit Natronlauge nimmt die Leitfähigkeit zunächst ab, da die Oxonium-Ionen mit den Hydroxid-Ionen reagieren (Neutralisation) und durch die weniger beweglichen Natrium-Ionen ersetzt werden (Abb. 7.2).



Am Äquivalenzpunkt liegen nur noch Natrium- und Chlorid-Ionen vor, die Leitfähigkeit hat folglich ein Minimum erreicht, obwohl sich im Vergleich zur ursprünglichen Salzsäure in diesem Stadium der Titration die Anzahl der Ionen nicht verändert hat. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge steigt die Leitfähigkeit der Lösung wegen der Zunahme der Hydroxid-Ionen wieder an. Die Konzentrationsverminderung durch Erhöhung des Gesamtvolumens ist dabei vernachlässigbar klein.

zeitlicher Ablauf	Vorliegende Ionen (Autoprotolyse des Wassers vernachlässigt)	Leitwert
Fortschreiten der Titration ↓	vor Titrationsbeginn 	gegebener Anfangswert
	Titrationbeginn bis Äquivalenzpunkt 	nimmt ab
	Äquivalenzpunkt 	minimal
	nach dem Äquivalenzpunkt 	steigt an

gleiche Ionenkonzentration (between first and second rows)
Zunahme der Ionenkonzentration (between third and fourth rows)

Abb. 7.2 Titration von Salzsäure mit Natronlauge.

Der Äquivalenzpunkt wird graphisch ermittelt (Abb. 7.3). Man trägt die Stromstärke, die bei konstanter Spannung der Leitfähigkeit proportional ist, gegen das Volumen der zugesetzten Natronlauge auf. Den Äquivalenzpunkt erhält man durch Extrapolation der „Kurvenäste“ bis zum Schnittpunkt.

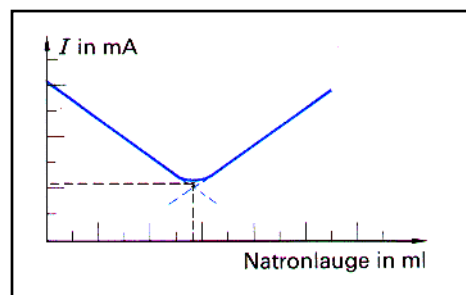


Abb. 7.3 Titrationskurve der Titration von Salzsäure mit Natronlauge.

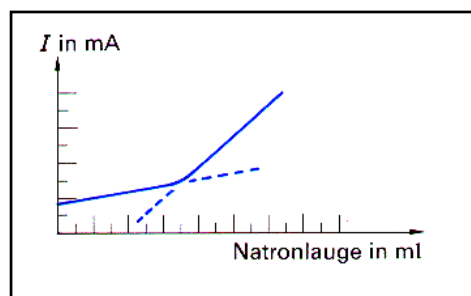
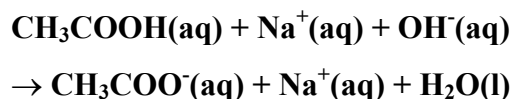


Abb. 7.4 Titration von Essigsäure mit Natronlauge.

Die Titration der **Essigsäure-Lösung** zeigt einen anderen Kurvenverlauf. Die Leitfähigkeit steigt bei Zugabe von Natronlauge bis zum Äquivalenzpunkt leicht, dann stark an. Als schwache Säure ist Essigsäure nur geringfügig protolysiert. Mit den zugesetzten Hydroxid-Ionen reagieren die Essigsäure-Moleküle unter Bildung von Acetat-Ionen:



Die Ionenkonzentration nimmt demnach während der Titration zu. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes steigt die Leitfähigkeit durch die Zunahme der Hydroxid-Ionen stärker an.

Bei der Titration der **Bariumhydroxid-Lösung** sinkt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunktes fast bis auf Null ab; denn zusätzlich zur Neutralisation der Hydroxid-Ionen fällt schwer lösliches Bariumsulfat aus, so dass die Ionenkonzentration fast auf Null absinkt:

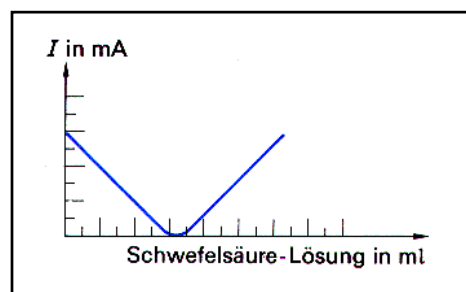
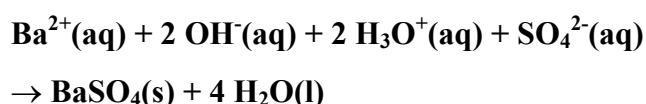
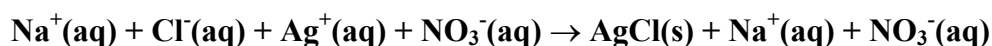


Abb. 7.5 Titration von Bariumhydroxid mit Schwefelsäure, ein Beispiel für eine kombinierte Fällungs- und Säure-Base-Titration.

Konduktometrische Titrations können sowohl bei Säure-Base- als auch bei Fällungstitrations eingesetzt werden.

Ein Beispiel einer Fällungstiteration ist die Titration einer **Natriumchlorid-Lösung** mit Silbernitrat-Lösung.

Die Chlorid-Ionen reagieren mit den zugesetzten Silber-Ionen zu sehr schwer löslichem Silberchlorid:



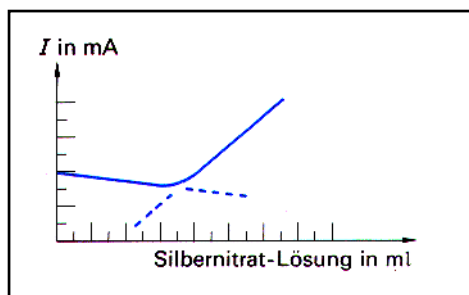


Abb. 7.6 Fällungstiteration von Kochsalz-Lösung mit Silbernitrat-Lösung.

In der Lösung werden die Chlorid-Ionen durch Nitrat-Ionen ersetzt, deren Beweglichkeit nur geringfügig kleiner ist. Daher nimmt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt auch nur wenig ab und steigt dann aber wegen der Zunahme der Ionenkonzentration stark an.

2.3 Versuche

1. Leitfähigkeitstiteration von Hydrogencarbonaten in Mineralwasser

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (400 ml), Messkolben (250 ml), Bürette, Stativmaterial, Verbindungsschnüre, Unterputzkabel, Wechselspannungsquelle 2 V, Amperemeter, Voltmeter, Magnetrührer, Krokodilklemmen, Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$), Mineralwasser

Durchführung:

Die Apparatur für eine Leitfähigkeitstiteration wird nach Abb. 7.7 aufgebaut. In das Becherglas gibt man 250 ml des zu untersuchenden Mineralwassers, stellt das Becherglas auf den Magnetrührer und befestigt die Elektrode so am Stativ, dass sie vollständig in die Lösung eintaucht. Die ebenfalls am Stativ befestigte Bürette wird mit der Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$) gefüllt. Die Spannungsquelle wird auf etwa 2 V eingeregelt und die Stromstärke abgelesen. Man lässt nun, während die Lösung leicht gerührt wird, in 0,5 oder 1 ml-Schritten die Säure zutropfen und liest – sobald der Messwert konstant bleibt – die Stromstärke ab.

Die sich ergebenden Wertepaare (Verbrauch an Salzsäure/Stromstärke) werden notiert. Der Versuch wird beendet, wenn 15 ml der Säure verbraucht worden sind.

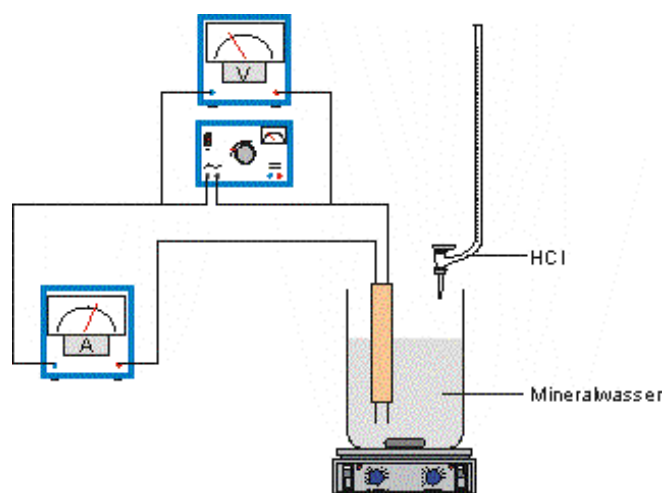


Abb. 7.7 Leitfähigkeitstiteration von Mineralwasser.

Auswertung:

1. Fertigen Sie eine Wertetabelle an und erstellen Sie ein Diagramm.
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der ablaufenden Reaktionen.
3. Erklären Sie den sich ergebenden Kurvenverlauf.
4. Wie viel mg HCO_3^- -Ionen enthält 1 Liter des analysierten Mineralwassers? Vergleichen Sie den von Ihnen gemessenen Wert mit dem angegebenen.

2. Bestimmung der Säurekonzentration in einem Cola-Erfrischungsgetränk**Geräte und Chemikalien:**

Becherglas (250 ml), Vollpipette (100 ml), Bürette, Wechselspannungsquelle 5 V, Voltmeter, Amperemeter, Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Magnetrührer, 10 cm Unterputzkabel (Elektrode), Cola-Erfrischungsgetränk

Durchführung:

Man gibt genau 100 ml Cola in ein Becherglas und rührt zunächst mit einem Magnetrührer kräftig, um Kohlendioxid aus der Lösung zu entfernen. Dann taucht man die Elektrode in das Becherglas ein, so dass sie weit genug in die Flüssigkeit hineinragt (s. Abb. 7.7). Nun stellt man eine Wechselspannung von 5 V ein und titriert mit Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$). Geben Sie jeweils 0,5 ml Natronlauge in die Lösung und notieren Sie die sich einstellende Stromstärke. Wichtig ist, dass während der Versuchsdurchführung die Rührgeschwindigkeit und die Position der Elektrode in der Lösung nicht verändert werden.

Auswertung:

1. Zeichnen Sie die Messwerte in ein Diagramm.
2. Stellen Sie fest, bei welcher zugegebenen Menge Natronlauge der Scheitelpunkt der Kurve liegt.
3. Errechnen Sie die Konzentration an H^+ -Ionen im Cola-Getränk.
4. Welchen Vorteil besitzt dieses Verfahren gegenüber einer Titration mit Indikatorzugabe wie z.B. Phenolphthalein?
5. Erklären Sie den Kurvenverlauf der Leitfähigkeitstitation.

2.4 ZusatzaufgabeKonduktometrische Titration eines Säuregemisches

Mit Hilfe einer konduktometrischen Titration ist es möglich, in einer Lösung, die eine starke und eine schwache Säure enthält, diese beiden in einer einzigen Titration mittels einer starken Base quantitativ zu erfassen.

50 ml eines Gemisches von Salzsäure und Essigsäure wurden mit Natronlauge der Stoffmengenkonzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ konduktometrisch titriert. Man erhielt folgende Werte:

V(NaOH) in ml	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Leitfähigkeit in $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	16,11	13,13	10,16	7,18	5,17	6,10	7,03	7,96	9,28	11,77	14,27

Aufgaben:

1. Stellen Sie die Messdaten graphisch dar!
2. Notieren Sie zu den abgelaufenen Reaktionen die Reaktionsgleichungen.
3. Interpretieren Sie den erhaltenen Graphen!
4. Berechnen Sie die Stoffmenge und die Konzentration an Chlorwasserstoff und Essigsäure in der Lösung.

Station 3: Elektrolyse und elektrischer Strom durch deren Umkehrung

3.1 Einführung

An dieser Station sollen Sie lernen, wie auf direktem Weg aus chemischer Energie elektrische Energie gewonnen werden kann. Insbesondere sollen Sie erkennen, dass freiwillig ablaufende, exotherme chemische Reaktionen in einer geeigneten Anordnung statt unter Abgabe von Wärmeenergie unter Freisetzung elektrischer Energie verlaufen.

