

9 Redoxreaktionen und Elektrochemie

Zum Bild der Einstiegsseite

Dass es sich bei dem Fahrrad auf dem Foto um ein Elektro-Fahrrad (Pedelec) handelt, kann man anhand des „Kastens“ am Fahrradrahmen erkennen. In diesem befindet sich der Lithium-Ionen-Akku (Kap. 9.21), der Energiespeicher. Der Akku muss an der Steckdose geladen werden, dabei wird elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt. Wenn man in die Pedale tritt, erhält man eine Unterstützung. Hierbei wird chemische Energie in elektrische Arbeit umgewandelt und diese wiederum in mechanische Arbeit.

Literatur

W. Glöckner, W. Jansen, R. G. Weißenhorn (Hrsg.): Handbuch der experimentellen Chemie, Sekundarbereich II, Band 6: Elektrochemie. Aulis, Köln 1994
H. Wambach (Hrsg.): Materialienhandbuch Kursunterricht Chemie, Band 4: Elektrochemie – Energetik. Aulis, Köln 1994

Elektrochemische Energiespeicher (S. 312/313)

Zu den Aufgaben

A1 Die Lösungen der Schüler werden individuell sein. Typische Geräte mit Batterien oder Akkus sind z. B.: Fernbedienung, Taschenlampe, Armbanduhr, Smartphone, Tablet, elektrische Zahnbürste, mobile Spielekonsole, elektronische Waage.

Hinweis: Nach einer Studie der Firma Varta werden im Durchschnitt pro Haushalt ca. 60 batterie- und akkubetriebene Geräte benutzt. Die häufigsten Gerätearten sind Fernbedienungen für Fernseher und HIFI-Anlagen, Taschenlampen und Armbanduhren. Insgesamt sind in einem durchschnittlichen Haushalt mehr als 50 Batterien im Einsatz. (Internet-Quelle, Stand November 2019: <http://www.energietarife.com/index.php?Batterien-und-Akkus-in-Deutschen-Haushalten>)

A2 Einige historische Batterietypen:

- Die **Bagdad-Batterie** ist folgendermaßen aufgebaut: Ein etwa 14 cm hohes vasenförmiges Tongefäß enthält einen unten verschlossenen Kupferzylinder. Im Kupferzylinder steckt ein Eisenstab, der oben und unten mit Bitumen fixiert ist und oben aus dem Kupferzylinder herausragt. Kupfer und Eisen sind durch das Bitumen elektrisch gegeneinander isoliert. Man vermutet, dass der Kupferzylinder mit einem Elektrolyt (z. B. Essig) gefüllt war. (Literatur: W. Glöckner, W. Jansen, R. G. Weißenhorn: Handbuch der experimentellen Chemie, Band 6: Elektrochemie, Aulis-Verlag, 1994, S. 8 ff.)
Allerdings stellte Emmerich von Paszthory 1985 eine andere Hypothese bezüglich der Anwendung der Bagdad-Batterie auf: Er ist der Meinung, dass die Gefäße eher mystische okkulte Bedeutung hatten. (Internet-Quelle (Stand Januar 2020): Wikipedia, Suchwort: Bagdad-Batterie)
- Das **Gravity-Daniell-Element** ist eine Variante des klassischen Daniell-Elements. Eine Kupfersulfat-Lösung ist (ohne Diaphragma) mit einer Zinksulfat-Lösung überschichtet. Die unterschiedliche Dichte der Lösungen verhindert eine Durchmischung. Bis Anfang des 20. Jahrhunderts wurde das Gravity-Daniell-Element u. a. in der Telegrafie verwendet. Bauformen des Gravity-Daniell-Elements sind das Meidinger-Element, das Callaud-Element und das Lockwood-Element.
- Der **Deflagrator** wurde von ROBERT HARE (1781 – 1858) entwickelt. Zum Bau eines einzelnen Elements des Deflagrators werden ein Tuch, ein Kupferblech, ein Tuch und ein Zinkblech übereinandergelegt, fest zusammengerollt und in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht. HARE schaltete 250 solcher Elemente (allerdings in flacher Bauform) in Reihe und erzeugte damit einen Lichtbogen zwischen Kohleelektroden. Er nannte das Gerät Deflagrator, vermutlich, weil er damit Eisendrähne explosionsartig verdampfen lassen konnte.
- Das **Edison-Lalande-Element** wurde von THOMAS ALVA EDISON gegen Ende des 19. Jahrhunderts entwickelt, nach Vorarbeiten von FELIX LALANDE und GEORGES CHAPERON. Das Element von LALANDE und CHAPERON bestand aus Zink, pulverförmigem Kupferoxid und Kaliumhydroxid-Lösung. EDISON ersetzte das pulverförmige Kupferoxid durch Pressstücke aus Kupferoxid.

Hinweise: LUIGI GALVANI (1737 – 1798) führte schon 1780 elektrische Experimente durch, indem er Froschschenkel mit zwei verschiedenen Metallen berührte. Fasziniert von der Entdeckung GALVANIS beschäftigte sich ALESSANDRO VOLTA intensiv mit dem Thema Elektrizität und entwickelte im Jahr 1799 die berühmte Volta-Säule. Viele Wissenschaftler meinen jedoch, dass die Geschichte der elektrochemischen Zellen nicht erst mit GALVANI und VOLTA begann. Antike Funde lassen vermuten, dass die Parther, die 141 v. Chr. Mesopotamien eroberten, funktionierende Batterien besaßen. Nach ihrem Ausgrabungsort bei Khujut Rabu in der Nähe Bagdads, werden die vor etwa 2000 Jahren gebauten Zellen zur Erzeugung von Elektrizität „Bagdad-Batterien“ genannt.

A3 Nach Angaben des Kraftfahrt-Bundesamts waren am 01.01.2018 in Deutschland insgesamt 334 990 Fahrzeuge mit Hybrid-, Plug-In oder Elektroantrieb zugelassen (Internet-Quelle, Stand November 2019: Kraftfahrt-Bundesamt, Fahrzeugstatistik. <http://www.kba.de> (Suchwort: „Elektro-Markt“))

Viele Hersteller produzieren sowohl Hybrid- als auch Elektroautos. Eine aktuelle Übersicht bietet die Internet-Seite (Stand November 2019): <http://www.hybrid-autos.info/Elektro-Fahrzeuge/>

Vorteile von Hybridautos:

- Der Verbrennungsmotor wird i. d. R. mit einer Drehzahl betrieben, die zu einem günstigen Wirkungsgrad führt. Dadurch kommt es zu einem geringeren Verbrauch, v.a. im Stadtverkehr
- Da beim Anfahren und Beschleunigen der Elektromotor zugeschaltet wird, kann man einen schwächeren Verbrennungsmotor verwenden und trotzdem gute Beschleunigungswerte erreichen.
- Geringere Geräuschentwicklung, wenn nur der Verbrennungsmotor abgeschaltet ist

Nachteile von Hybridautos:

- Größere Masse
- Geringere Höchstgeschwindigkeit (wegen des schwächeren Verbrennungsmotors)
- Stärkere Geräuschentwicklung bei hoher Geschwindigkeit (wegen des schwächeren Verbrennungsmotors)
- Begrenzte Haltbarkeit des Akkumulators
- Höhere Anschaffungskosten

Vorteile von Elektroautos:

- Geringere Geräuschentwicklung
- Einfacheres Getriebe (oft ohne Schaltung)
- Keine Abgasreinigung erforderlich
- Aufladen zu Hause möglich

Nachteile von Elektroautos:

- Netz von Ladestationen erforderlich
- Geringere Reichweite, bis der Akku wieder aufgeladen werden muss.
- Längere Aufladedauer im Vergleich zum herkömmlichen Tanken
- Begrenzte Haltbarkeit des Akkumulators
- Höhere Anschaffungskosten

A4 Vorteile des Lithium-Ionen-Akkumulators:

- Kein Memory-Effekt
- Geringe Selbstentladung ermöglicht lange Lagerzeiten
- Hohe Energiedichte
- Viele Lade- und Entladezyklen

Nachteile des Lithium-Ionen-Akkumulators:

- Knapper und teurer Rohstoff Lithium
- Brennbarkeit des Elektrolyts
- Gefahren durch Überhitzung und Überladung

A5 Beispiele für Geräte, in denen Lithium-Ionen-Akkumulatoren hauptsächlich Anwendung finden: Smartphone, Tablet, Digitalkamera, Notebook, Elektroauto, Pedelec, Hybridfahrzeug.

A6

- Von Lithium-Ionen-Akkumulatoren geht bei Überhitzung, Überladung oder Tiefentladung eine Gefahr aus, die im ungünstigsten Fall zu einem Brand führen kann:
- Werden Lithium-Ionen-Akkumulatoren überladen oder hohen Temperaturen ausgesetzt, so können die Schichtstrukturen der Metalloxid-Elektroden aufbrechen. Es handelt sich hierbei um einen exothermen Prozess, bei dem Sauerstoff gebildet wird. Infolge der hohen Temperaturen verdampft die organische Elektrolytflüssigkeit und bildet ein brennbares Gas. Wird die Flammtemperatur des Gases überschritten, kommt es zum Brand des Akkumulators.
- Beim Tiefentladen eines Lithium-Ionen-Akkumulators kann sich die Elektrolytflüssigkeit zersetzen, und es entsteht ein leicht entzündliches Gas. Zusätzlich können aus dem Kupferblech, das an der Anode als Ableitermaterial genutzt wird, Kupfer-Ionen in Lösung gehen. Wird eine tiefentladene Zelle wieder geladen, kann die zugeführte Energie wegen der fehlenden Elektrolytflüssigkeit nicht mehr als chemische Energie gespeichert werden. Die Zelle erhitzt sich und kann in Brand geraten. Darüber hinaus scheiden sich die gelösten Kupfer-Ionen in Form von Kupfernadeln an der

Graphitelektrode ab. Sie können die Separatorfolie durchstechen und damit einen Kurzschluss herbeiführen.

Die oben genannten Gefahren werden i.d.R. durch elektronische Schutzschaltungen minimiert, die die Überladung und Überlastung verhindern sollen. Aufwändigere Batteriemanagementsysteme überwachen zusätzlich die Temperatur und den Ladezustand und sorgen für eine Balancierung (d.h. gleiche Spannungen) der Zellen. Falls diese Schutzschaltungen versagen, gibt es bei manchen Lithium-Ionen-Akkumulatoren weitere Schutzvorrichtungen, die, wenn sie greifen, allerdings zur Zerstörung des Akkus führen:

- Shut-Down-Separatoren werden bei Überhitzung undurchlässig für Ionen und bringen dadurch den Stromfluss zum Erliegen.
- Die elektrischen Verbindungen zwischen den Elektroden und den äußeren Anschlüssen schmelzen bei Überhitzung oder werden beim Öffnen von Berstöffnungen abgerissen.

Literatur und Internet (Stand November 2019)

J. Mähliß: Aufbau, Funktionsweise und Gefährdungspotenzial von Li-Ionen-Zellen. Elektronik eodesign August 2012, 33 – 35 (<https://www.elektroniknet.de/elektronik/power/gefaehrungspotenzial-von-li-ionen-zellen-92479.html>)

A7

Geräte mit hauptsächlich Primärzellen	Geräte mit hauptsächlich Sekundärzellen
Fernbedienung Taschenlampe Uhr Hörgerät Rauchmelder Grußkarte mit Tonaufzeichnungsmodul	Smartphone drahtloses Festnetztelefon Notebook elektrische Zahnbürste elektronische Waage Hybridauto Elektroauto Pedelec

Hinweise: Primärzellen werden hauptsächlich für Geräte verwendet, die selten benutzt werden oder sehr wenig Strom verbrauchen. Im Gegensatz zu Sekundärzellen haben sie den Vorteil einer geringen Selbstentladung. Zudem ist die Energiedichte in Primärzellen meistens höher als in Sekundärzellen. Für Geräte mit hohem Stromverbrauch und für häufig genutzte elektrische Geräte empfiehlt sich der Einsatz von Sekundärzellen.

A8 Brennstoffzellen können eingesetzt werden:

- in Förderfahrzeugen in Lagern o.Ä.
- in Fahrzeugen im Straßenverkehr (Hybrid-, Plug-In- oder reinen Elektrofahrzeugen)
- in der Luft- und Raumfahrt als alleinige Energiequelle oder Backup-System
- in der Schifffahrt (Ausflugsboote in Naturschutzgebieten o.Ä.)
- im Schienenverkehr (z.B. in Niedersachsen im EVB-Netz zwischen Cuxhaven, Bremerhaven, Bremervörde und Buxtehude)

Alternative Brennstoffe sind u.a.:

- Alkohole, besonders Ethanol, Propanol und Glycerin
- Aldehyde
- Ketone
- Ameisensäure

A9 Prinzipiell gibt es heute drei Typen von „Redox-Flow-Batterien“:

- Vanadium-Redox-Akkumulator
- Polysulfid-Bromid-Akkumulator
- Zink-Brom-Akkumulator

Die Elektrolyttanks sind beliebig skalierbar. Es gibt Überlegungen, Salzkavernen mit bis zu drei Millionen Kubikmetern Volumen als Tank zu nutzen. (Internet Stand November 2019: <https://www.spektrum.de/news/eine-gigantische-batterie-im-untergrund/1575718>)

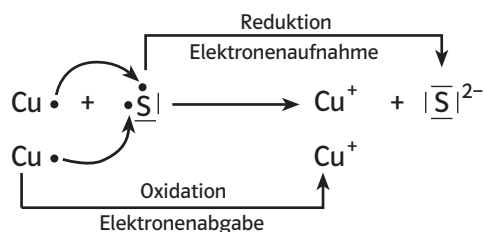
A10 Eine Batterie ist ein Speicher für elektrische Energie. Bei einer „normalen“ z.B. Zink-Kohle Batterie kann die gespeicherte chemische Energie als elektrische Energie entnommen werden. Dieser Prozess ist nicht umkehrbar (Primärbatterie).

Bei der Redox-Flow-Batterie ist der Vorgang jedoch umkehrbar, d.h. die richtige Bezeichnung für das System wäre eigentlich „Redox-Flow-Akkumulator“ (Sekundärbatterie).

9.1 Oxidation und Reduktion (S.314/315)

Zu den Aufgaben

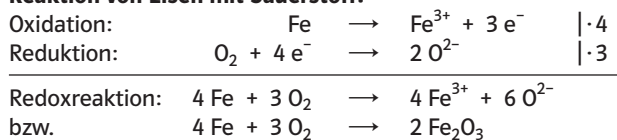
A1



Vergleich mit der Reaktion von Kupfer mit Sauerstoff: In beiden Fällen geben die Kupfer-Atome Elektronen ab (Kupfer ist also Reduktionsmittel), die von Schwefel- bzw. Sauerstoffteilchen aufgenommen werden (Schwefel bzw. Sauerstoff sind also Oxidationsmittel). Es ist daher sinnvoll, auch die Reaktion mit Schwefel als eine Oxidation des Kupfers anzusehen.

A2 *Hinweis:* Zusätzlich sind im Folgenden auch die Gesamtgleichungen angegeben.

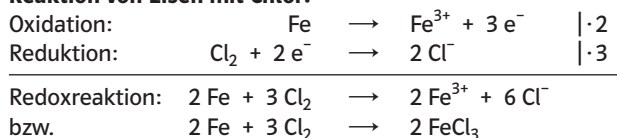
Reaktion von Eisen mit Sauerstoff:



Redoxpaare: Fe/Fe^{3+} und O^{2-}/O_2 ; Reduktionsmittel: Fe ; Oxidationsmittel: O_2

Hinweis: Das für Oxidationsversuche verwendete Eisenpulver lässt sich nur zum Eisen(II, III)-oxid oxidieren. Nur pyrophores Eisen, das aus Eisenoxalat hergestellt werden kann, reagiert an der Luft mit Sauerstoff zu Eisen(III)-oxid.

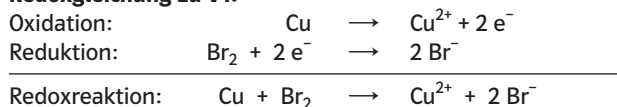
Reaktion von Eisen mit Chlor:



Redoxpaare: Fe/Fe^{3+} und Cl^-/Cl_2 ; Reduktionsmittel: Fe ; Oxidationsmittel: Cl_2

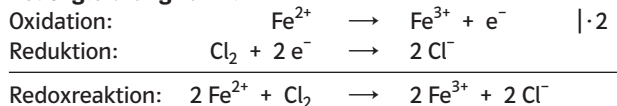
A3

Redoxgleichung zu V1:



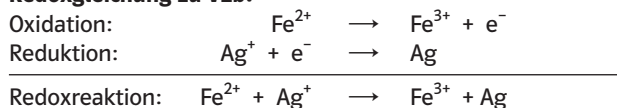
Redoxpaare: Cu/Cu^{2+} und Br^-/Br_2

Redoxgleichung zu V2a:

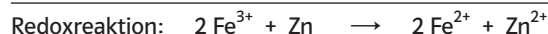
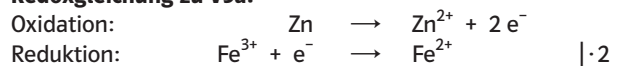


Redoxpaare: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und Cl^-/Cl_2

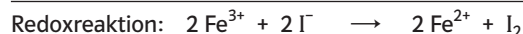
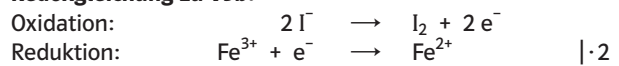
Redoxgleichung zu V2b:



Redoxpaare: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und Ag/Ag^+

Redoxgleichung zu V3a:

Redoxpaare: Zn/Zn^{2+} und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Redoxgleichung zu V3b:

Redoxpaare: I^-/I_2 und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Zu den Versuchen

V1 Die braunrote Farbe der Lösung verschwindet; die Lösung färbt sich durch das entstehende lösliche Kupfer(II)-bromid blau.

Sicherheitshinweise: Demonstrationsexperiment! Brom ist giftig! Schutzbrille tragen! Unter dem Abzug arbeiten!

V2

a) Die Lösung färbt sich durch die entstehenden Eisen(III)-Ionen gelbbraun.

Sicherheitshinweise: Demonstrationsexperiment! Chlor ist giftig! Schutzbrille tragen! Unter dem Abzug arbeiten!

Hinweise zur Durchführung: Die genaue Konzentration der verwendeten Lösungen ist unwichtig; man löst einfach eine Spatelspitze des jeweiligen Salzes in etwas Wasser. Bei der Herstellung von Chlor, z. B. aus Kaliumpermanganat und Salzsäure, sollte man nicht mehr als die benötigte Menge an Chlor entwickeln.

Hinweis zur Entsorgung: Überschüssiges Chlor wird im Abzug mit Natriumthiosulfat-Lösung zu Chlorid reduziert und dann in den Abguss gegeben.

b) Beim Erwärmen fällt metallisches Silber aus; die überstehende Lösung färbt sich durch die entstehenden Eisen(III)-Ionen gelb.

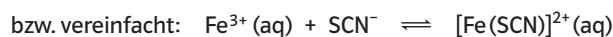
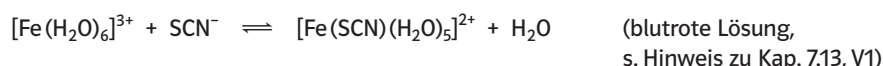
V3

a) Die hellgelbe Lösung wird entfärbt. (Lösungen von Eisen(II)-Ionen sind fast farblos.)

b) Die hellgelbe Lösung färbt sich durch das entstehende Iod rotbraun.

c) Entnimmt man vor den Teilversuchen (a) und (b) eine Probe, ist der Nachweis von Fe^{2+} -Ionen negativ und der Nachweis von Fe^{3+} -Ionen positiv. Nach den Teilversuchen kann man Fe^{2+} -Ionen nachweisen, bei (b) außerdem Iod.

Nachweisreaktionen:



Bei höheren Konzentrationen bildet sich auch das „unlösliche Berliner Blau“: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

Iodprobe: Durch Zugabe von Stärkelösung entsteht „Iodstärke“, die – je nach Konzentration der Iodlösung – eine tiefblaue, blauviolette bis schwarze Färbung aufweist. Die aus Iod-Molekülen und Iodid-Ionen gebildeten Triiodid-Ionen (I_3^-) lagern sich im Innern der spiralförmigen Amylose ein. Dadurch entsteht die charakteristische Färbung (s. Schülerbuch, Kap. 10.21).

Hinweis zur Durchführung: Bei den Nachweisreaktionen für Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen entsteht häufig eine so hoch konzentrierte Lösung, dass man die Farbe nicht erkennen kann. In diesem Fall verdünnt man eine Probe davon in einem weiteren Reagenzglas.

9.2 Oxidationszahlen (S. 316)

Zu den Aufgaben

A1



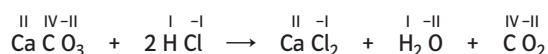
A2

a)



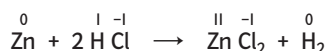
Es liegt eine Redoxreaktion vor. Bei den Kupfer-Atomen steigt die Oxidationszahl von 0 auf II, d.h., die ungeladenen Kupfer-Atome werden zu Kupfer(II)-Ionen oxidiert. Bei einem Teil der Schwefel-Atome sinkt die Oxidationszahl von VI auf IV, d.h., sie werden reduziert.

b)



Die Oxidationszahlen ändern sich nicht. Es liegt eine Säure-Base-Reaktion vor. Das HCl-Molekül wirkt als Protonendonator (Säure), das Carbonat-Ion wirkt als Protonenakzeptor (Base).

c)

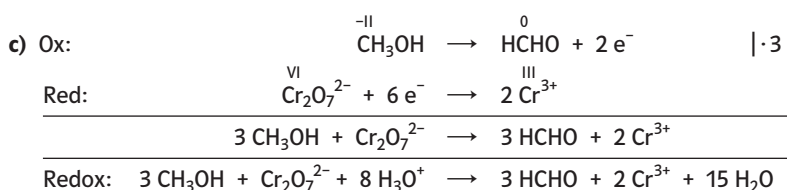
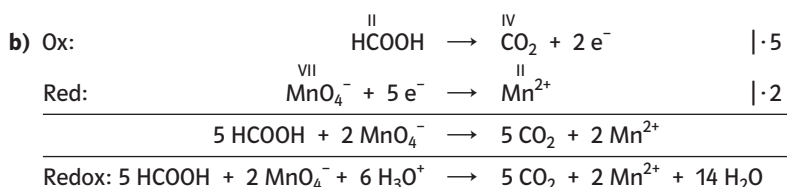
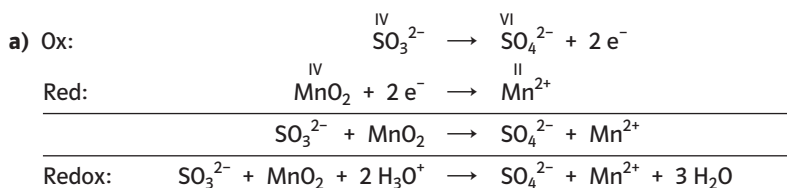


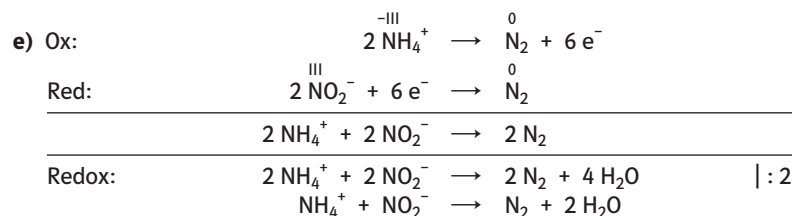
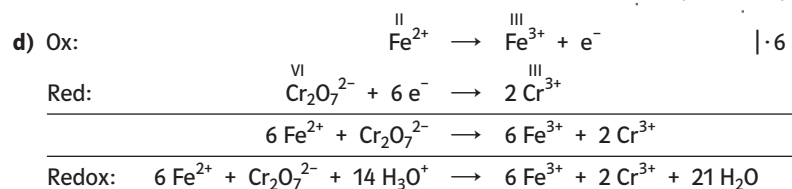
Es liegt eine Redoxreaktion vor. Bei den Zink-Atomen steigt die Oxidationszahl von 0 auf II, d.h., die ungeladenen Zink-Atome werden zu Zink-Ionen oxidiert. Bei den Wasserstoff-Atomen sinkt die Oxidationszahl von I auf 0, d.h., sie werden reduziert.