3.2 Versuche

Die beiden folgenden Versuche sollen zunächst zu der oben beschriebenen Problemstellung hinführen.

1. Reaktion von Brom und Zink in Wasser

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (50 ml), Tropfpipette, Spatel, Glasstab, Brom, Zinkstaub, Thermometer, 2 Reagenzgläser, Kaliumhexacyanoferrat(III), AgNO₃-Lösung

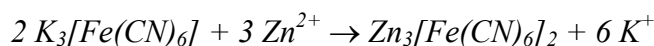
Durchführung:

Dieser Versuch muss im Abzug durchgeführt werden! Brom ist eine stark toxische Flüssigkeit. Daher ist im Umgang mit diesem Reagenz absolute Vorsicht gegeben. Nach Entnahme des Broms ist die Vorratsflasche sofort wieder zu schließen.

In ein halb mit Wasser gefülltes Becherglas gibt man mit der Tropfpipette ein paar Tropfen Brom und fügt 2-3 Spatelspitzen Zinkstaub hinzu. Dann rührt man um und beobachtet Farbe und Temperatur.

Auswertung:

1. Welche Beobachtungen kann man machen?
2. Prüfen Sie die Lösung in zwei Reagenzgläsern auf Zink- und Bromid-Ionen. Zink-Ionen lassen sich in verdünnter salzsaurer Lösung mit Kaliumhexacyanoferrat(III) als ockergelber, schwerlöslicher Niederschlag nachweisen.



Bromid-Ionen lassen sich mit AgNO₃-Lösung nachweisen.

3. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
4. Verläuft die Reaktion freiwillig oder ist sie erzwungen, ist sie exotherm oder endotherm?

Die Reaktion von Zink und Brom zu Zinkbromid lässt sich umkehren.

2. Elektrolyse einer Zinkbromid-Lösung an Kohleelektroden

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (100 ml, hohe Form, durch eine Kunststoffwand jeweils in zwei gleiche Teilräume geteilt), Kohleelektroden mit Steckbuchsen, Gleichstromquelle (evtl. Taschenlampenbatterie 4,5 V), ZnBr_2 -Lösung (falls genügend entfärbt, überstehende Lösung aus vorherigem Versuch; ansonsten neu angesetzt)

Durchführung:

Ein Becherglas wird durch eine bis zum Boden reichende Kunststoffwand in zwei Teile getrennt. Die Wand ist für den Elektrolyten durchlässig, eine Berührung der Elektroden wird aber wirksam verhindert. Die Kammern werden mit ZnBr_2 -Lösung gefüllt, in beide tauchen Kohleelektroden. Es wird eine Gleichspannung von 4,5-8 V angelegt (Abb. 7.8).

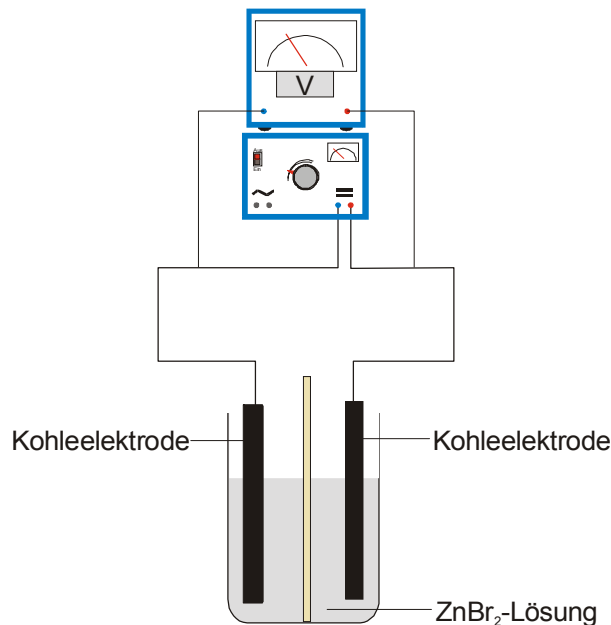


Abb. 7.8 Elektrolyse einer Zinkbromid-Lösung.

Auswertung:

1. Welche Stoffe entstehen an den Elektroden?
2. Formulieren Sie die Gesamtreaktion.
3. Formulieren Sie die Redoxreaktionen an Kathode und Anode.
4. Ist die Zerlegung des Zinkbromids eine erzwungene oder eine freiwillig ablaufende Reaktion?

Es stellt sich nun die Frage, ob Zn und Br_2 so miteinander zur Reaktion gebracht werden können, dass nicht Wärme, sondern elektrische Energie frei wird.

Es liegt nahe, hier dieselbe Anordnung zu benutzen wie bei der Elektrolyse der Zinkbromid-Lösung.

3. Umkehrung der ZnBr_2 -Elektrolyse

Geräte und Chemikalien:

wie im vorherigen Versuch, zusätzlich kleiner Elektromotor 2 V, Spannungsmessgerät

Durchführung:

Nach der einige Minuten andauernden Elektrolyse der Lösung von ZnBr_2 hat sich an der Kathode Zink und an der Anode Brom gebildet. Man schließt die Elektroden über einen Elektromotor zu einem Stromkreis. Schalten Sie statt des Motors ein Voltmeter in den Stromkreis und messen Sie die Spannung zwischen den Elektroden.

Stellen Sie die Richtung fest, in der die Elektronen fließen. Als Hilfe dient das Vorzeichen des Voltmeters: *Das Messgerät „verlangt“, dass die Elektronen am Minus-Eingang eintreten und am Plus-Eingang wieder austreten. Nur dann liefert die Anzeige eine positive Spannung.*

Auswertung:

Formulieren Sie die von Ihnen vermuteten Reaktionen an den Elektroden.

Info

Ein Apparat, der auf diese Weise chemische Energie direkt in elektrische Energie umsetzt, heißt **elektrochemische Zelle**. Sehr häufig findet man auch den Ausdruck **galvanisches** oder **elektrochemisches Element** dafür.

Batterie ist (nach Römpp) die volkstümliche Bezeichnung für elektrochemische Zellen.

Wichtige Definition für die Begriffe „Anode“ und „Kathode“:

Sowohl bei Elektrolysen als auch bei elektrochemischen Zellen unterscheidet man die Elektroden durch die Bezeichnungen „Anode“ und „Kathode“. Entscheidend sind dafür die Vorgänge an den Grenzschichten Elektrode/Elektrolyt:

- Die **Anode** ist die **Oxidationselektrode**, sie nimmt Elektronen auf und schiebt sie in den Leiterdraht.
- Die **Kathode** ist die **Reduktionselektrode**, sie gibt Elektronen an den Elektrolyten ab.

So ist **bei der Elektrolyse** der ZnBr_2 -Lösung der Minuspol gleichzeitig Kathode. Hier werden Zn^{2+} -Ionen zu Zn reduziert. Der Pluspol ist Anode, hier werden Br^- -Ionen zu Br_2 oxidiert.

Bei der Zink/Brom-Zelle liegt, wie bei jeder anderen **elektrochemischen Zelle** auch, der Fall umgekehrt. Anode ist hier die Zinkelektrode. Denn dort wird Zn zu Zn^{2+} -Ionen oxidiert. Es werden Elektronen in den Leiterdraht geschoben. Für einen Benutzer dieser Zink/Brom-Batterie als Stromquelle ist die Zinkelektrode damit der Minuspol.

Die Brom/Kohle-Elektrode ist Kathode. Denn hier findet die Reduktion der Br_2 -Moleküle zu Br^- -Ionen statt. Für den Benutzer der Zink/Brom-Batterie ist die Brom/Kohle-Elektrode damit der Pluspol.

Für die folgenden Versuche sollte man sich dieser Definition immer bewusst sein.

Zinkbromidelektrolyse $\text{ZnBr}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{Br}_2$

Pol	Reaktion an der Elektrode	Elektrochemischer Vorgang	Bezeichnung der Elektrode
Minuspol	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	Reduktion	Kathode
Pluspol	$2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode

Zink/Brom-Batterie $\text{Zn} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{ZnBr}_2$

Pol	Reaktion an der Elektrode	Elektrochemischer Vorgang	Bezeichnung der Elektrode
Minuspol	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode
Pluspol	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	Reduktion	Kathode

4. Die Zink/Brom-Batterie**Geräte und Chemikalien:**

Becherglas (250 ml, hohe Form), Zinkblech, Kohleelektrode mit Steckbuchse, Elektromotor, Verbindungskabel, Krokodilklemme, Tonzelle, konz. KNO_3 -Lösung, Brom, Pipette

Durchführung:

Dieser Versuch muss im Abzug durchgeführt werden!

Bauen Sie eine geeignete Versuchsanordnung (Abb. 7.9) auf. Geben Sie in die Tonzelle wenige Tropfen Brom. Betreiben Sie diese Zink/Brom-Batterie etwa 15-20 Minuten.

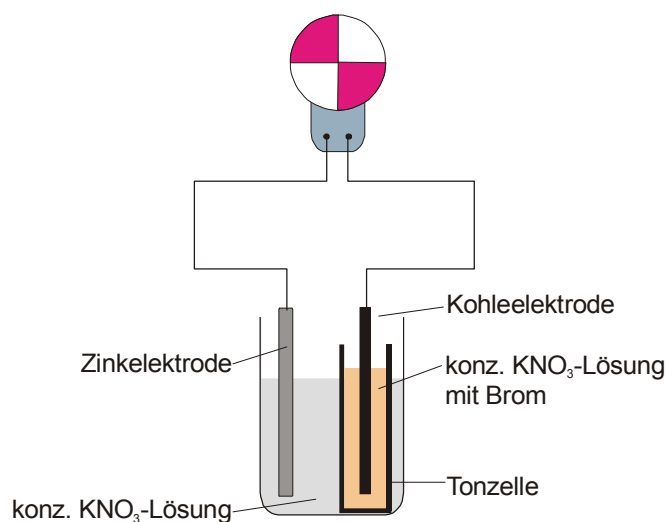


Abb. 7.9 Zink/Brom-Batterie.

Entsorgung:

Die Lösungen der vorherigen Versuche werden in einem Becherglas vereinigt. Die rotbraune Farbe des Broms muss dabei verschwinden. Danach kann die Lösung in den Behälter für Schwermetalle gegeben werden. Die mit Zink bedeckte Kohlelektrode wird mit verd. Salzsäure gereinigt. Die Zinkelektrode kann von den anderen Gruppen zunächst weiterverwendet werden. Danach wird sie bei Bedarf abgeschmirgelt.

20. Halbttag**Station 1: Elektrolyse und Faraday-Gesetze**

Im Gegensatz zum Ladungstransport in Metallen ist der Ladungstransport in Ionen-Lösungen (Elektrolyten) mit chemischen Reaktionen an den Elektroden verbunden: Es findet eine **Elektrolyse** statt.

So scheiden sich beispielsweise bei der Elektrolyse einer Kupferchlorid-Lösung an den Elektroden Kupfer und Chlor ab. Die Kupfer-Ionen nehmen die vom Minus-Pol, der *Kathode*, kommenden Elektronen auf und werden zu Kupfer-Atomen reduziert; die Chlorid-Ionen geben am Plus-Pol, der *Anode*, Elektronen ab und werden oxidiert. Es findet also eine **durch elektrischen Strom erzwungene Redoxreaktion** statt, bei der Oxidation und Reduktion **räumlich getrennt** ablaufen und die Spannungsquelle als „Elektronenpumpe“ dient.