9.3 Fachmethode: Redoxgleichungen (S. 317)

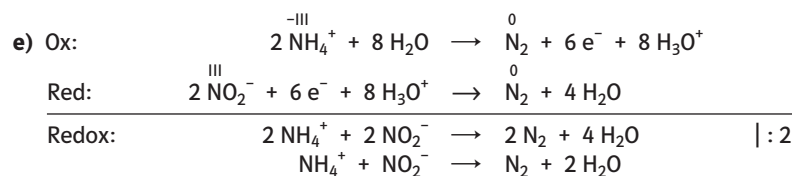
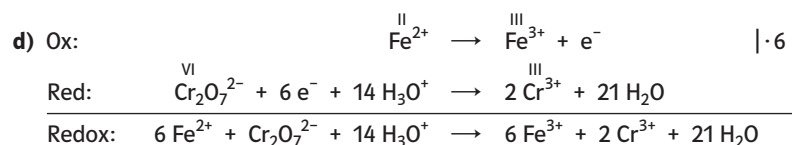
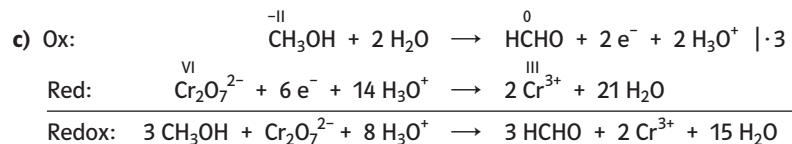
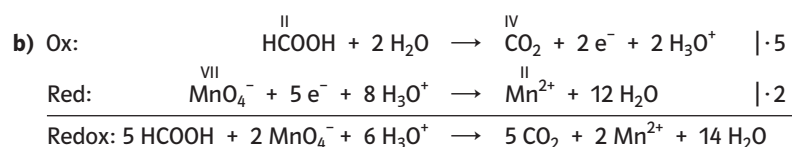
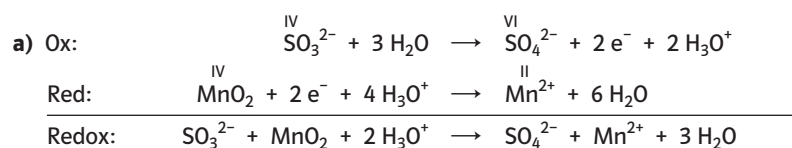
Zu den Aufgaben

A1 Vorgehensweise, wie im Schülerbuch in B1 dargestellt:



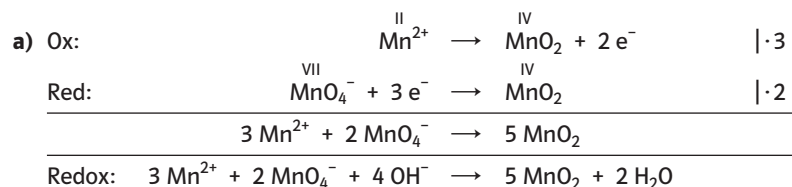


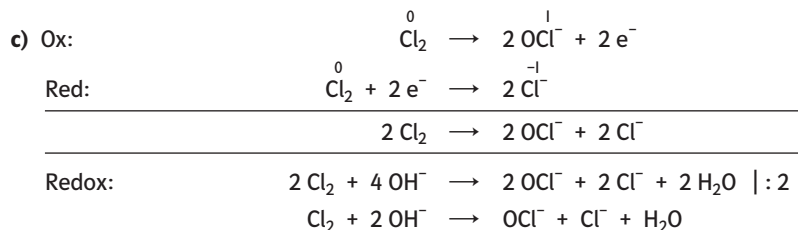
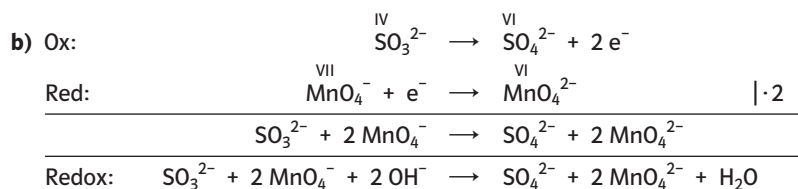
Mit sofortiger Atombilanz und sofortigem Ladungsausgleich:



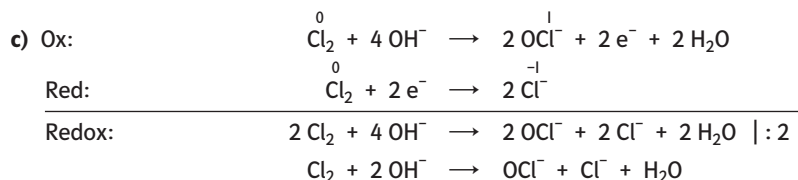
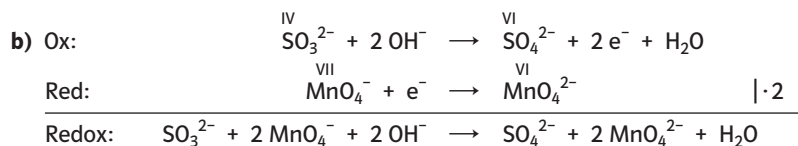
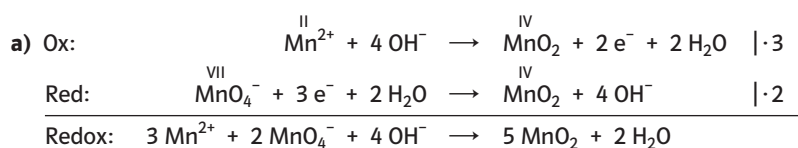
A2

Vorgehensweise, wie im Schülerbuch in B1 dargestellt:





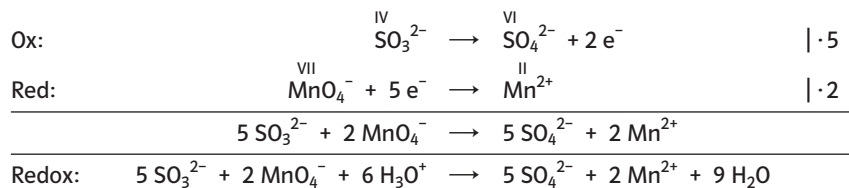
Mit sofortiger Atombilanz und sofortigem Ladungsausgleich:



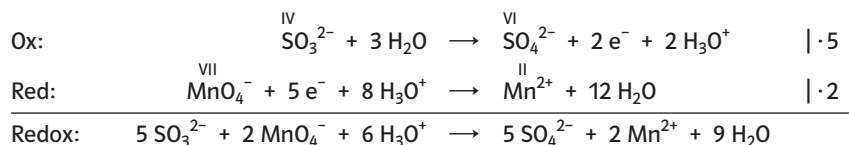
Zu den Versuchen

V1 Die rotviolette Kaliumpermanganat-Lösung wird entfärbt.

Aufstellen der Redoxgleichung (Vorgehensweise, wie im Schülerbuch in B1 dargestellt):

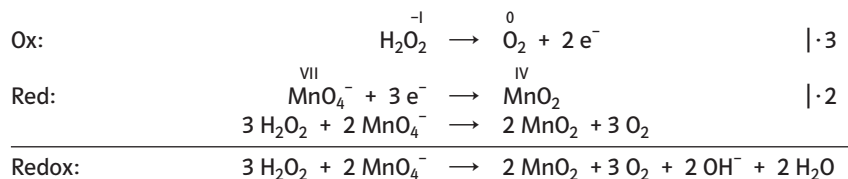


Aufstellen der Redoxgleichung (mit sofortiger Atombilanz und sofortigem Ladungsausgleich):

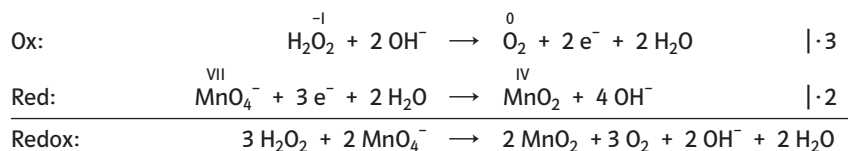


Hinweis: Lösungen von hydratisierten Mangan(II)-Ionen sind blassrosa, verdünnte Lösungen sind jedoch fast farblos.

V2 Es fällt braunes Mangan(IV)-oxid (MnO_2 , „Braunstein“) aus, siehe B2 im Schülerbuch. Aufstellen der Redoxgleichung (Vorgehensweise, wie im Schülerbuch in B1 dargestellt):



Aufstellen der Redoxgleichung (mit sofortiger Atombilanz und sofortigem Ladungsausgleich):



9.4 Redox titrationen (S. 318)

Zur Aufgabe

A1 Zu zeigen ist: $n(\text{O}_2) = \frac{1}{4} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$
 Mit (1): Aus 1 mol O_2 entstehen 4 mol $\text{MnO}(\text{OH})$
 Mit (2): Aus 4 mol $\text{MnO}(\text{OH})$ entstehen 2 mol I_2
 Mit (3): Für 1 mol (bzw. 2 mol) I_2 benötigt man 2 mol (bzw. 4 mol) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Für die Reaktion von 1 mol O_2 benötigt man damit 4 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

$$\text{Also } \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = \frac{1}{4}$$

$$\text{Damit gilt: } n(\text{O}_2) = \frac{1}{4} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

9.5 Praktikum: Iodometrie und Permanganometrie (S. 319)

Zu den Versuchen

V1 Titration einer Oxalsäure-Lösung

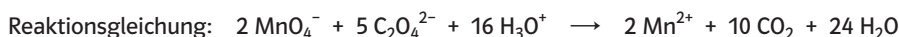
Aufgabenlösung:

Beispiel zur Berechnung der Stoffmengenkonzentration der Oxalsäure-Lösung:

Probelösung: $V(\text{Oxalsäure-Lösung}) = 50 \text{ ml} = 0,05 \text{ l}$

Maßlösung: $c(\text{Permanganat-Lösung}) = 0,01 \text{ mol/l}$

Verbrauch bis zum Äquivalenzpunkt (Beispiel): $V(\text{MnO}_4^-) = 20 \text{ ml} = 0,02 \text{ l}$



Nach der Reaktionsgleichung gilt am Äquivalenzpunkt:

$$\frac{n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{5}{2} \quad \Leftrightarrow \quad n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5 \cdot n(\text{MnO}_4^-)}{2} \quad (1)$$

Mit $n = c \cdot V$ ergeben sich (2) und (3):

$$n(\text{MnO}_4^-) = c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{Permanganat-Lösung}) \quad (2)$$

$$n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot V(\text{Oxalsäure-Lösung}) \quad (3)$$

Einsetzen von (2) und (3) in (1) ergibt:

$$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot V(\text{Oxalsäure-Lösung}) = \frac{5 \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{Permanganat-Lösung})}{2} \quad (4)$$

Auflösen von (4) nach der gesuchten Größe $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ergibt:

$$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5 \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{Permanganat-Lösung})}{2 \cdot V(\text{Oxalsäure-Lösung})} \quad (5)$$

Einsetzen der oben angegebenen Werte in (5) ergibt:

$$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5 \cdot 0,01 \text{ mol/l} \cdot 0,02 \text{ l}}{2 \cdot 0,05 \text{ l}} = 0,01 \text{ mol/l}$$

Hinweis zur Durchführung: Falls sich die Lösung beim Titrieren nicht schnell genug entfärbt, kann man die Reaktion durch Erwärmen beschleunigen (z.B. Magnetrührer mit Heizplatte).

V2 Bestimmung von Sauerstoff in einer Gewässerprobe

Aufgabenlösung

Ein Berechnungsbeispiel findet sich in Kap. 9.4, B3 im Schülerbuch.

Zusatzinformation zum Sauerstoffgehalt in Gewässern

Einfach und schnell kann der in Wasser gelöste Sauerstoff mit im Handel erhältlichen speziellen Reagenziensätzen und dazugehörigen Titrierpipetten bestimmt werden (z.B. Sauerstoff-Test Aquamerck® der Firma Merck).

Die maximal zu erwartende Massenkonzentration des Sauerstoffs im Wasser ist die Gleichgewichtskonzentration β_G (Sauerstoff). Sie hängt von der Temperatur ab. Bei einem Luftdruck von 1013 hPa gilt:

ϑ in °C	β_G (Sauerstoff) in mg/l	ϑ in °C	β_G (Sauerstoff) in mg/l
0	14,16	16	9,56
2	13,40	18	9,18
4	12,70	20	8,84
6	12,06	22	8,53
8	11,47	24	8,25
10	10,92	26	7,99
12	10,43	28	7,75
14	9,98	30	7,53

Die Sauerstoffsättigung ist die tatsächliche Massenkonzentration des Sauerstoffs dividiert durch die Gleichgewichtskonzentration. Die Sauerstoffsättigung wird meistens in Prozent angegeben.

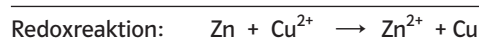
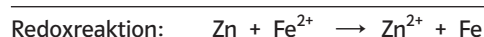
Die starke Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration ist der Grund dafür, dass Fische mit einem großen Sauerstoffbedarf (z.B. Bachforelle, Äsche, Elritze) nur in den kalten, schnell strömenden (turbulenten) und damit sauerstoffreichen Oberläufen von Flüssen leben können. Gewässer mit Lachsfischen (Salmoniden) müssen im Mittel eine Sauerstoffsättigung von mindestens 75 % aufweisen.

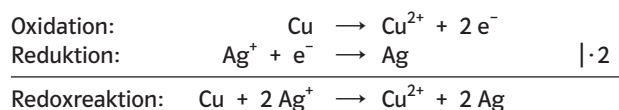
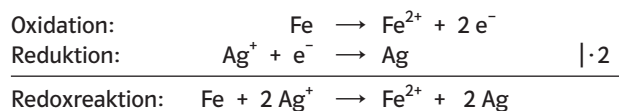
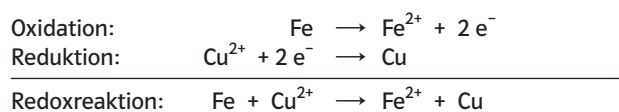
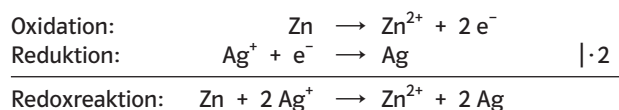
9.6 Die Redoxreihe (S. 320)

Zu den Aufgaben

A1

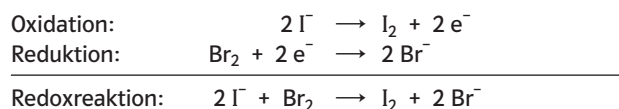
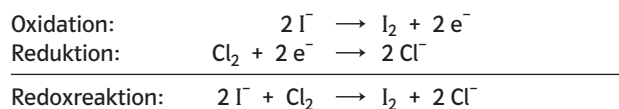
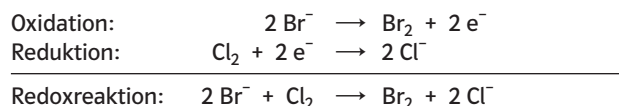
Redoxgleichungen zu V2:





Bei allen anderen Kombinationen (z.B. Silber mit Zinksulfat) erfolgt keine Reaktion.

Redoxgleichungen zu V3:



A2 Zink und Eisen reagieren mit Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung, d.h., sie können H_3O^{+} -Ionen zu H_2 -Molekülen reduzieren. Kupfer und Silber reagieren dagegen nicht mit Salzsäure. In der im Schülerbuch abgebildeten Redoxreihe der Metalle ist das Redoxpaar $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^{+}$ folglich zwischen den Redoxpaaren Fe/Fe^{2+} und Cu/Cu^{2+} einzuordnen.

Zu den Versuchen

V1

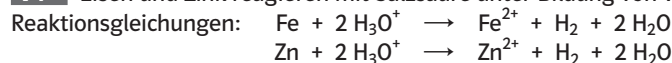
- a) Der Eisennagel überzieht sich mit einer roten Kupferschicht. (Redoxreaktion: siehe A1)
 b) Die Suspension färbt sich nach Zugabe der Kaliumhexacyanidoferrat(III)-Lösung blau.
 (Redoxreaktion wie Teilversuch (a); Nachweisreaktion: siehe Kap. 9.1, V3c)

V2 Redoxreaktionen: siehe A1. Wenn eine Reaktion stattfindet, bildet sich an der benetzten Stelle ein „Belag“, aus dem den Ionen der jeweiligen Lösung zugehörigen Metall.

V3

- a) Das Heptan färbt sich braun. Reaktionsgleichung: $2 \text{Br}^{-} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{Cl}^{-}$
 b) Das Heptan färbt sich violett. Reaktionsgleichung: $2 \text{I}^{-} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Cl}^{-}$
 c) Das Heptan färbt sich violett. Reaktionsgleichung: $2 \text{I}^{-} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Br}^{-}$

V4 Eisen und Zink reagieren mit Salzsäure unter Bildung von Wasserstoff.



Kupfer und Silber reagieren nicht.

Hinweise zur Durchführung von V1, V2 und V3:

Die genaue Konzentration der verwendeten Lösungen ist unwichtig; man löst einfach eine Spatelspitze des jeweiligen Salzes in etwas Wasser.

V3 funktioniert zwar auch mit Hexan; dieses ist jedoch stark gesundheitsschädlich und steht im Verdacht, reproduktionsschädigend zu sein. Man soll es daher – auch im Lehrerversuch – nicht verwenden.

9.7 Galvanische Zellen (S. 321 – 323)

Zu den Aufgaben

A1

Oxidation (Anode, Minuspol): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
 Reduktion (Kathode, Pluspol): $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

A2

Beim Betrieb des Daniell-Elements werden die Kupfer(II)-Ionen zu metallischem Kupfer reduziert, dadurch sinkt die Konzentration der Kupfer(II)-Ionen und damit auch die Spannung des Daniell-Elements. Die ungelösten Kupfer(II)-sulfat-Kristalle im Meidinger-Element lösen sich allmählich auf und halten so die Konzentration der Kupfer(II)-Ionen konstant.
Hinweis: Ein weiteres Problem im Dauerbetrieb ist, dass die Konzentration der Zink(II)-Ionen bis zur Sättigung zunimmt, wodurch die Spannung ebenfalls fällt. Dies gleicht man aus, indem man ab und zu einen Teil der Zinksulfat-Lösung entnimmt und durch Wasser ersetzt.

Zum Versuch

V1

- Die Leerlaufspannung beträgt 1,1 V. (Es handelt sich um ein Daniell-Element.) Sie ist unabhängig von der Eintauchtiefe der Elektroden.
- Mit angeschlossenem Elektromotor ist die gemessene Spannung kleiner als die Leerlaufspannung. Verringert man die Eintauchtiefe der Elektroden, läuft der Elektromotor langsamer und die Spannung wird kleiner.

Zusatzinformation

Zur „Messung von Redoxpotentialen“

Galvanische Zellen lassen sich für Schülerexperimente besonders einfach und rasch in einem „Elektrochemie-Arbeitsplatz“ aufbauen. Derartige Experimentierbausätze werden von verschiedenen Lehrmittelfirmen angeboten. Weitere Vorteile sind sehr gute Versuchsergebnisse und ein geringer Chemikalienverbrauch.

Literatur

W. Glöckner, W. Jansen, R. G. Weißenhorn (Hrsg.): Handbuch der experimentellen Chemie, Sekundarbereich II, Band 6: Elektrochemie. Aulis, Köln 1994

9.8 Die elektrochemische Spannungsreihe (S. 324 – 326)

Zu den Aufgaben

A1

- $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) > E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$
 Folglich werden die Zn-Atome oxidiert: $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$
- $E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) < E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ Folglich werden die Fe^{2+} -Ionen nicht zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert.
 $E^0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) < E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+})$ Folglich werden die Sn-Atome nicht zu Sn^{2+} -Ionen oxidiert.
 Es findet also keine Reaktion statt.
- $E^0(\text{Br}^-/\text{Br}_2) < E^0(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2)$ Folglich werden die Cl^- -Ionen nicht zu Cl_2 -Molekülen oxidiert.
 Es findet also keine Reaktion statt.
- $E^0(\text{I}^-/\text{I}_2) > E^0(\text{H}_2\text{S}/\text{S})$
 Folglich werden die Schwefel-Atome im Schwefelwasserstoff oxidiert: $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI} + \text{S}$

A2

$\Delta E^0 = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode})$
 a) $\Delta E^0 = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = +0,34\text{ V} - (-0,13\text{ V}) = 0,47\text{ V}$
 b) $\Delta E^0 = E^0(\text{Br}^-/\text{Br}_2) - E^0(\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}) = +1,07\text{ V} - (-0,40\text{ V}) = 1,47\text{ V}$
 c) $\Delta E^0 = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) - E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = +0,77\text{ V} - (-0,13\text{ V}) = 0,90\text{ V}$

9.9 Ionenkonzentration und Spannung (S.327)

Zu den Aufgaben

A1

Formel zur Berechnung der Spannung (mit $z = 1$): $\Delta E = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{c_2(\text{Ag}^+)}{c_1(\text{Ag}^+)}$

Die folgende Tabelle zeigt die nach der Nernst-Gleichung berechneten Werte der Spannung:

$c_1(\text{Ag}^+)$ in mol/l	$c_2(\text{Ag}^+)$ in mol/l	$\lg [c_2(\text{Ag}^+)/c_1(\text{Ag}^+)]$	ΔE (berechnet) in V
0,01	0,1	1,0	0,059
0,001	0,1	2,0	0,118
0,001	0,01	1,0	0,059
0,0001	0,1	3,0	0,178

Literatur

J. Friedrich: Potentialdifferenz von Konzentrationszellen – Eine Hinführung zur Konzentrationsabhängigkeit von Elektrodenpotentialen. Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 62 (Heft 7, Oktober 2013), 9

A2

Für M/M^{z+} -Konzentrationszellen gilt allgemein:

$$U = \Delta E = \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c_2(M^{z+})}{c_1(M^{z+})} \quad \text{mit} \quad c_2 < c_1$$

Eine Änderung des Konzentrationsverhältnisses um den Faktor 10 ergibt eine Spannungszunahme um 0,059 V wenn, wie bei Ag/Ag^+ -Konzentrationszelle $z = 1$ ist.

Gegenüber der Ag/Ag^+ -Konzentrationszelle mit $z = 1$ ergeben sich bei den Cu/Cu^{2+} -Konzentrationszellen mit $z = 2$ nur die Hälfte der Spannungen wie bei den Silber-Konzentrationszellen, da hier der Faktor 0,059 V noch durch zwei geteilt wird.

Für Cu/Cu^{2+} :

a) $U = 0,0295 \text{ V}$

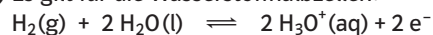
b) $U = 0,059 \text{ V}$

c) $U = 0,0295 \text{ V}$

d) $U = 0,089 \text{ V}$

A3

a) Es gilt für die Wasserstoffhalbzellen:



und

$$E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = E^0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)\} = 0,059 \text{ V} \cdot \lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

Potentiale der beiden Wasserstoffhalbzellen:

Die Wasserstoffhalbzelle mit der größeren Oxonium-Ionen-Konzentration ist die Kathode.

$$E(\text{Kathode}) = 0 \text{ V}$$

$$E(\text{Anode}) = 0,059 \text{ V} \cdot \lg 0,001 = -0,177 \text{ V}$$

Spannung des Konzentrationselements:

$$U = \Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) = 0 \text{ V} - (-0,177 \text{ V}) = 0,177 \text{ V}$$

b) Es gilt: $\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$

Damit folgt: Für c_1 : $\text{pH} = 0$, für c_2 : $\text{pH} = 3$

Würde ein elektrischer Strom zwischen den beiden Halbzellen fließen, so würden sich die Konzentrationen der beiden Lösungen und damit auch die pH-Werte langsam angleichen; c_1 würde absinken und c_2 ansteigen.

9.10 Praktikum: Spannungen und Standardpotentiale (S. 328)

Zu den Versuchen

V1 Potentialdifferenzen zwischen Silber, Kupfer, Eisen und Zink

Hinweise:

- Drähte aus Eisen (Stahl) oder Kupfer sowie Platin sind gut erhältlich. Statt Silber- oder Zinkdrähten können auch versilberte oder verzinkte Drähte verwendet werden. Allerdings müssen hier Ösen geformt werden, sodass die Schnittfläche nicht in Kontakt mit der Elektrolytlösung kommt.
- Die Elektrolytbrücken aus Papierfilz lassen sich einfach aus einem Bierdeckel schneiden.
- Den Anschlussdraht wie in der Grafik abgebildet formen. Das erhöht die Stabilität der Elektrodenhalterung mit der Lüsterklemme.
- **Achtung:** Messungen mit Eisensulfat-Lösungen sind kritisch. Die Lösungen sind nicht haltbar und müssen kurz vor dem Versuch frisch hergestellt werden!
- Beim Einfüllen der Lösungen muss darauf geachtet werden, dass sich die Lösungen nicht vermischen bzw. verunreinigt werden.

Aufgabenlösungen

1. Bei den Messungen erhält man nahezu Literaturwerte.
2. Die Donatorhalbzelle muss als Minuspol geschaltet werden, ansonsten ergeben sich negative Potentialdifferenzen/Spannungen. Das Minuszeichen zeigt damit an, dass die Polung der Anschlüsse des Messgerätes vertauscht wurde (Donatorhalbzelle muss an den Minuspol, Akzeptorhalbzelle muss an den Pluspol angeschlossen werden).
3. Die Messwerte entsprechen nahezu den Tabellenwerten.