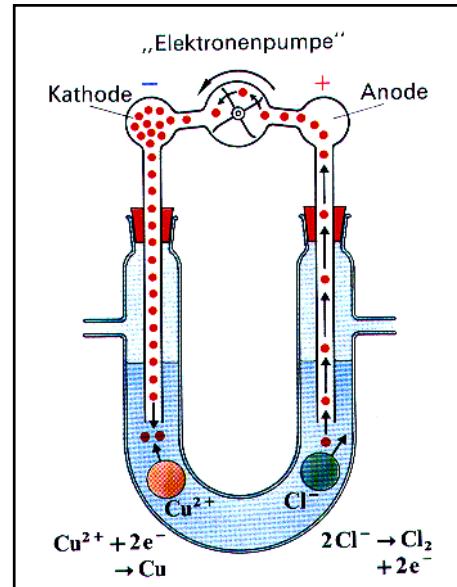
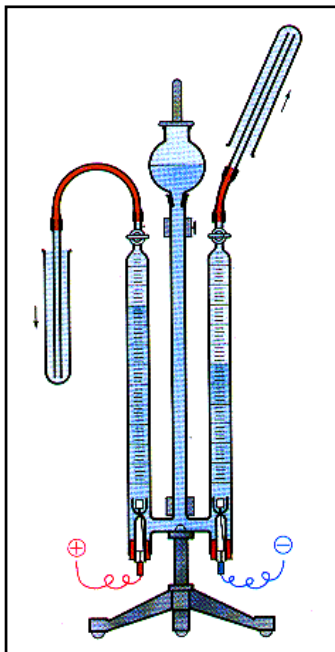
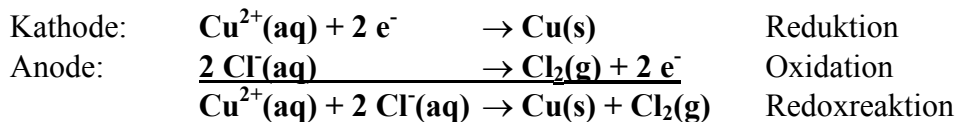


Abb. 7.10 Schema zur Elektrolyse einer Kupferchlorid-Lösung.



Den Zusammenhang zwischen der *Ladung* Q , die durch eine Elektrolysezelle fließt und als Produkt aus Stromstärke und Zeit definiert ist, und den an den Elektroden umgesetzten Stoffmengen fand MICHAEL FARADAY im Jahre 1834 experimentell heraus. Die von ihm gefundenen Gesetzmäßigkeiten können in einem Experiment nachvollzogen werden.

Dazu werden verdünnte Schwefelsäure in einem HOFMANNSCHEN Zersetzungsapparat bei konstanter Stromstärke elektrolysiert und die entstandenen Gasvolumina in bestimmten Zeitabständen gemessen.

Abb. 7.11 HOFMANNSCHER Zersetzungsapparat.

Es ergeben sich folgende Werte:

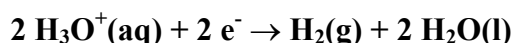
Zeit t in s	Ladung Q in A·s	Wasserstoffvolumen $V_n(\text{H}_2)$ in ml	Sauerstoffvolumen $V_n(\text{O}_2)$ in ml	Stoffmenge $n(\text{H}_2) = V_n/V_{mn}$ in mol
120	42	4,9	2,5	$2,19 \cdot 10^{-4}$
240	84	9,9	4,9	$4,42 \cdot 10^{-4}$
360	126	14,8	7,5	$6,61 \cdot 10^{-4}$
480	168	19,7	9,9	$8,79 \cdot 10^{-4}$
600	210	24,7	12,3	$11,02 \cdot 10^{-4}$

Tab. 7.1 Abgeschiedene Gasvolumina bei einer Elektrolyse bei konstanter Stromstärke von $I = 0,35$ A. Die Volumina sind auf Normbedingungen umgerechnet nach $\frac{pV}{T} = \frac{p_n V_n}{T_n}$ mit $p_n = 1013$ hPa und $T_n = 273$ K (0°C).

Aus den Werten folgt:

Die elektrolytisch abgeschiedenen Stoffmengen sind der durch den Stromkreis geflossenen Ladung proportional. (1. FARADAY-Gesetz)

Aus den gemessenen Werten kann man aber auch berechnen, welche Ladung nötig ist, um an der Kathode 1 mol Oxonium-Ionen nach



zu reduzieren. Beim Durchgang einer Ladung von $Q = 168$ As werden $n(\text{H}_2) = 8,79 \cdot 10^{-4}$ mol Wasserstoff abgeschieden, d.h. es werden $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2n(\text{H}_2) = 1,76 \cdot 10^{-3}$ mol Oxonium-Ionen entladen.

$$\frac{Q}{n(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{168 \text{ As}}{1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 95455 \text{ As/mol}$$

Für die Einheit der Ladung gilt: $[Q] = 1 \text{ A} \cdot \text{s} = 1 \text{ Coulomb} = 1 \text{ C}$. Genauere Messungen ergeben den Wert:

$$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$$

Diese Größe wird als FARADAY-Konstante bezeichnet.

Zur elektrolytischen Abscheidung einer bestimmten Stoffmenge n eines Stoffes wird die Ladung $Q = n \cdot z \cdot F$ benötigt, wobei z die Anzahl der an der Elektrode pro Ion übertragenen Elektronen bedeutet. (2. FARADAY-Gesetz)

Uns erscheinen die von FARADAY gefundenen Gesetzmäßigkeiten fast als selbstverständlich, da wir mit der Existenz von Ionen und Elektronen vertraut sind. Zu FARADAYS Zeiten jedoch war dies nicht der Fall. Seine experimentell hergeleiteten Elektrolysegesetze lieferten wichtige Erkenntnisse über die Massenverhältnisse bei chemischen Reaktionen und sie waren die Grundlage für die später (im Jahr 1887) von ARRHENIUS entwickelte Ionentheorie.

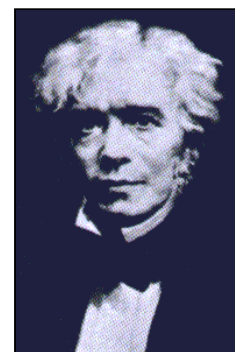


Abb. 7.12 MICHAEL FARADAY (1791-1867), englischer Physikochemiker. Er führte die Begriffe Ion, Anion, Kation, Anode, Kathode, Elektrode und Elektrolyse ein.

Mit der *FARADAY-Konstanten* sind wir nun in der Lage, die Ladung eines einzelnen Elektrons zu berechnen. Wenn eine Ladung von 96487 C durch eine Elektrolysezelle fließt, werden 1 mol Elektronen von der Anode zur Kathode befördert. Dividiert man die *FARADAY-Konstante* durch die *AVOGADRO-Zahl*, so erhält man die Ladung eines Elektrons:

$$e = \frac{F}{N_A} = \frac{96487 \text{ C mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

e wird als **Elementarladung** bezeichnet.

Aufgaben:

1. Aus einer Kupferchlorid-Lösung werden an der Kathode 6,3 g Kupfer elektrolytisch abgeschieden. Wie lange muss elektrolysiert werden, wenn die Stromstärke 0,1 A beträgt? Welches Volumen Chlor wird gleichzeitig an der Anode unter Normbedingungen abgeschieden?
2. Ein Schmuckstück soll durch Elektrolyse einer Gold(III)-Ionen-Lösung mit 3 g Gold vergoldet werden. Die Elektrolyse dauert 6 Minuten. Welche Stromstärke ist erforderlich?

Station 2: Elektrogravimetrische Analyse von Kupfer oder Blei

1. Analyse von Kupfer (200-300 mg/100 ml)

Durch Elektrolyse einer kupferhaltigen sauren Lösung lässt sich Kupfer quantitativ an der Kathode abscheiden. Durch Wägung der Kathode vor und nach der Elektrolyse kann man so den Kupfergehalt der Lösung bestimmen.

Versuchsdurchführung:

1. Fassen Sie die Platin-Netzelektrode mit einem Tuch (und nur am dicken Stiel, nicht am Netz selbst) an. Tauchen Sie die Elektrode in heiße halbkonzentrierte Salpetersäure, um alte Niederschläge zu entfernen, spülen Sie daraufhin mit Wasser und Alkohol und trocknen Sie die Elektrode 5 Minuten bei 110 °C. Danach wird 5 Minuten abgekühlt und die Elektrode exakt gewogen. Wenn sich auf der Elektrode Fett befindet, erhitzt man sie bis zur Rotglut in einem Brenner im Anschluss an obige Reinigung.
2. Pipettieren Sie 40 ml der Analysenlösung in ein Becherglas (100 ml, hohe Form) und geben Sie 3 ml konz. Schwefelsäure dazu. Positionieren Sie die Kathode so, dass sich die obere Kante nach Start des Magnetrührers 1 cm über dem Flüssigkeitsniveau befindet. Stellen Sie einen Strom von 2 A ein. Dazu sollten 3-4 V notwendig sein. Wenn die blaue Farbe des Cu(II) verschwunden ist, wird der Lösung etwas entmin. Wasser zugesetzt, so dass eine neue, unbeschichtete Pt-Oberfläche der Lösung ausgesetzt wird. Wenn bei 0,5 A in den nächsten 15 Minuten keine weitere Abscheidung von Cu auf der frischen Oberfläche stattfindet, ist die Elektrolyse beendet. Kann man eine weitere Abscheidung beobachten, wird die Elektrolyse fortgesetzt und der Vollständigkeitstest wiederholt.
3. Man senkt das Becherglas zum Abspülen der Elektrode mit einer Spritzflasche ab, ohne dass die Stromzufuhr unterbrochen wird. Danach kann der Strom abgeschaltet werden. (Wenn man den Strom vor dem Herausnehmen der Kathode aus der Flüssigkeit abschaltet und die Säure von den Elektroden spült, kann sich etwas Kupfer wieder lösen.) Waschen Sie die Kathode gründlich mit Wasser und Alkohol, trocknen Sie sie 3 Minuten bei 110 °C und kühlen sie vor der Wägung 5 Minuten ab.

2. Analyse von Blei (200-300 mg/100 ml)

Durch Elektrolyse kann Blei aus einer Bleisalzlösung anodisch als Blei(IV)oxid abgeschieden werden.

Versuchsdurchführung:

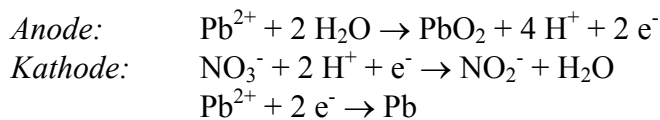
40 ml der Analysenlösung werden in einer Pt-Schale mit 20 ml konz. Salpetersäure und 80 ml Wasser versetzt. Der Flüssigkeitsspiegel sollte nicht weniger als 2 cm unterhalb des Schalenrandes liegen. Dann schaltet man die Pt-Schale als Anode, elektrolysiert zunächst mit einer Stromstärke von 2-3 A und unterbricht am Anfang nach 10 und 20 Minuten die Stromzufuhr für einige Augenblicke, um kathodisch abgeschiedenes Blei wieder in Lösung zu bringen. Der Elektrolyt erhitzt sich durch den Stromfluss und braucht nicht zusätzlich von außen erwärmt zu werden. Die Temperatur sollte aber 70 °C nicht überschreiten. Nach 30, 60 und 90 Minuten wird jeweils eine Spatelspitze Harnstoff hinzugegeben, um kathodisch

entstandene HNO_2 zu zerstören. Die Dauer der Elektrolyse richtet sich nach verschiedenen Faktoren (Stromdichte, Temperatur, Gehalt der Lösung). Sie sollte nicht über zwei Stunden liegen.

Die Anwesenheit von Pb in der Lösung prüft man mit Ammoniak und H_2S -Wasser (Tüpfeln!). Nach beendeter Elektrolyse wird die Lösung mit Wasser verdünnt und gleichzeitig mit einer Pipette abgesaugt, bis die Stromstärke merklich gesunken ist. Erst dann wird der Strom abgeschaltet, die Schale mit heißem Wasser vorsichtig ausgespült, 1 Stunde bei max. $180\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und zur Auswaage gebracht.