V2 Potentiale von Silber, Kupfer und Zink gegen die Wasserstoffhalbzelle

Hinweise:

Standardpotentiale ermittelt man unter Standardbedingungen, also mit Lösungen der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$. Die Versuche lassen sich ungefährlicher und mit weniger Stoffverbrauch auch mit 0,1-molaren Lösungen durchführen. Die ermittelten Werte entsprechen dann den Standardpotentialen, da alle Elektrolyt-Lösungen die gleiche Konzentration besitzen.

Aufgabenlösungen

1. Die gemessenen Werte entsprechen den Standardpotentialen von Silber ($E^0 = 0,80 \text{ V}$), Kupfer ($E^0 = 0,34 \text{ V}$) bzw. Zink ($E^0 = -0,76 \text{ V}$). Die Wasserstoffhalbzelle wird dabei immer mit dem Minuspol des Messgerätes verbunden.
2. Bei Silber und Kupfer ist die Wasserstoffhalbzelle die Donatorhalbzelle, in der Kombination mit Zink ist diese die Donatorhalbzelle.
3. In V1 wurden die Potentialdifferenzen auch zu der Eisenhalbzelle gemessen. Aus den Messwerten von V1 das Standardpotential von Eisen ermitteln ($E^0 = -0,41 \text{ V}$).
4. $E^0(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = U(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cl}^-/\text{Cl}_2/\text{Pt}) + E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 2,12 \text{ V} + (-0,76 \text{ V}) = 1,36 \text{ V}$

V3 Potentialdifferenzen zwischen Konzentrationszellen

Hinweise:

- Silbernitrat-Lösungen in lichtgeschützten Gefäßen aufbewahren.
- Die Elektrolytlösungen in kleinen Vorratsgefäßen (min. 30 ml) für jede Gruppe vorbereiten.
- Die Elektrolytlösungen können nicht mehrfach verwendet werden.

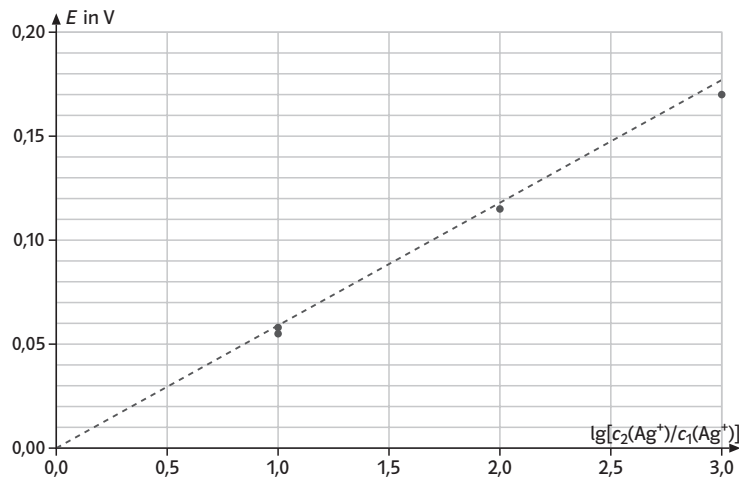
Aufgabenlösungen

1., 2.

Die folgende Tabelle zeigt Beispiel-Messergebnisse und die nach der Nernst-Gleichung berechneten Werte der Spannung:

$c_1(\text{Ag}^+)$ in mol/l	$c_2(\text{Ag}^+)$ in mol/l	$\lg[c_2(\text{Ag}^+)/c_1(\text{Ag}^+)]$	$\Delta E(\text{gemessen})$ in V	$\Delta E(\text{berechnet})$ in V
0,01	0,1	1,0	0,055	0,059
0,001	0,1	2,0	0,115	0,118
0,001	0,01	1,0	0,058	0,059
0,0001	0,1	3,0	0,170	0,178

Das folgende Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Spannung der Ag/Ag⁺-Konzentrationselemente vom Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses:



Hinweis: Die gestrichelte Gerade zeigt zusätzlich die nach der Nernst-Gleichung berechnete Abhängigkeit. Die Abweichung nach unten wird hauptsächlich von der Wechselwirkung zwischen den Ionen in der Lösung verursacht. Die Nernst-Gleichung gilt nur dann genau, wenn man die Konzentrationswerte mit dem Aktivitätskoeffizienten multipliziert. Der Aktivitätskoeffizient ist konzentrationsabhängig und immer kleiner als 1.

9.11 Die Nernst-Gleichung (S. 329 – 331)

Zu den Aufgaben

A1

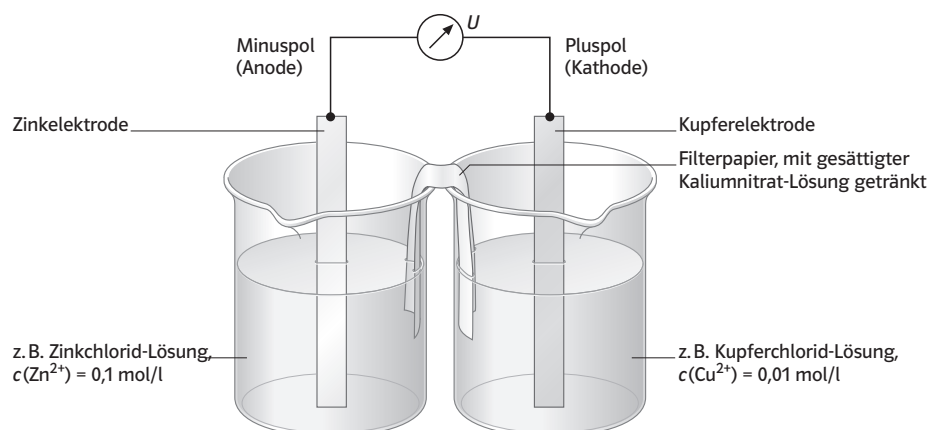
$$\text{a) } E(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) = E^0(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{3} \cdot \lg \{c(\text{Al}^{3+})\}$$

$$\text{b) } E(\text{F}^-/\text{F}_2) = E^0(\text{F}^-/\text{F}_2) - 0,059 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{F}^-)\}$$

$$\text{c) } E(\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-) = E^0(\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-) + \frac{0,059 \text{ V}}{3} \cdot \lg \frac{\{c(\text{MnO}_4^-)\}}{\{c^4(\text{OH}^-)\}}$$

A2

a), b)



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

$$E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V} + 0,030 \text{ V} \cdot \lg 0,1 = -0,79 \text{ V}$$

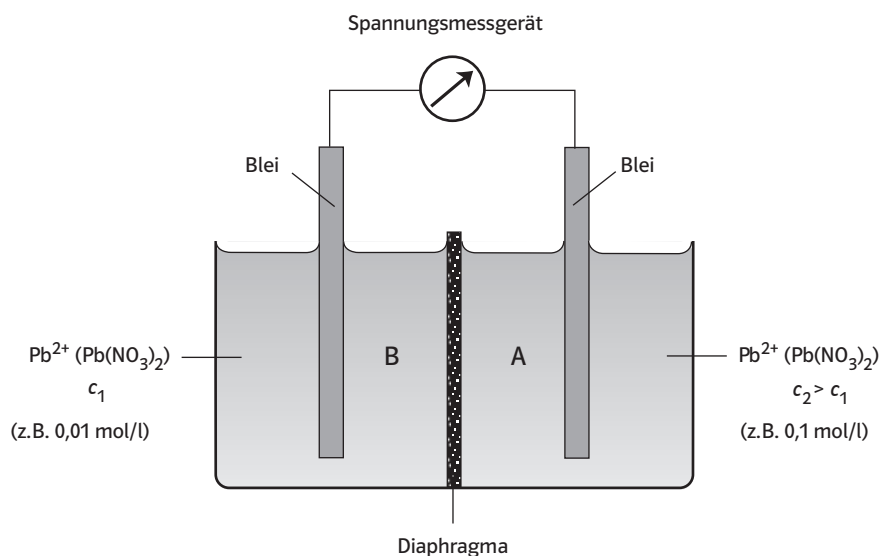
$$E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{c(\text{Cu}^{2+})\}$$

$$E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V} + 0,030 \text{ V} \cdot \lg 0,01 = 0,28 \text{ V}$$

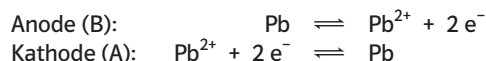
$$U = \Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) = 0,28 \text{ V} - (-0,79 \text{ V}) = 1,07 \text{ V}$$

- d) Tauscht man das Spannungsmessgerät gegen einen leitenden Draht aus, so laufen die folgenden Vorgänge ab: Zink-Atome werden zu Zink-Ionen oxidiert und gehen in die Lösung über. Die Konzentration der Zink-Ionen steigt. Ein Ladungsausgleich erfolgt durch die Nitrat-Ionen aus der Kaliumnitrat-Lösung des Papiers. Die Elektronen fließen von der Zinkelektrode zur Kupferelektrode. An der Kupferelektrode werden Kupfer-Ionen zu Kupfer-Atomen reduziert. Die Konzentration der Kupfer-Ionen nimmt ab. Ein Ladungsausgleich erfolgt durch Kalium-Ionen aus der Kaliumnitrat-Lösung des Papiers. Durch die Konzentrationsänderung erreichen schließlich beide Halbzellen das gleiche Redoxpotential. Die Reaktion hört auf, und es fließt kein Strom mehr.

A3



Die Spannung der Konzentrationszelle besteht aufgrund des Konzentrationsunterschiedes der Elektrolytlösungen. In der Lösung B mit der kleineren Elektrolytkonzentration ist die Lösungstension des Bleis größer als in der Lösung A mit der größeren Elektrolytkonzentration, wodurch sich die Elektrode B stärker negativ auflädt (größerer „Elektronendruck“):



a) Zugabe von Natriumnitrat zur Halbzelle B:

Die Spannung bleibt gleich, da das Redoxgleichgewicht $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$ durch Na^+ - und NO_3^- -Ionen nicht beeinflusst wird.

b) Zugabe von Blei(II)-nitrat zur Halbzelle B:

Die Spannung nimmt ab. Durch das leicht lösliche Blei(II)-nitrat nimmt die Konzentration der Pb^{2+} -Ionen in Halbzelle B zu; das Redoxgleichgewicht $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$ wird nach links verschoben. Dies bedeutet eine Abnahme der Lösungstension. Das Redoxpotential $E(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})$ (Halbzelle B) wird größer („positiver“). Gibt man so viel Blei(II)-nitrat zu, dass $c_1 > c_2$ wird, kehrt sich die Polung der Konzentrationszelle um und die Spannung wird wieder größer.

c) Zugabe von Natriumsulfat zur Halbzelle B:

Die Spannung nimmt zu. Durch Ausfällung von schwer löslichem PbSO_4 nimmt die Konzentration der Pb^{2+} -Ionen ab. Das Redoxgleichgewicht $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$ wird nach rechts verschoben. Dies bedeutet eine Zunahme der Lösungstension. Das Redoxpotential $E(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})$ (Halbzelle B) wird kleiner („negativer“).

Die Aussagen zu (b) und (c) folgen auch unmittelbar aus der Nernst-Gleichung:

$$\Delta E = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{\{c_2(\text{Pb}^{2+})\}}{\{c_1(\text{Pb}^{2+})\}}$$

Nimmt $\{c_1(\text{Pb}^{2+})\}$ zu, wird der Quotient $\{c_2(\text{Pb}^{2+})\}/\{c_1(\text{Pb}^{2+})\}$ und somit auch ΔE kleiner.
Nimmt $\{c_1(\text{Pb}^{2+})\}$ ab, wird der Quotient $\{c_2(\text{Pb}^{2+})\}/\{c_1(\text{Pb}^{2+})\}$ und somit auch ΔE größer.

A4 In der Reaktionsgleichung zum Redoxpaar $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ stehen H_3O^+ -Ionen als Produkt (siehe B1 im Schülerbuch):



Das Redoxpotential $E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-)$ ist folglich pH-abhängig. (Das Redoxpotential $E(\text{Br}^-/\text{Br}_2)$ ist dagegen pH-unabhängig.)

Qualitative Erklärung: Bei Zugabe von H_3O^+ -Ionen verschiebt sich das Gleichgewicht nach links. Die MnO_4^- -Ionen werden reduziert, die Bromid-Ionen werden oxidiert. (*Merkhilfe:* Im MnO_4^- -Ion sind Sauerstoffteilchen enthalten. Für diese werden H_3O^+ -Ionen benötigt, damit als ein Produkt Wassermoleküle entstehen können.)

Quantitative Erklärung: Mit $\{c(\text{Br}^-)\} = 1$ ist $E(\text{Br}^-/\text{Br}_2) = E^0(\text{Br}^-/\text{Br}_2) = +1,07 \text{ V}$. Die Bromid-Ionen werden nur von einem Oxidationsmittel mit höherem Potential (also $E > +1,07 \text{ V}$) oxidiert.

Einsetzen des Standardpotentials und der Konzentrationen von Mn^{2+} , MnO_4^- und H_3O^+ in die Gleichung in B1 im Schülerbuch:

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

$$E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1,49 \text{ V}$$

$$\{c(\text{MnO}_4^-)\} = \{c(\text{Mn}^{2+})\} = 1$$

$$\{c^8(\text{H}_3\text{O}^+)\} = 10^{-8 \text{ pH}}$$

$$\text{pH} = 3 \Rightarrow E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1,49 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg 10^{-24} = +1,49 \text{ V} - 0,28 \text{ V} = +1,21 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 7 \Rightarrow E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1,49 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg 10^{-56} = +1,49 \text{ V} - 0,66 \text{ V} = +0,83 \text{ V}$$

Bei $\text{pH} = 3$ werden die Bromid-Ionen folglich oxidiert, bei $\text{pH} = 7$ nicht.

Hinweis:

Die folgende vertiefende Betrachtung ist zusätzlich möglich:

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

Daraus ergibt sich die pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials:

$$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{\{c(\text{MnO}_4^-)\}}{\{c(\text{Mn}^{2+})\}} - \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot 8 \text{ pH}$$

Mit $c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+})$ und $0,059 \text{ V} / 5 \cdot 8 = 0,0944 \text{ V}$ vereinfacht sich die Gleichung:

$$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) - 0,0944 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

Wenn $E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) > E(\text{Br}^-/\text{Br}_2)$, ist die Reduktion von MnO_4^- durch Br^- möglich. Die Bedingung $E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = E(\text{Br}^-/\text{Br}_2)$ liefert denjenigen pH-Wert, ab dem die Reduktion nicht mehr möglich ist:

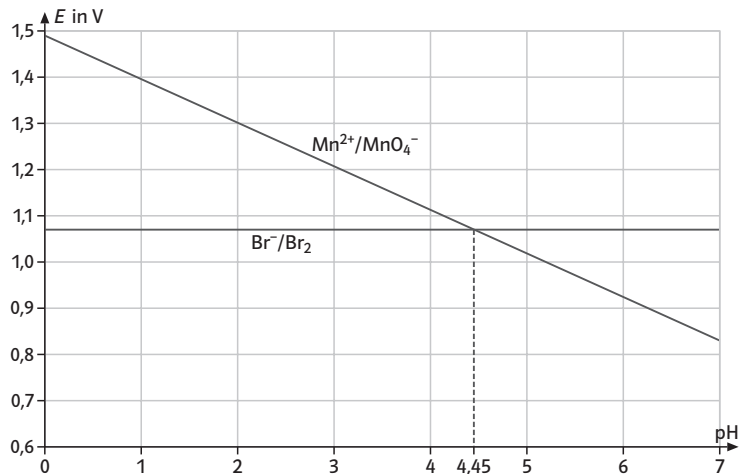
$$E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) - 0,0944 \text{ V} \cdot \text{pH} = E^0(\text{Br}^-/\text{Br}_2) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{1}{\{c(\text{Br}^-)\}}$$

Setzt man $\{c(\text{Br}^-)\} = 1$ und löst die Gleichung nach dem pH-Wert auf, ergibt sich:

$$\text{pH} = - \frac{E^0(\text{Br}^-/\text{Br}_2) - E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-)}{0,0944 \text{ V}}$$

$$\text{pH} = \frac{1,07 \text{ V} - 1,49 \text{ V}}{0,0944 \text{ V}} = 4,45$$

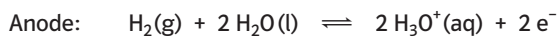
Das folgende Diagramm zeigt die beiden Redoxpotentiale abhängig vom pH-Wert:



A5

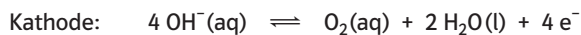
a) Galvanische Zelle: $\text{Pt}/\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+ (\text{pH}=2) // \text{OH}^- (\text{pH}=12)/\text{O}_2/\text{Pt}$

Reaktionsgleichungen und Nernst-Gleichungen der Redoxpaare:



$$E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

Einsetzen von $\text{pH} = 2$ ergibt: $E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \text{ V} \cdot 2 \approx -0,12 \text{ V}$



$$E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + \frac{0,059 \text{ V}}{4} \cdot \lg \frac{1}{[\text{c}^4(\text{OH}^-)]}$$

$$E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + \frac{0,059 \text{ V}}{4} \cdot (-4) \cdot \lg \{c(\text{OH}^-)\}$$

$$= E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) - 0,059 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{OH}^-)\}$$

$$= E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) - 0,059 \text{ V} \cdot (-\text{pOH})$$

$$= E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + 0,059 \text{ V} \cdot \text{pOH}$$

Einsetzen von $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 12 = 2$ ergibt: $E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = 0,40 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot 2 \approx 0,52 \text{ V}$

Spannung der galvanischen Zelle:

$$\Delta E \approx E(\text{OH}^-/\text{O}_2) - E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = 0,52 \text{ V} - (-0,12 \text{ V}) = 0,64 \text{ V}$$

b) Wenn die saure Lösung verdünnt wird, steigt der Betrag des Redoxpotentials $E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+)$. Bei „unendlicher“ Verdünnung ist $\text{pH} = 7$, dann beträgt das Redoxpotential:

$$E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \text{ V} \cdot 7 \approx -0,41 \text{ V}$$

Wenn die alkalische Lösung verdünnt wird, steigt das Redoxpotential $E(\text{OH}^-/\text{O}_2)$ an. Bei „unendlicher“ Verdünnung ist $\text{pOH} = 7$, dann beträgt das Redoxpotential:

$$E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = 0,40 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot 7 \approx 0,81 \text{ V}$$

Beim Verdünnen einer oder beider Lösungen steigt die Spannung der galvanischen Zelle. Der maximal erreichbare Wert bei $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ ist:

$$\Delta E \approx E(\text{OH}^-/\text{O}_2) - E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = 0,81 \text{ V} - (-0,41 \text{ V}) = 1,22 \text{ V}$$

Hinweis: Dies ist (abgesehen vom Rundungsfehler) die theoretisch maximal erreichbare Spannung der Brennstoffzelle, die mit 1,23 V angegeben wird.

Zum Versuch

V1 Man erhält zunächst eine Spannung von ca. 0,5 V. Nach Zugabe der Schwefelsäure ergibt sich eine Spannung von ca. 1 V. Die pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials zeigt sich deutlich.

Zusatzinformationen

Die im Schülerbuch angegebene Form der Nernst-Gleichung ist vereinfacht. Die Nernst-Gleichung kann aus der Thermodynamik hergeleitet werden; dies wird im Folgenden gezeigt.

Die maximal mögliche elektrische Arbeit W_{el} einer galvanischen Zelle entspricht dem Betrag der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$:

$$W_{\text{el}} = -\Delta_r G$$

Die elektrische Spannung ist definiert als Quotient aus elektrischer Arbeit W_{el} und Ladung Q . Die Spannung ΔE einer galvanischen Zelle ist folglich:

$$\Delta E = \frac{W_{\text{el}}}{Q} = \frac{-\Delta_r G}{Q}$$

Die übertragene Ladung Q lässt sich aus der Anzahl der Elektronen pro Formelumsatz z und der Faraday-Konstante F berechnen (s. Schülerbuch, Kap. 9.18):

$$Q = 1 \text{ mol} \cdot z \cdot F$$

Durch Einsetzen in die obige Gleichung ergibt sich der folgende einfache Zusammenhang:

$$\Delta E = \frac{-\Delta_r G}{1 \text{ mol} \cdot z \cdot F} = \frac{-\Delta_r G}{1 \text{ mol} \cdot z \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Hinweis: Man muss $\Delta_r G$ in Joule (nicht Kilojoule) einsetzen, um die Spannung in Volt zu erhalten.

Für eine Halbzelle gilt entsprechend:

$$E(\text{Red/Ox}) = \frac{-\Delta_r G}{1 \text{ mol} \cdot z \cdot F}$$

Liegen alle Reaktionspartner einer Redoxreaktion bei 25 °C in der Aktivität $a = 1 \text{ mol/l}$ vor, so ist:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 \quad \text{und} \quad E(\text{Red/Ox}) = E^0(\text{Red/Ox})$$

Bei anderen Aktivitäten der Reaktionspartner gilt für die freie Reaktionsenthalpie bei 25 °C (hier ohne die thermodynamische Herleitung; R ist die universelle Gaskonstante):

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 - 1 \text{ mol} \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{\{a(\text{Ox})\}}{\{a(\text{Red})\}}$$

Setzt man dies in die Gleichung weiter oben ein, so erhält man die Nernst-Gleichung in einer allgemeineren Form:

$$E(\text{Red/Ox}) = \frac{-\Delta_r G^0}{1 \text{ mol} \cdot z \cdot F} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{\{a(\text{Ox})\}}{\{a(\text{Red})\}}$$

$$E(\text{Red/Ox}) = E^0(\text{Red/Ox}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{\{a(\text{Ox})\}}{\{a(\text{Red})\}}$$

Anmerkungen:

- Diese Gleichung gilt (obwohl sie die Temperatur T als Variable enthält) streng genommen nur bei 25 °C, da die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_r G$ nicht berücksichtigt ist.
- Die Zahlenwerte der Aktivitäten $\{a(\text{Red})\}$ und $\{a(\text{Ox})\}$ stehen hier stellvertretend für die Aktivitäten aller Edukte bzw. Produkte in der Reaktionsgleichung der Halbzelle, ggf. mit den stöchiometrischen Faktoren im Exponenten (s. B2 im Schülerbuch).

Bei kleinen Konzentrationen kann man näherungsweise die Aktivität a durch die Konzentration c ersetzen. Setzt man außerdem $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $T = 298 \text{ K}$ und $F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$ ein und wandelt den natürlichen Logarithmus in den dekadischen Logarithmus um (s. Anhang „Potenzen und Logarithmen“ im Schülerbuch), so erhält man die vereinfachte Nernst-Gleichung:

$$E(\text{Red/Ox}) = E^0(\text{Red/Ox}) + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{\{c(\text{Ox})\}}{\{c(\text{Red})\}}$$

Literatur

P. Heinzerling: 125 Jahre Nernst-Gleichung. Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 62 (Heft 7, Oktober 2013), 5

W. Vonau: Elektrochemische Sensorik – Stand der Technik und Perspektiven. Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 62 (Heft 7, Oktober 2013), 16

9.12 Exkurs: Bestimmung extrem kleiner Konzentrationen (S. 332)

Zum Versuch

V1 Messergebnisse und deren Auswertung nach den im Schülerbuch angegebenen Formeln mit $c_1(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol/l}$ und $c_2(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/l}$; Vergleich mit Literatur (Tafelwerk, Ernst Klett Verlag 2009):

Silbersalz	ΔE in V	$c_1(\text{Ag}^+)$ in mol/l	K_L in mol ² /l ²	pK_L	pK_L (nach Literatur)
AgCl	0,51	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	9,6	9,8
AgBr	0,66	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$	12,2	12,2
AgI	0,89	$8,2 \cdot 10^{-17}$	$8,2 \cdot 10^{-17}$	16,1	15,8

9.13 Fachmethode: Berechnen einer Potentialdifferenz (S. 333)

Zur Aufgabe

A1 a) Aus der Nernst-Gleichung folgt:

$$\begin{aligned} E(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) &= E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{c(\text{Sn}^{2+})\} \\ &= -0,14 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0,1 \approx -0,14 \text{ V} - 0,03 \text{ V} = -0,17 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) &= E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{c(\text{Pb}^{2+})\} \\ &= -0,13 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0,001 \approx -0,13 \text{ V} - 0,09 \text{ V} = -0,22 \text{ V} \end{aligned}$$

$E(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) > E(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})$ Folglich werden die Pb-Atome oxidiert: $\text{Pb} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Sn}$

Die Pb/Pb²⁺-Halbzelle wird oxidiert, es ist die Donator-Halbzelle.

Die Sn/Sn²⁺-Halbzelle wird reduziert, es ist die Akzeptor-Halbzelle.

Die Elektronen fließen von der Bleielektrode (Anode, Minuspol) zur Zinnelektrode (Kathode, Pluspol).

Hinweis: Durch die Reihenfolge der Halbzellen in der elektrochemischen Spannungsreihe erwartet man eine andere Richtung der Reaktion. Wegen den sehr unterschiedlichen Konzentrationen ist die Richtung der Reaktion dazu gerade umgekehrt.