Die vollständige Entwässerung von $\text{PbO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ist nicht ohne teilweise Abspaltung von Sauerstoff möglich. Man trocknet deshalb nur bis zu einem kleinen, aber reproduzierbaren Wassergehalt. Die in Abhängigkeit der Trocknungsbedingungen empirisch ermittelten Faktoren zur Berechnung des Pb-Gehaltes der so erhaltenen Wäageform sind in der Literatur angegeben.

Reaktionsgleichungen:



Zur Entfernung des gebildeten Nitrits:



Station 3: Die Fällungs-/Redoxreihe der Metalle

3.1 Einführung

Zu Beginn der Neuzeit, als auf allen Gebieten der Wissenschaften viele Fortschritte erzielt wurden, geschah dies auch auf dem Gebiet der Chemie. Im 16. und 17. Jahrhundert beschäftigte man sich intensiv mit der Frage, die damals bekannten Metalle in eine sinnvolle Reihenfolge zu bringen. In diesem Zusammenhang wurde auch untersucht, ob man ein Metall in ein anderes umwandeln könne. Chemiker und Alchemisten führten eine Vielzahl von Versuchen durch, indem sie z.B. Eisen in eine Lösung von blauem Vitriol (Kupfersulfat) oder Blei in eine Lösung von Höllenstein (Silbernitrat) bzw. Kupfer oder Silber in eine „goldschaffende Tinktur“ brachten. Die Erscheinungen, die sie dort beobachteten, führten die meisten Alchemisten dazu, an eine Umwandlung der Metalle (Transmutation) zu glauben. Sie fanden aber auch eine heute noch sinnvolle und gebräuchliche Reihe der Metalle, die sogenannte Fällungsreihe.

3.2 Versuch

Fällungsreihe der Metalle

Geräte und Chemikalien:

Schnappdeckelgläser, Bleche von Kupfer, Zink, Blei sowie Silber (aus Set), jeweils verdünnte Lösungen von Kupferniträt, Zinksulfat, Bleinitrat und Silbernitrat, Pinzette, 3 Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Spatel, Zinkraspel, Eisenspäne, Kupferspäne, verd. Salzsäure

Durchführung:

1. Geben Sie jeweils ein Metallblech in die Lösungen von Kupferniträt, Zinksulfat, Bleinitrat und Silbernitrat.
2. Tropfen Sie in Reagenzgläsern jeweils zu kleinen Proben von Zink-, Eisen- und Kupferpulver verdünnte Salzsäure.

Entsorgung:

Die Elektroden werden saubergeschmirlgelt.

Die Schwermetallsalz-Lösungen können von den anderen Gruppen weiterverwendet werden. Anschließend werden sie in den Behälter für Schwermetalle gegeben.

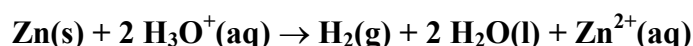
Auswertung:

1. Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen und tragen Sie Ihre Ergebnisse in eine geeignete Tabelle ein.
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.
3. Vergleichen Sie die Ergebnisse der beiden Versuche.
4. Finden Sie ausgehend von den Ergebnissen ein Ordnungsschema für die Metalle und stellen Sie eine „Metallreihe“ auf.
5. Welche Beobachtungen würde man machen, wenn man zu einer Silbernitrat-Lösung eine Zinkperle geben würde?

3.3 Theorie

Analog zu den korrespondierenden Säure-Base-Paaren nennt man ein System aus einem Reduktor (Red) und dem zugehörigen Oxidator (Ox) ein **korrespondierendes Redoxpaar**. Ordnen wir nun die im vorherigen Versuch verwendeten sowie weitere Redoxpaare aus Metall-Atomen und deren korrespondierenden Ionen nach dem Reduktionsvermögen der Metall-Atome oder dem Oxidationsvermögen der Ionen, erhalten wir die in Tabelle 7.2 angegebene Reihenfolge. Am oberen Ende dieser als **Redoxreihe der Metalle** bezeichneten Reihe stehen die Alkalimetalle, deren Atome die stärksten Elektronen-Donatoren sind. Die Edelmetalle Gold und Platin, deren Ionen die stärksten Elektronen-Akzeptoren sind, stehen am unteren Ende dieser Reihe.

Wenn wir die Reaktionen der Metalle mit Salzsäure berücksichtigen, so erscheint es sinnvoll, auch das Redoxpaar Wasserstoff-Moleküle/Oxonium-Ionen in diese Reihe einzuordnen. Die Oxonium-Ionen werden von Metall-Atomen, die stärkere Elektronen-Donatoren sind als Wasserstoff-Moleküle, reduziert:



Der Versuch zeigt, dass Wasserstoff zwischen Eisen und Kupfer einzuordnen ist. Die genaue Stellung des Wasserstoffs kann durch weitere Versuche bestimmt werden.

Red	↔	Ox	+ z e ⁻
Na(s)	↔	Na ⁺ (aq)	+ e ⁻
Mg(s)	↔	Mg ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻
Zn(s)	↔	Zn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻
Fe(s)	↔	Fe ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻
Ni(s)	↔	Ni ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻
Sn(s)	↔	Sn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻
Pb(s)	↔	Pb ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻
H ₂ (g) + 2 H ₂ O(l)	↔	2 H ₃ O ⁺ (aq)	+ 2 e ⁻
Cu(s)	↔	Cu ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻
Ag(s)	↔	Ag ⁺ (aq)	+ e ⁻
Hg(s)	↔	Hg ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻
Au(s)	↔	Au ³⁺ (aq)	+ 3 e ⁻

Stärke des Elektronendonators
Reduktionsvermögen nimmt ab

Stärke des Elektronenakzeptors
Oxidationsvermögen nimmt ab

Tab. 7.2 Redoxreihe der Metalle und des Elementes Wasserstoff.

Es gilt:

Ist ein Metall-Atom ein *starker* Elektronen-Donator, dann ist das korrespondierende Ion ein *schwacher* Elektronen-Akzeptor.

Ist ein Metall-Atom ein *schwacher* Elektronen-Donator, dann ist das korrespondierende Ion ein *starker* Elektronen-Akzeptor.

Ein Metall-Atom kann ein Metall-Ion, das in der Redoxreihe unterhalb seines korrespondierenden Ions steht, reduzieren.

Metalle, deren Atome von Oxonium-Ionen oxidiert werden, bezeichnet man als *unedel*.
Metalle, deren Atome von Oxonium-Ionen nicht oxidiert werden, bezeichnet man als *edel*.

Aufgaben:

1. Für einen Versuch benötigt man hoch reines Kupfer(II)-chlorid. Würden Sie diese Substanz mit einem Silber- oder einem Nickel-Löffel aus der Vorratsflasche entnehmen?
2. In Abb. 7.13 wird gezeigt, wie man aus fotografischen Bädern Silber zurückgewinnen kann. Formulieren Sie die Reaktion, bei der Silber entsteht. Statt Eisenwolle stehen Kupferspäne und Zinkspäne zur Verfügung. Begründen Sie, womit die Silberabscheidung besser gelingen müsste.

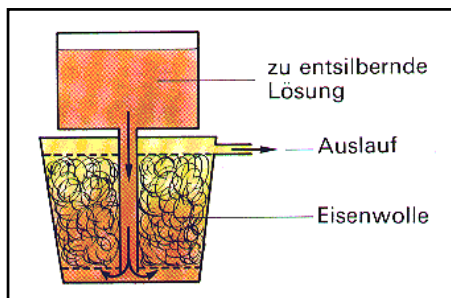
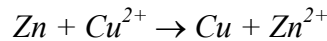


Abb. 7.13 Eisenwolle-Eimer zur Rückgewinnung von Silber aus fotografischen Bädern. Die zu entsilbernde Lösung fließt von unten nach oben durch die Eisenwolle. Das sich abscheidende Silber bleibt im Eimer, die entsilberte Lösung fließt durch den Ablauf ab.

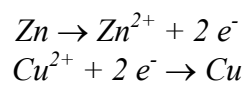
Station 4: Das Daniell-Element

4.1 Einführung

Wie Sie bereits wissen, ist die Reaktion von Eisen mit Kupfersulfat-Lösung ein exothermer Vorgang. Dasselbe gilt für die Reaktion von Zink mit Kupfersulfat.



Diese Reaktion kann als Redoxreaktion interpretiert werden, wonach Elektronen von Zink-Atomen auf Kupfer-Ionen übertragen werden. Ähnlich wie bei der Reaktion zwischen Zink und Brom sollte es nun möglich sein, die Teilreaktionen



Räumlich voneinander zu trennen und die Elektronen über einen Draht von einer Zink- zu einer Kupferelektrode zu leiten. Der nächste Versuch soll Auskunft darüber geben, ob diese chemische Reaktion in einer elektrochemischen Zelle genutzt werden kann.

4.2 Versuche

1. Spannungsmessung zwischen einer Kupfer- und einer Zink-Halbzelle – das Daniell-Element

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (250 ml), Tonzelle, Zinkstabelektrode, Kupferstabelektrode Elektrodenhalter, Voltmeter, Glühlampe, Kleinelektromotor, Kabel, Zinksulfat-Lösung (c = 1 mol/l), Kupfersulfat-Lösung (c = 1 mol/l)

Durchführung:

In das Becherglas gibt man die Zinksulfat-Lösung und stellt die Zinkelektrode hinein. Eine Tonzelle, die mit Kupfersulfat-Lösung gefüllt ist und in die die Kupferelektrode eintaucht, wird ebenfalls in das Becherglas gestellt. Man verbindet die beiden Elektroden elektrisch leitend und schaltet nacheinander den Kleinelektromotor, die Glühbirne und das Voltmeter in den Stromkreis (Abb. 7.14).

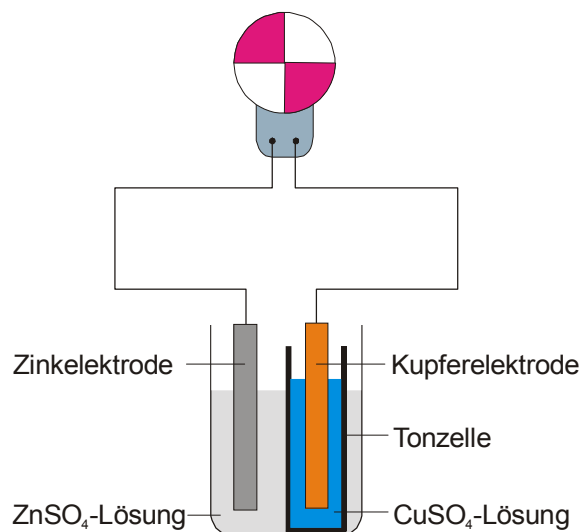


Abb. 7.14 Zink-Kupfer-Zelle (Daniell-Element).

Hinweis:

Die Kupfersulfat-Lösung der ersten Gruppe wird im nächsten Versuch weiterverwendet.

Entsorgung:

Die Metallsalzlösungen werden in den Behälter für Schwermetallabfälle gegeben.

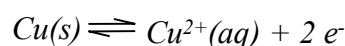
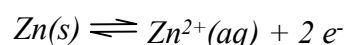
Auswertung:

1. Wie groß ist die Spannung, die das Voltmeter anzeigt?
2. In welche Richtung fließen die Elektronen?
3. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Gesamtreaktion und für die Teilreaktionen an Kathode und Anode.

Info

Die Zink/Kupfer-Zelle wird **DANIELL-Element** genannt. Sie wurde 1835 von JOHN FREDERICK DANIELL, einem englischen Chemiker, erfunden und bis zur Erfindung der Trockenbatterie als kleine elektrochemische Energiequelle verwendet.

Die Spannung zwischen der Zink- und der Kupfer-Elektrode im DANIELL-Element bei gleicher Konzentration der Lösungen beträgt immer $U = 1,1 \text{ V}$. Diese Spannung ist als charakteristische Größe für die Kombination der Redoxpaare



anzusehen.