9.14 Elektrolysen in wässrigen Lösungen (S. 334 – 336)

Zu den Aufgaben

A1

Oxidation: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Reduktion: $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$

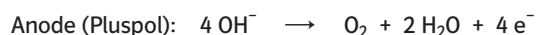
Redoxreaktion: $\text{Zn} + \text{I}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{I}^-$

A2

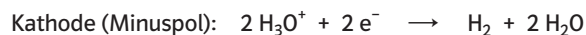
a) Siehe B3 im Schülerbuch und Lösungen zu V2.

b) Bei der Elektrolyse der Salzsäure bildet sich das galvanische Zelle $\text{Pt}/\text{Cl}_2/\text{Cl}^-//\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2/\text{Pt}$, das nach Abschalten der äußeren Spannung eine Spannungsquelle ist.

A3 Bei beiden Elektrolysen finden die gleichen Reaktionen statt:



$$\begin{aligned} E(\text{OH}^-/\text{O}_2) &= E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + \frac{0,059 \text{ V}}{4} \cdot \lg \frac{1}{[c^4(\text{OH}^-)]} = E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + \frac{0,059 \text{ V}}{4} \cdot 4 \cdot \text{pOH} \\ &= E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + 0,059 \text{ V} \cdot \text{pOH} = E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + 0,059 \text{ V} \cdot (14 - \text{pH}) \\ &= 0,40 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot (14 - \text{pH}) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) &= E^0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)\} = E^0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot 2 \cdot \text{pH} \\ &= E^0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} \\ &= 0,00 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U_Z = \Delta E &= E(\text{Pluspol}) - E(\text{Minuspol}) \\ &= 0,40 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot (14 - \text{pH}) - (-0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}) = 0,40 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot 14 \\ &= 0,40 \text{ V} + 0,83 \text{ V} = 1,23 \text{ V} \end{aligned}$$

Wird also bei einer Elektrolyse an der Anode Sauerstoff und an der Kathode Wasserstoff gebildet, so ist die berechnete Zersetzungsspannung $U_Z = 1,23 \text{ V}$ unabhängig vom pH-Wert (Zersetzungsspannung des Wassers).

Da mit blanken und nicht mit platinieren Platinielektroden gearbeitet wird und außerdem wegen der hohen Ionenäquivalentleitfähigkeiten hohe Stromdichten vorliegen, treten Überpotentiale auf. Deshalb ist die Zersetzungsspannung $U_Z = 1,75 \text{ V}$ größer als die errechnete. Es ist anzunehmen, dass die Überpotentiale bei beiden Elektrolysen gleich groß sind.

A4 Die Differenz zwischen der berechneten Zersetzungsspannung (Spannung der entsprechenden galvanischen Zelle) und der gemessenen Zersetzungsspannung bezeichnet man als Überspannung.

Die Differenz zwischen dem Betrag des Abscheidungspotentials und dem des entsprechenden Redoxpotentials an einer Elektrode wird als Überpotential bezeichnet.

Zu den Versuchen

V1

a) Bei Verwendung einer Zinkiodid-Lösung mit $c(\text{ZnI}_2) = 1 \text{ mol/l}$ ist ab ca. 8 V an Graphitelektroden bzw. 5 V an Platinelektroden eine Abscheidung von Iod erkennbar. B1 im Schülerbuch zeigt die Beobachtung an Graphitelektroden: ein „Zinkbäumchen“ an der Kathode, Iod-Schlieren (eigentlich Triiodid, I_3^-) an der Kathode. Redoxgleichung: siehe A1

b) Nach 3 bis 4 Minuten Elektrolyse ($U = 15 \text{ V}$) misst man eine Spannung von ca. 1,3 V. Verbindet man die Elektroden über einen kleinen Elektromotor, so läuft dieser eine kurze Zeit, bis das direkt an der Elektrode befindliche Iod wieder reduziert ist.

Hinweise zur Durchführung:

Der Versuch ist insbesondere als Projektionsversuch geeignet. Die Verwendung von Graphitelektroden hat den Vorteil, dass die Spannung beim Betrieb des Elektromotors nicht so schnell sinkt. Man sollte außerdem darauf achten, dass eine möglichst große Elektrodenfläche in die Lösung taucht und die Konzentration der Lösung nicht zu gering ist. Nicht jeder Elektromotor ist geeignet; sein Anlaufstrom sollte möglichst kleiner als 12 mA sein. Im Versuch lief ein Solarmotor von Conrad (Nr. 198080) nur mit Graphitelektroden; ein Kleinmotor von der Firma Faulhaber lief auch mit Platinelektroden. Falls kein ausreichend guter Elektromotor zur Verfügung steht, kann man auch mit einer billigen Armbanduhr experimentieren.

Nach dem Versuch gibt man die Lösung mit einigen Zinkspänen in eine Vorratsflasche; auf diese Weise kann sie oft wiederverwendet werden. Steht kein Zinkiodid zur Verfügung, kann man die Lösung auch herstellen, indem man Zink und Iod im Massenverhältnis 1:4 mischt und in destilliertes Wasser gibt.

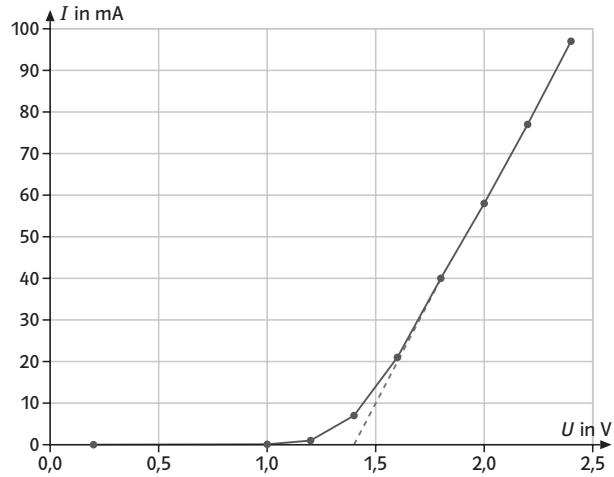
Größere Stromstärken als im U-Rohr erreicht man, wenn man den Versuch aus Graphitplatten, einer Küvette und mit Draht versteiftem Schaumstoff als Diaphragma aufbaut.

Statt Kaliumiodid kann man auch Kaliumbromid verwenden. Die Spannung beträgt dann ca. 1,8 V und der Elektromotor läuft deutlich länger.

V2 Überpotentiale sind insbesondere stark abhängig von der Stromdichte. Verwendet man z.B. drahtförmige Elektroden, bei denen die Stromdichten hoch sind, sind die Überpotentiale besonders hoch. Die gemessenen Stromstärken sind je nach der verwendeten Versuchsanordnung sehr unterschiedlich. Es empfiehlt sich eine Messwerterfassung mit dem PC.

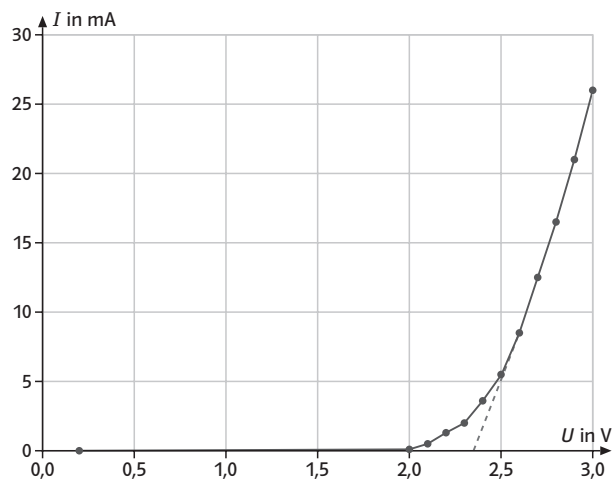
Elektrolyse von Salzsäure ($c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$) an blanken Platinelektroden: $U_Z \approx 1,4 \text{ V}$

U in V	I in mA
0,2	0
1,0	0,1
1,2	1
1,4	7
1,6	21
1,8	40
2,0	58
2,2	77



Elektrolyse an Graphitelektroden: $U_Z \approx 2,35 \text{ V}$

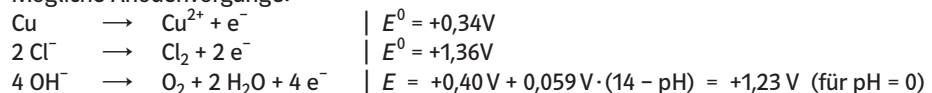
U in V	I in mA
0,2	0
2,0	0,1
2,1	0,5
2,2	1,3
2,3	2,0
2,4	3,6
2,5	5,5
2,6	8,5
2,7	12,5
2,8	16,5
2,9	21,0
3,0	26,0



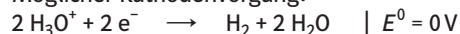
V3

- a) Elektrolyse von Zinkchlorid-Lösung an Graphitelektroden: Am Minuspol (Kathode) wird Zink abgeschieden („Zinkbäumchen“), am Pluspol (Anode) wird Chlor entwickelt. Chlor kann mit Kaliumiodid-Stärke-Papier nachgewiesen werden (Blaufärbung durch Bildung von Iod). Zu den möglichen Anoden- und Kathodenvorgängen: siehe B4 im Schülerbuch.
- b) Elektrolyse von Salzsäure ($c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$, d.h. $\text{pH} = 0$) an Kupferelektroden: Die Kupferanode (Pluspol) „löst sich auf“ (Blaufärbung der Lösung), während an der Kupferkathode (Minuspol) Wasserstoff abgeschieden wird (Gasentwicklung).

Mögliche Anodenvorgänge:



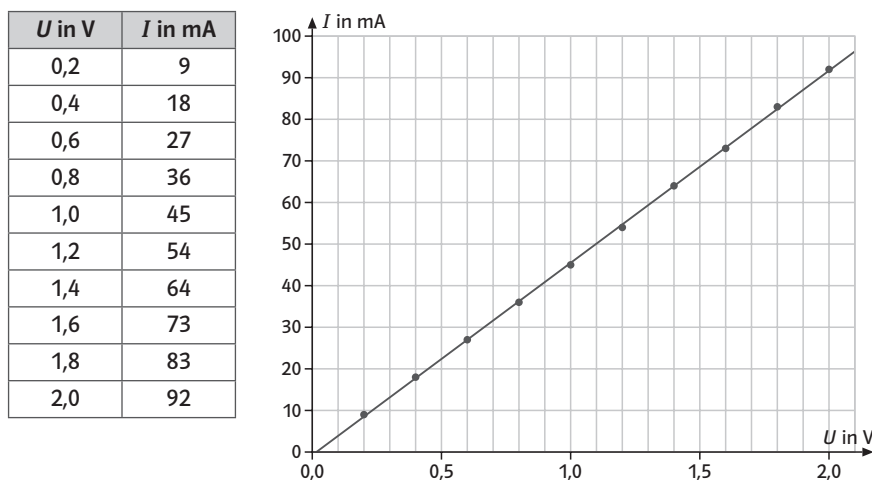
Möglicher Kathodenvorgang:



Da der Gesamtvorgang abläuft, der die kleinste Zersetzungsspannung erfordert ($U_Z = \Delta E = 0,34 \text{ V} - (-0 \text{ V}) = 0,34 \text{ V}$), wird an der Kathode Wasserstoff abgeschieden und die Kupferanode „löst sich auf“.

Hinweis: Durch die Entladung von Oxonium-Ionen (aus dem Autoprotolysegleichgewicht des Wassers) wird im Kathodenraum $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_3\text{O}^+)$, d.h., die Lösung im Kathodenraum wird alkalisch.