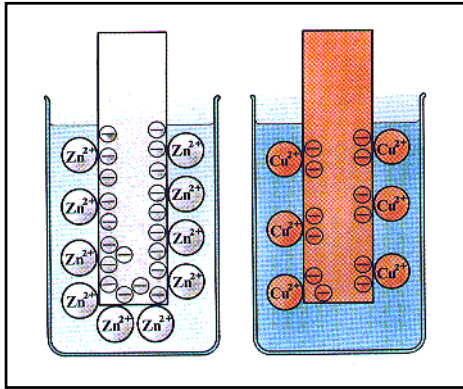


Abb. 7.15 Schematische Darstellung der elektrischen Doppelschichten in der Zink/Kupfer-Zelle. Die unterschiedliche Aufladung der Metalle erklärt das Auftreten der Potentialdifferenz (Spannung).

Diese Gleichgewichte bilden sich beim Eintauchen der Metalle in die wässrige Lösung an der Metalloberfläche aus. Aus dem Metallgitter gehen Metall-Ionen in Lösung und Elektronen bleiben im Metall zurück. Das dadurch elektrisch negativ aufgeladene Metall zieht die in Lösung gegangenen positiv geladenen Metall-Ionen wiederum an. Es bildet sich eine **elektrische Doppelschicht** aus (Abb. 7.15). Da die Tendenz der Zink-Atome, unter Elektronenabgabe Ionen zu bilden, größer ist als die der Kupfer-Atome, herrscht an der Zink-Elektrode ein Elektronenüberschuss gegenüber der Kupfer-Elektrode. Die Zink-Elektrode bildet den Minus-Pol, die Kupfer-Elektrode den Plus-Pol der galvanischen Zelle. Die Zink-Halbzelle, in der die Elektronenabgabe oder Oxidation erfolgt, ist die **Donator-Halbzelle**, die Kupfer-Halbzelle stellt die **Akzeptor-Halbzelle** dar.

Während des Betriebs der Zelle nimmt allmählich die Masse der Zink-Elektrode ab und die der Kupfer-Elektrode zu. Entsprechend sinkt die Konzentration der Kupfer-Ionen in der Kupfer-Halbzelle, gleichzeitig steigt die Konzentration der Zink-Ionen in der Zink-Halbzelle. Infolge einer Wanderung der Sulfat-Ionen von der Kupfer-Halbzelle durch die semipermeable Wand der Tonzelle in die Zink-Halbzelle und der Zink-Ionen von der Zink-Halbzelle zur Kupfer-Halbzelle bleibt in den Lösungen beider Halbzellen Ladungsneutralität gewährleistet.

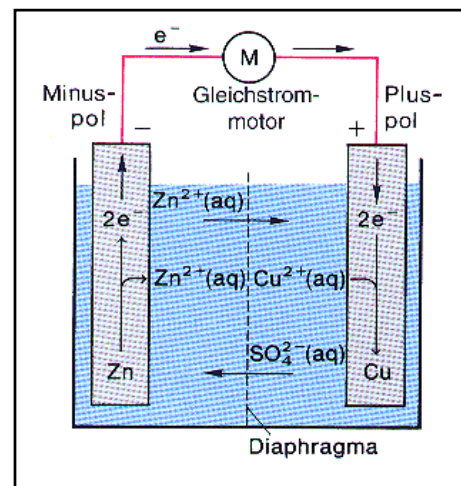


Abb. 7.16 Elektronenfluss und Ionenwanderung in einer Zink/Kupfer-Zelle.

Mit Hilfe des folgenden Versuchs können Sie noch einmal die Reaktionen im DANIELL-Element nachvollziehen.

2. Die Reaktionen im galvanischen Element $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (250 ml), Tonzelle, Verbindungskabel, Kohlelektrode, Zinkstabelektrode, Kupfersulfat-Lösung, Kaliumnitrat-Lösung, Voltmeter, Waage, Reagenzgläser, Tropfpipette, Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung

Durchführung:

Dieser Versuch wird am Praktikumstag nur einmal von der jeweils ersten Gruppe aufgebaut. Die folgenden Gruppen sollen aber den Versuchsaufbau nachvollziehen können und die Aufgaben lösen (Ausnahme Nr. 5: Lassen Sie sich die Gewichtsänderung von der ersten Gruppe sagen.).

In das Becherglas wird die Kupfersulfat-Lösung gegeben und die Kohleelektrode hineingestellt. Die Tonzelle wird mit Kaliumnitrat-Lösung gefüllt. Die Lösung in der Tonzelle sollte höher stehen als im Becherglas. Man stellt eine vorher ausgewogene Zinkelektrode in die Tonzelle und diese schließlich in das Becherglas. Man verbindet zunächst die Zinkelektrode elektrisch leitend über ein Voltmeter mit der Kohleelektrode. Anschließend entfernt man das Voltmeter und verbindet die Elektroden direkt. Nach 15 Minuten, 1 Stunde bzw. 1 Tag beobachtet man die Versuchsanordnung und führt untenstehende Aufgaben durch (Spannungsmessung nur zu Beginn der Versuchsdurchführung).

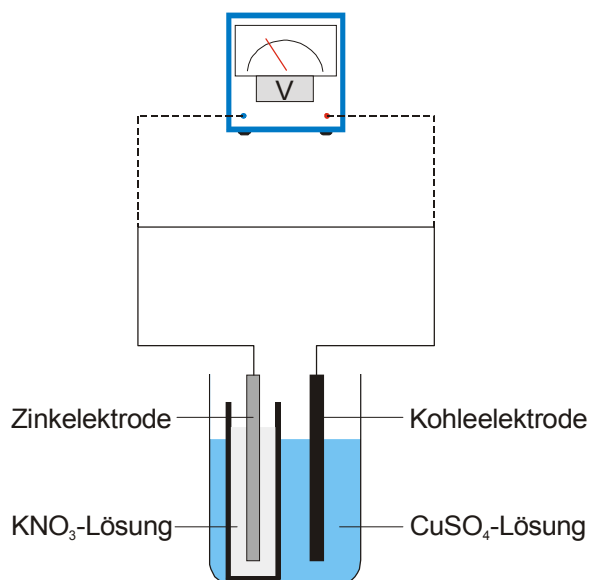


Abb. 7.17 Reaktionen am Daniell-Element.

Entsorgung:

Am Ende des Praktikumstages kann der Versuch von der ersten Gruppe abgebaut werden. Die Zinkelektrode wird nach dem Wiegen gesäubert. Die Kohleelektrode wird in ein mit verd. Salpetersäure gefülltes Reagenzglas gestellt. Die Zink-Ionen enthaltende Kaliumnitrat-Lösung und die Kupfersulfat-Lösung werden in den Behälter für Schwermetallsalze gegeben.

Auswertung:

1. Messen Sie die Spannung zwischen den Elektroden.
2. In welche Richtung fließen die Elektronen?
3. Lassen Sie nach Entfernen des Voltmeters und Kurzschließen der Elektroden die Versuchsanordnung einige Zeit stehen. Welche Erscheinungen können Sie an der Kohleelektrode beobachten?
4. Prüfen Sie die Lösung in der Tonzelle auf Zink-Ionen mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung.
5. Wiegen Sie die Zinkelektrode nach Abspülen und Trocknen aus.
6. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen an den Elektroden.

21. Halbttag

Da an diesem Praktikumstag zum besseren Verständnis die Stationen in der vorgegebenen Abfolge bearbeitet werden müssen, empfiehlt es sich, die einzelnen Lernstationen je nach Anzahl der Studentengruppen zwei- oder dreimal aufzubauen. Stationenarbeit im üblichen Sinn ist an diesem Tag leider nicht möglich.

Station 1: Die Spannungsreihe der Metalle – die Erweiterung der Fällungsreihe

1.1 Einführung

Die Kombination der Redoxpaare Zn/Zn^{2+} und Cu/Cu^{2+} im DANIELL-Element ergibt bei Lösungen der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ die Spannung $U = 1,1 \text{ V}$. Welche Spannungen misst man nun bei der Kombination anderer Redoxpaare mit Metall-Atomen als Elektronen-Donatoren?

Zur Beantwortung dieser Frage sollen in einer Versuchsreihe je zwei Halbzellen aus verschiedenen Metallen und entsprechenden Salz-Lösungen zu galvanischen Zellen kombiniert und die Spannung zwischen den Metall-Elektroden gemessen werden.

1.2 Versuch

Die Spannungsreihe der Metalle

Geräte und Chemikalien:

Bechergläser (50 ml), Voltmeter, Zink-, Blei-, Kupfer- und Silberelektroden (Bleche aus Set), Lösungen von Kupfersulfat, Bleinitrat, Zinksulfat, Silbernitrat und Kaliumnitrat (jeweils $c = 1 \text{ mol/l}$), Verbindungskabel, Krokodilklemmen, Filterpapier, Uhrglas, Pinzette

Durchführung:

Die Metalle werden wie in Abb. 7.18 kombiniert und die Spannungsbeträge gemessen. (Verbinden Sie das Voltmeter so mit den Elektroden, dass eine positive Spannung angezeigt wird.)

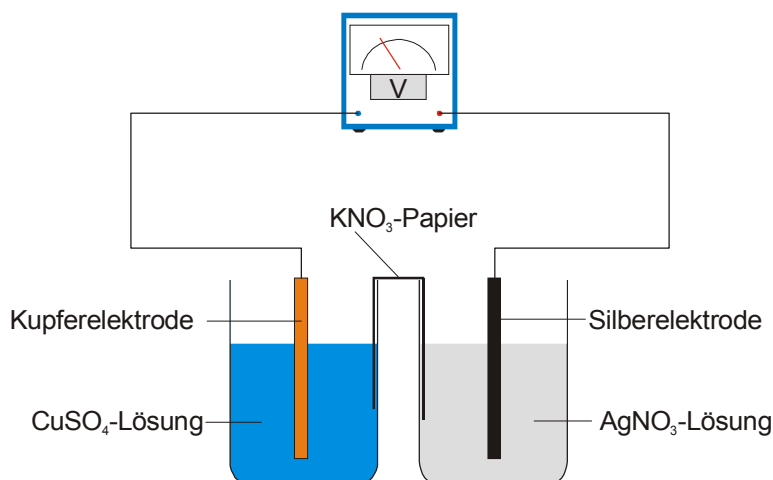


Abb. 7.18 Kombination einer Kupfer- mit einer Silber-Halbzelle.

Entsorgung:

Die Metallsalzlösungen werden für einen weiteren Versuch (Station 2) zurückgestellt.

Auswertung:

1. Tragen Sie die Potentialdifferenzen aller Halbzellen-Kombinationen in eine Tabelle ein.
2. Entscheiden Sie mit Hilfe des Voltmeters, welche Halbzelle den Plus- und welche den Minuspol der galvanischen Zelle darstellt (s. 19. Halbtage, Station 3, Versuch 3).
3. Formulieren Sie für die hergestellten galvanischen Zellen die entsprechenden **Zellendiagramme: $\text{Me}_1/\text{Me}_1^{z+} // \text{Me}_2^{z+}/\text{Me}$** . Die Donator-Halbzelle wird links, die Akzeptor-Halbzelle rechts vom Doppelschrägstrich geschrieben. Der Doppelschrägstrich deutet die Elektrolytbrücke zwischen den Halbzellen an.
4. Formulieren Sie für jede dieser galvanischen Zellen die Reaktion, die bei Betrieb der Zelle abläuft.
5. Vergleichen Sie die Versuchsergebnisse mit der Stellung der Redoxpaare in der Redoxreihe.

Als Hilfe bzw. zur Wiederholung dient der folgende Info-Kasten, der die wichtigsten Ergebnisse des Versuchs nochmals zusammenfasst.

InfoDie Versuchsreihe zeigt folgende Ergebnisse:

1. Je weiter die Redoxpaare in der Redoxreihe auseinander stehen, desto größer ist die Spannung zwischen den betreffenden Halbzellen. Die höchste Potentialdifferenz kann zwischen einer **Zn/Zn²⁺**- und einer **Ag/Ag⁺**-Halbzelle gemessen werden. (Vgl. die Stellung der Redoxpaare in der Redoxreihe.)
2. In den galvanischen Zellen stellt die Zink-Elektrode stets den Minus-Pol und die Silber-Elektrode stets den Plus-Pol dar.
3. Entsprechende Spannungen lassen sich addieren. So ist beispielsweise die Spannung der Zink-Silber-Zelle gleich der Summe der Spannungen der Zink-Blei-Zelle und der Blei-Silber-Zelle.
4. Stellen wir die gemessenen Potentialdifferenzen in einer Potentialskala graphisch dar (Abb. 7.19), so wird deutlich, dass jedem Redoxpaar ein bestimmter **Potential-Wert** in Bezug auf ein Bezugs-Redoxpaar, z.B. **Zn/Zn²⁺**, zugeordnet werden kann. Dieser Wert kann als Maß für die reduzierende Wirkung des Metall-Atoms oder die oxidierende Wirkung des Metall-Ions aufgefasst werden.

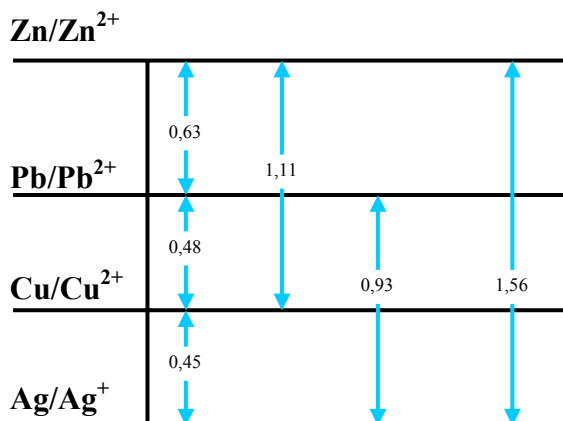
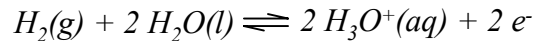


Abb. 7.19 Graphische Darstellung der Potentialdifferenzen in Volt.

Station 2: Das Messen von Normalpotentialen und die Erweiterung der Spannungsreihe durch Nichtmetalle

2.1 Einführung

Da nur Potentialdifferenzen gemessen werden können, benötigen wir stets einen Bezugspunkt – eine Nullmarke. In der Praxis ist man übereingekommen, als Bezugssystem die *Standard-Wasserstoff-Halbzelle* festzulegen, in der das folgende Redoxpaar vorliegt:



Da man keine Elektrode aus Wasserstoffgas bauen kann, verwendet man eine Elektrode aus einem inerten Platin-Blech, das in Salzsäure mit der Oxonium-Ionen-Konzentration $c = 1$ mol/l von Wasserstoffgas unter Atmosphärendruck ($p = 1013$ hPa) umspült wird. Die Oberfläche des Platins adsorbiert Wasserstoff, der so für das Redoxpaar bereitgestellt wird.

Für das Potential der Standard-Wasserstoff-Halbzelle hat man festgelegt:

$$E^0 (H_2/2 H_3O^+) = 0 \text{ V.}$$

Die unter Standard-Bedingungen, d.h. *Druck* $p = 1013$ hPa, *Temperatur* $T = 25$ °C und *Konzentrationen* $c = 1$ mol/l, gemessene Potentialdifferenz zwischen einer Me/Me^{z+}-Halbzelle und der Standard-Wasserstoff-Halbzelle bezeichnet man als **Standard-Elektroden-Potential** oder **Normalpotential** oder **Redox-Standard-Potential** E^0 des Redoxpaares Me/Me^{z+}. Ein Redoxpaar, das gegenüber der Standard-Wasserstoff-Halbzelle den elektrisch negativen Pol bildet, erhält einen negativen Potentialwert, ein Redoxpaar, das gegenüber der Wasserstoff-Halbzelle den elektrisch positiven Pol bildet, erhält einen positiven Potentialwert.

Im folgenden Versuch sollen Sie die Normalpotentiale der Metalle aus dem vorherigen Versuch bestimmen. Es gibt dabei zwei Möglichkeiten, eine Standard-Wasserstoff-Halbzelle zu bauen. Zum einen können Sie eine Platinelektrode von Wasserstoffgas umspülen lassen. Zum anderen können Sie den Wasserstoff vor Ort durch Elektrolyse von Salzsäure an einer Platinelektrode herstellen. Probieren Sie einfach beide Varianten aus!

2.2 Versuche

1. Messen von Normalpotentialen mit der Normal-Wasserstoffelektrode

Geräte und Chemikalien:

Bechergläser (50 ml), Platinelektrode, Kohlelektrode, Gleichspannungsgerät, Metallstreifen von Silber, Kupfer, Blei, Zink (aus Set), Verbindungskabel, Voltmeter, Blei-, Kupfer-, Zink- und Silberlösungen sowie Kaliumnitrat-Lösung und Salzsäure (jeweils $c = 1$ mol/l), Filterpapier, Uhrglas, Pinzette

Durchführung:*Möglichkeit A:*

Man füllt ein Becherglas mit Salzsäure, taucht die Wasserstoffelektrode ein, lässt sie von Wasserstoff umspülen und verbindet sie über eine Filterpapierbrücke (KNO_3 -getränkt) und ein Voltmeter mit einer Metall-Halbzelle (Abb. 7.20).

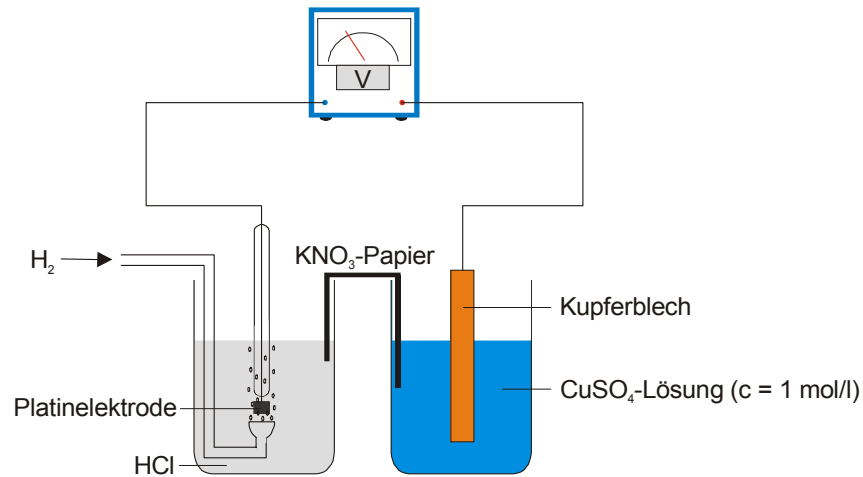


Abb. 7.20 Messen des Normalpotentials mit einer von Wasserstoff umspülten Platinelektrode.

Möglichkeit B:

Eine „Wasserstoff-Halbzelle“ erhält man ebenfalls, wenn man eine Platinelektrode in ein Becherglas mit Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$) stellt und mit einer „Kohlehilfselektrode“ bei 2-4 V eine halbe Minute elektrolysiert (auf die korrekte Polung achten!). Nun wird die Hilfelektrode entfernt. Die „Wasserstoff-Halbzelle“, bei der im Platinblech der Wasserstoff gelöst ist, kann nun zur Messung des Normalpotentials über eine Filterpapierbrücke (KNO_3 -getränkt) und ein Voltmeter mit anderen Halbzellen kombiniert werden. Dabei sollte die Wasserstoff-Halbzelle mit dem Minuspol des Voltmeters verbunden werden (Abb. 7.21-22).

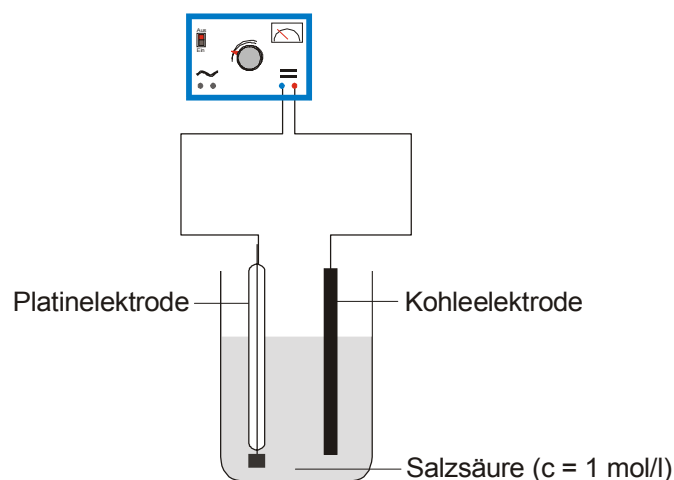


Abb. 7.21 Elektrolyse von Salzsäure zur Wasserstoff-Herstellung.

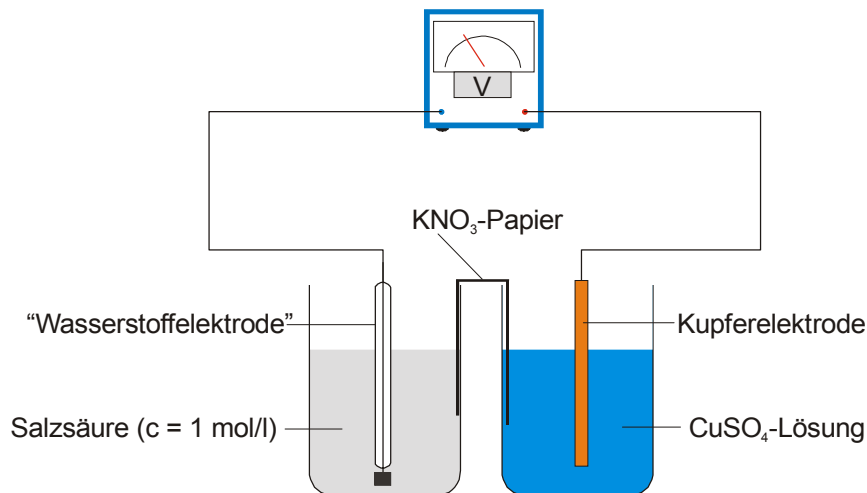


Abb. 7.22 Messen des Normalpotentials von Kupfer mit einer selbst hergestellten Wasserstoffelektrode.

Entsorgung:

Die Lösungen werden für einen weiteren Versuch (Station 3) aufbewahrt.

Auswertung:

1. Welche Spannungen gegenüber der Wasserstoff-Halbzelle können Sie messen?
2. Stellen Sie jeweils die Stromrichtung fest.
3. Welche Vorgänge laufen an den Elektroden ab?
4. Vergleichen Sie die gefundenen Werte mit denen der Tabelle 7.3.
5. Warum haben die Normalpotentiale unterschiedliche Vorzeichen?

Die Standard-Elektroden-Potentiale einiger Metalle sind in der Spannungsreihe tabelliert (Tab. 7.3).

Anhand der Spannungsreihe können wir für Standardbedingungen die Zellspannung jeder beliebigen galvanischen Zelle bestimmen, denn die Zellspannung (Potentialdifferenz) U ergibt sich aus der Differenz der Standard-Elektroden-Potentiale:

$$U = \Delta E^0 = E^0(\text{Akzeptor-Halbzelle/Kathode}) - E^0(\text{Donator-Halbzelle/Anode})$$

Weiterhin können wir feststellen:

Je **negativer** das Potential eines Redoxpaares ist, umso **stärkere Elektronen-Donatoren** sind die Metall-Atome, umso *unedler* ist das Metall; je **positiver** das Potential ist, umso **stärkere Elektronen-Akzeptoren** sind die Metall-Ionen, umso *edler* ist das Metall. Demnach ist *Lithium* das *unedelste* und *Gold* das *edelste Metall*.

	Red	↔	Ox	+ z e ⁻	E ⁰ in V
Reduktionsvermögen	Li(s)	↔	Li ⁺ (aq)	+ e ⁻	-3,04
	K(s)	↔	K ⁺ (aq)	+ e ⁻	-2,92
	Ca(s)	↔	Ca ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-2,87
	Na(s)	↔	Na ⁺ (aq)	+ e ⁻	-2,71
	Mg(s)	↔	Mg ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-2,36
	Al(s)	↔	Al ³⁺ (aq)	+ 3 e ⁻	-1,66
	Mn(s)	↔	Mn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-1,18
	Zn(s)	↔	Zn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,76
	Cr(s)	↔	Cr ³⁺ (aq)	+ 3 e ⁻	-0,74
	Fe(s)	↔	Fe ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,41
	Cd(s)	↔	Cd ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,40
	Co(s)	↔	Co ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,28
	Ni(s)	↔	Ni ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,23
	Sn(s)	↔	Sn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,14
	Pb(s)	↔	Pb ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,13
	H ₂ (g) + 2 H ₂ O(l)	↔	2 H ₃ O ⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	0
	Cu(s)	↔	Cu ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+0,35
	Ag(s)	↔	Ag ⁺ (aq)	+ e ⁻	+0,80
	Hg(s)	↔	Hg ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+0,85
	Pt(s)	↔	Pt ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+1,20
Au(s)	↔	Au ³⁺ (aq)	+ 3 e ⁻	+1,41	
					Oxidationsvermögen

Tab. 7.3 Spannungsreihe der Metalle.

Aufgaben:

1. Welche Zellspannung misst man unter Standardbedingungen bei galvanischen Elementen, die sich aus den möglichen Kombinationen der folgenden Redoxpaare ergeben?
 Cd/Cd^{2+} , Ni/Ni^{2+} , Pb/Pb^{2+} , Au/Au^{3+} , Cr/Cr^{3+}
2. Welche Reaktionen laufen in diesen Zellen ab, wenn man Strom entnimmt? Geben Sie die entsprechenden Zellendiagramme an.

Info

Warum hat Lithium das kleinste Standard-Elektroden-Potential?

Bei den Alkalimetallen steigen die Standard-Elektroden-Potentiale von Natrium bis Caesium zu negativen Werten hin an, d.h. die Elektronen-Donator-Stärke nimmt zu, wie man es auch entsprechend der Abnahme der Ionisierungsenergien erwarten kann. (Je größer das Atom, desto weniger Energie benötigt man, ein Elektron aus der äußeren Schale zu entfernen.)

Aber nicht Caesium, sondern Lithium hat überraschenderweise das Potential mit dem größten negativen Wert. Eine Erklärung dafür finden wir, wenn wir den Übergang von Metall-Atomen aus dem festen Metallgitter zu hydratisierten Ionen in Teilschritte zerlegen.

Beim Vergleich von Lithium und Kalium stellen wir dann fest, dass die frei werdende hohe Hydratationsenthalpie der kleinen Lithium-Ionen die aufzuwendende kleinere Sublimations- und Ionisierungsenthalpie der Kalium-Atome überkompensiert (Abb. 7.23).

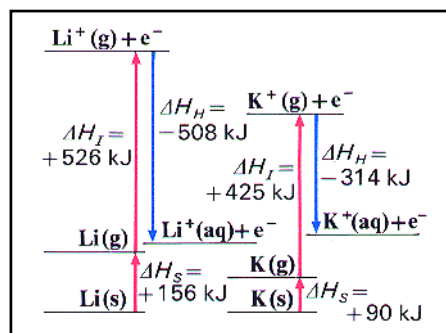


Abb. 7.23 Teilschritte und Enthalpien bei der Oxidation von 1 mol Lithium- bzw. Kalium-Atomen.

Allgemein kann man feststellen, dass Metall-Atome umso stärkere Elektronen-Donatoren sind, je kleiner die Ionisierungs- und je größer die Hydratationsenthalpien sind. Aber auch die wesentlich kleineren Sublimationsenthalpien beeinflussen die Elektronen-Donator-Stärke der Metall-Atome. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich der Redoxpaare Cu/Cu^{2+} und Zn/Zn^{2+} . Bei beiden sind die Ionisierungs- und Hydratationsenthalpien etwa gleich groß, die Sublimationsenthalpie von Kupfer ist aber erheblich größer als die von Zink. Zink-Atome sind daher stärkere Elektronen-Donatoren als Kupfer-Atome (wie wir vom DANIELL-Element wissen).

An dieser Stelle muss betont werden, dass die gemessenen Spannungen, d.h. die Potentialdifferenzen, sich auf wässrige Lösungen und auf Aquakomplexe der gelösten Ionen beziehen. Dass sich bei der Bildung anderer Komplexe, z.B. von Amminkomplexen (mit NH_3 statt mit H_2O), andere Potentiale ergeben, soll im folgenden Versuch gezeigt werden.

2. Potentialdifferenzen zwischen Kupferhalbzellen mit verschiedenen Kupferkomplexen

Geräte und Chemikalien:

Bechergläser (100 ml), 2 Kupferstabelektroden, Elektrodenhalter, Kupfersulfat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), konz. Ammoniak-Lösung, Kaliumnitrat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), Messzylinder (50 ml), Voltmeter, Filterpapier, Uhrglas, Pinzette, Verbindungskabel

Durchführung:

In die beiden Bechergläser werden jeweils 30 ml Kupfersulfat-Lösung eingefüllt. Man stellt die Kupferelektroden hinein, verbindet sie elektrisch leitend über das Voltmeter und stellt mit einem mit Kaliumnitrat getränkten Filterpapier eine Elektrolytbrücke zwischen den beiden Kupfersulfat-Lösungen her.

Nach der Feststellung der Spannung stellt man in das eine Becherglas ein Thermometer, um die Temperatur zu bestimmen. Dann fügt man 30 ml konz. Ammoniak hinzu und ermittelt die Temperaturerhöhung. Aus dem blauen Kupfertetraaquakomplex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ hat sich der tiefblau gefärbte Kupfertetraamminkomplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ gebildet. In das andere Becherglas gibt man 30 ml Kaliumnitrat-Lösung, um Verdünnungseffekte auszuschließen. Nun misst man wiederum die Spannung zwischen den Elektroden.

Entsorgung:

Die Lösungen werden in den Behälter für Schwermetallsalze gegeben.

Auswertung:

1. Welche Spannung zwischen den Elektroden in den beiden Kupfersulfat-Lösungen bzw. zwischen der reinen Kupfersulfat-Lösung und der mit konz. Ammoniak versetzten Lösung stellen Sie fest?
2. In welche Richtung fließen jeweils die Elektronen?
3. Wie ändert sich die Temperatur? Welche Aussagen kann man demnach über die Komplexbildungsenergie der Ammin Komplexe des Kupfers sagen? Wie begründet dies den Elektronenfluss?
4. Welche Spannung erwarten Sie zwischen einer Zink-Halbzelle mit einer Zinksulfat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$) und einer Kupfer-Halbzelle, die eine Kupfertetraammin-sulfat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$) enthält?

Die Spannungsreihe der Metalle soll nun durch einige Nichtmetalle, die Halogene Chlor, Brom und Iod, ergänzt werden. Dazu zunächst einige Vorbemerkungen:

Im Kapitel „*Redoxreaktionen*“ haben Sie Versuche durchgeführt, bei denen Sie das Oxidationsvermögen der Halogene untersucht haben. Sie stellten damals unter anderem fest, dass Chlor Bromid zu Brom oxidieren kann. Diese Reaktion wird technisch zur Gewinnung von Brom aus Meerwasser ausgenutzt, auch wenn die Konzentrationen an Bromid-Ionen nur sehr gering sind. Das durch Einleiten von Chlor gebildete Brom wird mit Luft ausgeblasen. Es kondensiert in einem Kühlturm.

Des Weiteren kann Chlor Iodid zu Iod oxidieren, wozu auch Brom in der Lage ist. Iod dagegen ist gegenüber den anderen Halogeniden kein Oxidationsmittel. Insgesamt kann man festhalten, dass das **Oxidationsvermögen der Halogene im Periodensystem von oben nach unten abnimmt.**

Um die Standard-Elektroden-Potentiale als quantitatives Maß für das Reduktions- bzw. Oxidations-Vermögen der Redoxpaare Halogen/Halogenid zu bestimmen, kann man sich eine vereinfachte galvanische Zelle aus einer Wasserstoff- und einer Halogen-Halbzelle zur Hand nehmen.

Durch Elektrolyse von Salzsäure bzw. angesäuerten Kaliumbromid- und Kaliumiodid-Lösungen (jeweils mit $c = 1 \text{ mol/l}$) lassen sich an den Elektroden die Halogene und Wasserstoff erzeugen. Nach Abbruch der Elektrolyse wird ein Voltmeter zwischengeschaltet und die Potentialdifferenz bestimmt. Führen Sie dies im folgenden Versuch durch!

3. Die Stellung der Halogene in der Spannungsreihe

Geräte und Chemikalien:

Bechergläser (50 ml), Voltmeter, 3 (möglichst poröse) Kohleelektroden, Platinelektrode, Elektrodenhalter, Lösungen von Kaliumbromid und Kaliumiodid sowie Salzsäure (jeweils $c = 1 \text{ mol/l}$; die Lösungen von Kaliumbromid und -iodid werden jeweils mit verd. Salzsäure angesäuert), Spannungsquelle, Verbindungskabel

Durchführung:

Die Bechergläser werden mit etwa 30 ml der entsprechenden Salzlösungen gefüllt und die Elektroden eingetaucht. Es wird zunächst mit 4,5 V etwa 2-3 Minuten elektrolysiert (*analog zu Abb. 7.21, wichtig: Die Kohlelektrode wird mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden!*). Nachdem die Halogenabscheidung an der Anode deutlich ist, schließt man die Elektroden für 1-2 Sekunden kurz und verbindet sie dann über ein Voltmeter. Dabei sollte auch hier die Wasserstoffelektrode mit dem Minuspol des Voltmeters verbunden werden.

Entsorgung:

Die Halogen-/Halogenid-Ionen werden in einem großen Becherglas gesammelt, mit etwas Eisenspänen versetzt und in den Behälter für Schwermetalle gegeben.

Auswertung:

1. Vergleichen Sie die von Ihnen gemessenen Potentialdifferenzen mit den Werten in Tabelle 7.4.
2. Bestätigen Ihre Ergebnisse die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit über das Oxidationsvermögen der Halogene?

Red	↔	Ox	+ 2 e ⁻	E ⁰ in V
2 I ⁻ (aq)	↔	I ₂ (s)	+ 2 e ⁻	+0,54
2 Br ⁻ (aq)	↔	Br ₂ (l)	+ 2 e ⁻	+1,07
2 Cl ⁻ (aq)	↔	Cl ₂ (g)	+ 2 e ⁻	+1,36
2 F ⁻ (aq) ¹	↔	F ₂ (g)	+ 2 e ⁻	+2,87

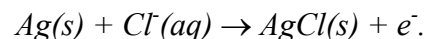
Tab. 7.4 Spannungsreihe der Halogene.

¹ Das Normalpotential von 2 F⁻/F₂ kann aufgrund der Gefährlichkeit von Fluor nicht experimentell ermittelt werden. Es zeigt sich, dass es den größten positiven Wert annimmt. Es gibt demnach kein stärkeres Oxidationsmittel als Fluor. Des Weiteren gibt es kein Oxidationsmittel, das Fluorid-Ionen zu elementarem Fluor oxidieren kann.

Station 3: Die Silber/Silberchlorid-Elektrode und die Elektrodenpotentiale weiterer Redoxpaare

3.1 Einführung

Stehen für das Messen von Elektroden-Potentialen keine Wasserstoff-Elektroden zur Verfügung, dann kann eine andere Standard-Elektrode mit konstantem Potential verwendet werden. Besonders geeignet ist die Silber/Silberchlorid-Elektrode. Sie wird sehr häufig als Bezugselektrode in kombinierten Glaselektroden, wie Sie sie von der pH-Messung kennen, verwendet. Die ihr zugrunde liegende potentialbestimmende Reaktion lautet:



3.2 Versuche

1. Herstellung einer Silber/Silberchlorid-Elektrode mit konstantem Potential

Geräte und Chemikalien:

Bechergläser (50 ml), Silberdraht, Platinelektrode, Filterpapier, Gleichspannungsquelle, Schwefelsäure ($c = 0,5 \text{ mol/l}$), Kaliumchlorid-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$ und $0,1 \text{ mol/l}$), Kaliumnitrat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Man füllt ein Becherglas mit Schwefelsäure, ein weiteres Becherglas wird mit Kaliumchlorid-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$) gefüllt. In die Schwefelsäure taucht man eine Platinelektrode und in die Kaliumchlorid-Lösung einen etwa 8 cm langen, sauberen und zu einer Spirale gedrehten Silberdraht. Man verbindet die beiden Bechergläser über ein mit Kaliumnitrat getränktes Filterpapier und den Silberdraht mit dem Pluspol, die Platinelektrode mit dem Minuspol der Spannungsquelle. Man elektrolysiert nun etwa 4-5 Minuten bei 15 V.

Die Silberelektrode überzieht sich zum großen Teil mit weißlichem, fest anhaftendem Silberchlorid. Die Spannung zu der mit Wasserstoff beladenen blanken Platinelektrode beträgt etwa 0,273 V. In der Literatur findet man als Standardpotential der Silber/Silberchlorid-Elektrode +0,234 V in 1 molarer Kaliumchlorid-Lösung.

Die Silber/Silberchlorid-Elektrode kann man in einer Flasche mit Kaliumchlorid-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) aufbewahren. Sie steht sofort und jederzeit wieder als Elektrode mit dem Standardpotential Ag/AgCl : +0,234 V zur Verfügung, wenn man sie in eine Kaliumchlorid-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$) eintaucht.

Führen Sie nun mit der Silber/Silberchlorid-Elektrode folgende Potentialmessungen durch.

Bei den bisherigen Versuchen wurde immer vom Redoxpaar *Element/Element-Ion* ausgegangen und sein Normalpotential bestimmt. Bei vielen Redoxreaktionen sind aber nur Ionen ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) oder Molekül-Ionen (MnO_4^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) beteiligt. Es stellt sich daher die Frage, ob auch bei solchen *Ionenumladungen* Normalpotentiale bestimmt werden können.

2. Normalpotential bei der Ionenumladung $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Geräte und Chemikalien:

2 Bechergläser (50 ml), Kaliumchlorid-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), Ag/AgCl-Elektrode mit Krokodilklemme, Voltmeter, Pt-Elektrode, Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-nitrat, Löffelspatel, Kaliumnitrat-Lösung, Verbindungskabel, Filterpapier

Durchführung:

Das eine Becherglas wird mit 30 ml Kaliumchlorid-Lösung gefüllt und die Ag/AgCl-Elektrode eingetaucht. In das andere füllt man 30 ml $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Salzlösung (je ein Löffelspatel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und FeSO_4 in 30 ml Wasser) und taucht dort die Platinelektrode ein. Man verbindet die Bechergläser mit einer KNO_3 -getränkten Filterpapierbrücke und schließt die Elektroden über ein Voltmeter.

Hinweis:

Die Kaliumchlorid-Lösung wird im nächsten Versuch wiederverwendet.

Entsorgung:

Die Eisen-Lösung wird in den Behälter für Schwermetallabfälle gegeben.

Auswertung:

1. In welche Richtung fließen die Elektronen?
2. Messen Sie die Spannung zwischen den Elektroden. Welches Normalpotential muss demnach die Halbzelle $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ haben?
3. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

Auch das Potential der Ionenumladung von Permanganat in saurer Lösung und dessen Abhängigkeit vom pH-Wert ist messbar.

3. Ionenumladung $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Geräte und Chemikalien:

Ag/AgCl-Halbzelle aus vorherigem Versuch, Becherglas (250 ml), Messzylinder (50 ml), Kaliumpermanganat, Platinelektrode, Voltmeter, Verbindungsschnüre, Kaliumnitrat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), halbkonzentrierte Schwefelsäure (48 %), Spatel, Filterpapier,

Durchführung:

Man stellt zunächst in einem Becherglas (250 ml) aus 50 ml Wasser und 1 Spatel Kaliumpermanganat eine gesättigte Lösung her. In dieses Becherglas stellt man eine Platinelektrode. Über eine mit Kaliumnitrat-Lösung getränkte Filterpapierbrücke verbindet

man diese Halbzelle mit der Ag/AgCl-Halbzelle aus dem vorherigen Versuch. Nun misst man die Spannung zwischen den Elektroden. Dann gibt man zunächst 5 ml halbkonzentrierte Schwefelsäure zur Kaliumpermanganat-Lösung und misst wiederum die Spannung. Anschließend fügt man weitere 20 ml der Säure hinzu, dann weitere 25 ml und misst jeweils die Spannung zwischen den Elektroden.

Entsorgung:

Die Permanganat-Lösung wird in den Behälter für Schwermetalle gegeben. Die Pt-Elektrode muss mit konz. Salzsäure gereinigt werden (Braunsteinbildung!).

Auswertung:

1. Welche Spannung misst man in neutraler Lösung?
2. Welche Spannungen kann man bei Säurezusatz feststellen?
3. In welche Richtung fließen die Elektronen?
4. Wie groß wäre die gemessene Spannung, wenn gegen die Normal-Wasserstoffelektrode gemessen würde?
5. Wie ist das Ansteigen der Spannung bei Säurezusatz zu erklären?
6. Welche Vorgänge laufen an der Platinelektrode ab?

Die Spannungsreihe kann um weitere Redoxpaare und ihre Potentiale ergänzt werden:

Red	↔ Ox	+ z e ⁻	E ⁰ in V
H ₂ S(g)	↔ S(s) + 2 H ⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+0,17
4 OH ⁻ (aq)	↔ O ₂ (g) + 2 H ₂ O(l)	+ 4 e ⁻	+0,40
Fe ²⁺ (aq)	↔ Fe ³⁺ (aq)	+ e ⁻	+0,77
NO(g) + 2 H ₂ O(l)	↔ NO ₃ ⁻ (aq) + 4 H ⁺ (aq)	+ 3 e ⁻	+0,96
2 H ₂ O(l)	↔ O ₂ (g) + 4 H ⁺ (aq)	+ 4 e ⁻	+1,23
Mn ²⁺ (aq) + 4 H ₂ O(l)	↔ MnO ₄ ⁻ (aq) + 8 H ⁺ (aq)	+ 5 e ⁻	+1,51
2 H ₂ O(l)	↔ H ₂ O ₂ (aq) + 2 H ⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+1,77
2 SO ₄ ²⁻ (aq)	↔ S ₂ O ₈ ²⁻ (aq)	+ 2 e ⁻	+2,01

Tab. 7.5 Normalpotentiale weiterer Redoxpaare.

Mit der Kenntnis der Redoxpotentiale lässt sich nun der Ablauf sämtlicher Reaktionen voraussagen.

Es gilt:

Die *oxidierte Form* eines Redoxpaares ist stets in der Lage, alle *reduzierten Formen* der Redoxpaare mit *negativerem Potential* zu oxidieren.

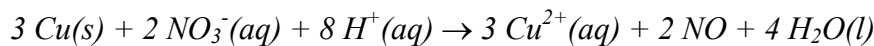
Oder: Die *reduzierte Form* eines Redoxpaares ist stets in der Lage, alle *oxidierten Formen* der Redoxpaare mit *positiverem Potential* zu reduzieren.

Station 4: 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.

4.1 Aufgaben

1. Eine Zinkbromid-Lösung wird elektrolysiert. Nach Abbruch der Elektrolyse misst man zwischen den Elektroden eine Spannung von 1,9 V. Erklären Sie das Auftreten der Spannung nach der Elektrolyse.
2. Da Kupfer ein edles Metall ist, wird es nicht von Salzsäure angegriffen. Halbkonzentrierte Salpetersäure löst es dagegen aufgrund des höheren Redoxpotentials von NO/NO₃⁻ (E⁰ = + 0,96 V) gemäß:

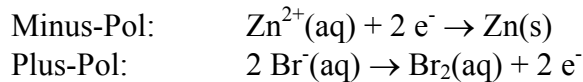


Entscheiden Sie, ob Silber, Platin oder Gold von halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst werden können. Welchen Trivialnamen trägt halbkonzentrierte Salpetersäure?

3. Man setzt in einer Chlor-Halbzelle im Allgemeinen keine Platin-, sondern eine Graphit-Elektrode ein. Erklären Sie dies anhand der Spannungsreihe.
4. Beim Betrieb eines Daniell-Elementes nimmt die Masse der Kupfer-Elektrode um 63,5 mg zu. Welche Ladungsmenge ist von der Zink-Elektrode zur Kupfer-Elektrode geflossen? Um wie viel hat die Masse der Zink-Elektrode abgenommen?
5. Warum scheidet sich aus einer Lösung von Schwefelwasserstoff Schwefel ab, wenn sie an der Luft steht? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
6. Ein Eisendraht wird in folgende Salzlösungen eingetaucht:
 - a) Calciumchlorid-Lösung
 - b) Bleinitrat-Lösung
 - c) Silbernitrat-Lösung.Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Reaktionen auf.

4.2 Lösungen

1. Bei der Elektrolyse einer Zinkbromid-Lösung scheidet sich an der Kathode Zink und an der Anode Brom ab:



Nach Abbruch der Elektrolyse liegt eine galvanische Zelle vor, die aus einer Zink-Halbzelle und einer Brom-Halbzelle besteht.

Die zwischen den Elektroden gemessene Spannung von 1,9 V ergibt sich aus der Differenz der Elektroden-Potentiale der Redoxpaare $2 \text{Br}^{-}/\text{Br}_2$ und Zn/Zn^{2+} .

2. Aufgrund der Potentiale wird nur Silber von halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst. Man kann daher auf diese Weise Silber von Gold und Platin trennen. Halbkonzentrierte Salpetersäure trägt daher auch den Namen *Scheidewasser*.
3. Platinelektroden werden bei längerem Einwirken von Chlor oxidativ angegriffen, da das Normalpotential von Pt/Pt^{2+} kleiner ist als das von $2 \text{Cl}^{-}/\text{Cl}_2$.

4. *Gegeben:*

Massenzunahme der Kupferelektrode im Daniell-Element: $m(\text{Cu}) = 63,5 \text{ mg}$
 $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ mg}$
 $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ mg}$

Gesucht:

Massenabnahme der Zink-Elektrode $m(\text{Zn})$ und transportierte Ladung Q

Lösung:

Berechnung der transportierten Ladung nach dem Faraday-Gesetz: $Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M}$

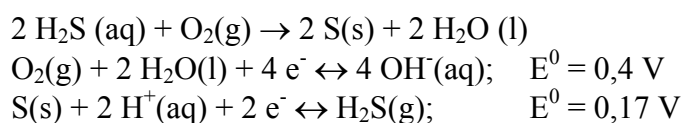
Mit $z = 2$ und $F = 96487 \text{ C/mol}$ ergibt sich: $Q = \frac{63,5 \text{ mg} \cdot 2 \cdot 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{63,5 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 192,974 \text{ C}$

Massenabnahme der Zink-Elektrode:

$$\frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})}$$

$$m(\text{Zn}) = 65,4 \text{ mg}$$

5. Der gelöste Schwefelwasserstoff wird von Sauerstoff oxidiert:



Wegen des größeren Elektrodenpotentials wirkt der Sauerstoff gegenüber Schwefelwasserstoff als Oxidationsmittel.

6.

- a) Es läuft keine Reaktion ab.
- b) $\text{Fe(s)} + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Pb(s)}$
- c) $\text{Fe(s)} + 2 \text{Ag}^{+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$