V4 Elektrolyse von Kupfersulfat-Lösung ($c(\text{CuSO}_4) = 1 \text{ mol/l}$) an Kupferelektroden: $U_Z \approx 0,02 \text{ V}$



Diskussion des Versuchsergebnisses: siehe A4

Zusatzinformationen

Überpotentiale in Abhängigkeit von der Stromdichte. Die Werte der folgenden Tabelle sind entnommen aus: A. Schmidt: Angewandte Elektrochemie. Verlag Chemie, Weinheim 1976

	Elektrodenmaterial	Überpotential E_0 in V			
		$j = 0,001 \text{ A/cm}^2$	$j = 0,01 \text{ A/cm}^2$	$j = 0,1 \text{ A/cm}^2$	$j = 1 \text{ A/cm}^2$
Wasserstoff (in Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$)	Platin, platinisiert	-0,01	-0,03	-0,05	-0,07
	Platin, blank	-0,12	-0,23	-0,35	-0,47
	Nickel	-0,33	-0,42	-0,51	-0,59
	Eisen	-0,40	-0,53	-0,64	-0,77
	Aluminium	-0,58	-0,71	-0,74	-0,78
	Kupfer	-0,60	-0,75	-0,82	-0,84
	Blei	-0,67	-1,09	-1,12	—
	Quecksilber	-1,04	-1,15	-1,21	-1,24
	Graphit	-0,47	-0,76	-0,99	-1,03
Sauerstoff (in Kalilauge, $c(\text{KOH}) = 1 \text{ mol/l}$)	Platin, platinisiert	+0,40	+0,53	+0,64	+0,77
	Platin, blank	+0,72	+0,85	+1,28	+1,49
	Kupfer	—	+0,56	+0,66	—
	Nickel	—	+0,50	+0,73	—
	Blei	+0,89	+1,01	+1,12	+1,28
	Graphit	+0,53	+0,90	+1,09	+1,24
Chlor (in gesättigter NaCl-Lösung)	Platin, platinisiert	+0,006	+0,016	+0,026	+0,08
	Platin, blank	+0,008	+0,030	+0,054	+0,24
	Graphit	+0,1	—	+0,25	+0,50

Platinierter Platinelektroden. Unter Platinierung versteht man das Abscheiden von Platin in fein verteilter Form auf einer Metalloberfläche, z.B. durch Elektrolyse einer wässrigen Hexachloroplatin(IV)-säure-Lösung. Das fein verteilte Platin kann die Oberfläche um den Faktor 1000 vergrößern. Die Herstellung platinierter Platinelektroden ist aufwändig und ihre Verwendung meist nicht erforderlich. Bei den Versuchen werden daher in der Regel blanke Platinelektroden angegeben.

Herstellung platinierter Platinelektroden. Zur Herstellung der Platinierungslösung löst man 3 g Hydrogenhexachloridoplatinat(IV)-Hexahydrat (Hexachloridoplatin(IV)-säure, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) in 100 ml Wasser.

Zwei Platinelektroden werden entfettet (z. B. mit Benzin) durch Eintauchen in heißes Königswasser (3 Volumenteile konz. Salzsäure und 1 Volumenteil konz. Salpetersäure) gereinigt (Abzug! Schutzbrille! Schutzhandschuhe!). Dabei wird auch eine eventuell vorhandene alte Platinierung abgelöst. Anschließend werden die Elektroden gründlich mit dest. Wasser abgespült.

Die zu platinierende Platinelektrode wird an den Minuspol einer Gleichspannungsquelle angeschlossen. Eine zweite Platinelektrode wird mit dem Pluspol verbunden. In einem Elektrolysiergefäß mit der Platinierungslösung wird 5 Minuten lang elektrolysiert. Die Spannung wird dabei so weit erhöht, bis sich die zu platinierende Elektrode zu schwärzen beginnt und eine leichte Gasentwicklung zu erkennen ist. Die Elektrolyse wird beendet, wenn die Platinierung tiefschwarz aussieht. Durch Umpolen kann die zweite Platinelektrode in gleicher Weise platinieren werden. Die Elektroden werden dann mit destilliertem Wasser abgespült.

Zur Nachbehandlung werden die Platinelektroden analog zur vorherigen Anordnung jeweils 5 Minuten in Schwefelsäure ($w = 2\%$) elektrolysiert. (Die Spannung wird so eingestellt, dass eine kräftige Gasentwicklung zu beobachten ist.) Dabei werden Reste der Platinierungslösung reduziert. Danach werden die Platinelektroden mit dest. Wasser gründlich abgespült und in dest. Wasser aufbewahrt; sie dürfen nicht austrocknen.

Metallgewinnung durch Elektrolyse. Die Elektrolyse hat große Bedeutung für die Metallgewinnung. Einige Beispiele:

- Natrium gewinnt man durch Schmelzflusselektrolyse von Natriumchlorid (Rohstoff: Steinsalz). Zur Herabsetzung der Schmelztemperatur verwendet man ein eutektisches Gemisch von Natriumchlorid und Calciumchlorid ($\vartheta_{\text{sm}} = 580^\circ\text{C}$). Die Schmelze wird an einer Graphitanode und einer Eisenkathode elektrolysiert. Dabei entsteht flüssiges Natrium, festes Calcium und gasförmiges Chlor.
- Zink gewinnt man durch Elektrolyse einer Zinksulfat-Lösung mit Bleianoden und Aluminiumkathoden (s. Kap. 9.16). Die Zinksulfat-Lösung stellt man her, indem man Zinksulfid (Zinkblende; Rohstoff: Zinksulfid-Erze) an der Luft röstet und das entstandene Zinkoxid in verd. Schwefelsäure löst. (Es gibt allerdings auch das sog. trockene Verfahren, bei dem das Zinkoxid mit Kohlenstoff reduziert wird.)
- Aluminium gewinnt man durch Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid (Rohstoff: Bauxit), das in geschmolzenem Kryolith (Na_3AlF_6) gelöst ist (s. Kap. 9.17). Sowohl die Kathode als auch die Anode bestehen aus Graphit. Die Anodenblöcke reagieren während der Elektrolyse mit dem entstehenden Sauerstoff zu Kohlenstoffmonooxid.
- Kupfer wird zwar nicht durch Elektrolyse gewonnen, aber das Rohkupfer wird durch elektrolytische Raffination gereinigt. Man elektrolysiert ein Gemisch aus Kupfersulfat-Lösung und Schwefelsäure mit einer Anode aus Rohkupfer und einer Kathode aus Reinkupfer. Die unedleren Metalle werden an der Anode oxidiert, aber an der Kathode nicht abgeschieden. Die edleren Metalle werden an der Anode nicht oxidiert und sinken als sog. Anodenschlamm ab. An der Kathode wird praktisch nur Kupfer abgeschieden; dieses sog. Elektrolytkupfer hat einen Kupfergehalt von 99,99 %. Aus dem Anodenschlamm werden danach Edelmetalle gewonnen.

9.15 Die Alkalichlorid-Elektrolyse (S. 337)

Zu den Aufgaben

A1

Verwendungen von Chlor

z. B. Bleichmittel, Grundchemikalie in der Chemischen Industrie zu Herstellung von Zwischenprodukten und bei der Herstellung von Polvinylchlorid (PVC), Polyurethan (PU) und Polycarbonat (PC), Desinfektionsmittel für das Trinkwasser, Desinfektionsmittel für Badewasser in Schwimmbädern

Forderung des Verzichts auf PVC

Oft werden Kunststoffe nach ihrer Verwendung verbrannt. Bei der Verbrennung von PVC entstehen ätzender Chlorwasserstoff und je Reaktionsbedingungen auch giftiges Phosgen. Reines PVC ist als Kunststoff sehr hart und spröde. Um die Eigenschaften des Kunststoffs PVC an die Verwendung anzupassen, werden sogenannte Weichmacher dem PVC zugemischt. Oft werden dazu Phthalate verwendet, die über Speichel, Hautkontakt oder die Atemwege in unseren Körper gelangen können. Viele dieser Phthalate sind leber- und nierenschädigend und stehen im Verdacht, krebserzeugend zu wirken.

Zusatzinformation

Im Ersten Weltkrieg verwendete man Chlor und Chlor-Verbindungen als chemische Kampfstoffe. Nach dem Ersten Weltkrieg war Natronlauge stärker gefragt als zuvor. Was sollte nun mit dem überschüssigen Chlor passieren? Man suchte nach Verwendungsmöglichkeiten für Chlor und Chlor-Verbindungen. Zunächst wurde die Methanchlorierung entwickelt, wodurch Tetrachlormethan hergestellt werden konnte, welches als Feuerlöschmittel und Lösungsmittel Anwendung fand. Zudem konnte auch der Kunststoff PVC produziert werden.

A2

Methode	Vorteile	Nachteile
Amalgamverfahren	<ul style="list-style-type: none">– hohe Qualität der Natronlauge (in hoher Konzentration ($w = 50\%$))– (hohe Qualität des produzierten Chlors und Wasserstoffs)– (einfache Soleaufbereitung)	<ul style="list-style-type: none">– sehr hoher Stromverbrauch, da das Natriumamalgam im Amalgamzer-setzer in einem weiteren Schritt mit Wasser zu Natronlauge und Wasserstoff umgesetzt werden muss– Quecksilberemissionen in die Umwelt möglich
Diaphragmaverfahren	<ul style="list-style-type: none">– (geringe Anforderungen an die Qualität der Reinsole)	<ul style="list-style-type: none">– (hoher Stromverbrauch)– durch Natriumchlorid verunreinigte Natronlauge– (weitere Energie nötig, wenn die Natronlauge auf das handelsübliche Niveau ($w = 50\%$) konzentriert wird)– Gesundheitsproblematik, wenn Diaphragma aus Asbest besteht
Membranverfahren	<ul style="list-style-type: none">– hohe Qualität der Natronlauge (35%)– geringster Gesamtenergieverbrauch– kein Einsatz von Quecksilber oder Asbest nötig	<ul style="list-style-type: none">– (hohe Anforderungen an die Reinheit der eingesetzten Reinsole)– (relativ geringe Qualität des produzierten Chlors)

Hinweis: Die in Klammer aufgeführten Aspekte können nicht dem Text im Buch entnommen werden.

9.16 Gewinnung von Zink (S. 338)

Zusatzinformation

Da die Gewinnung von Zink hier im Zusammenhang mit der Elektrolyse behandelt wird, ist im Schülerbuch das „nasse Verfahren“ beschrieben.

Auch das „trockene Verfahren“ zur Gewinnung von Zink ist wirtschaftlich bedeutend: Zinkoxid wird zusammen mit gemahlener Kohle in einem Gebläseschachtofen erhitzt. Das eigentliche Reduktionsmittel ist dabei Kohlenstoffmonooxid (wie im Hochofen). Das metallische Zink entweicht als Dampf. Es wird durch Einsprühen von Blei kondensiert und dann durch fraktionierende Destillation gereinigt.

9.17 Exkurs: Gewinnung von Aluminium (S. 339)

Zur Aufgabe

A1 geg.: $m(\text{Aluminiumoxid}) = 1889 \text{ g}$
 $M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,96 \text{ g/mol}$ (aus Tabellen)
 $M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g/mol}$ (aus Tabellen)
 $M(\text{C}) = 12,01 \text{ g/mol}$ (aus Tabellen)

a) ges.: $m(\text{Aluminium})$

Aus der Verhältnisformel Al_2O_3 folgt: $n(\text{Al}) = 2 \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3)$

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Aluminiumoxid})}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{1889 \text{ g}}{101,96 \text{ g/mol}} = 18,53 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n(\text{Al}) = 2 \cdot 18,53 \text{ mol} = 37,06 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m(\text{Aluminium}) = n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}) = 37,06 \text{ mol} \cdot 26,98 \text{ g/mol} \approx 1000 \text{ g} = 1,000 \text{ kg}$$

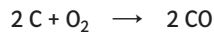
b) ges.: $m(\text{Graphit})$

Jedes C-Atom reagiert mit einem O^{2-} -Ion zu einem CO-Molekül. Die Stoffmenge $n(\text{C})$ ist also gleich der Stoffmenge $n(\text{O}^{2-})$.

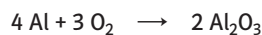
$$\begin{aligned}\text{Aus (a) und der Verhältnisformel Al}_2\text{O}_3 \text{ folgt: } n(\text{C}) &= n(\text{O}^{2-}) = 3 \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3) \\ &= 3 \cdot 18,53 \text{ mol} = 55,59 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow m(\text{Graphit}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 55,59 \text{ mol} \cdot 12,01 \text{ g/mol} = 668 \text{ g}$$

Alternativer Lösungsweg:



$$\frac{n(\text{C})}{n(\text{O}_2)} = \frac{2}{1} \Leftrightarrow n(\text{C}) = 2 \cdot n(\text{O}_2) \quad (1)$$



$$\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{3}{2} \Leftrightarrow n(\text{O}_2) = \frac{3}{2} \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3) \quad (2)$$

Zusammenführen von (1) und (2):

$$n(\text{C}) = 2 \cdot \frac{3}{2} \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3 \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$n(\text{C}) = 3 \cdot 18,53 \text{ mol} = 55,59 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m(\text{Graphit}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 55,59 \text{ mol} \cdot 12,01 \text{ g/mol} = 668 \text{ g}$$

c) geg.: Molare Zersetzungsenergie von Al_2O_3 : $E_{\text{zers,m}} = 1676 \text{ kJ/mol}$

ges.: Zersetzungsenergie E_{zers} von 1889 g bzw. 18,35 mol Al_2O_3 in kWh

$$E_{\text{zers}} = E_{\text{zers,m}} \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1676 \text{ kJ/mol} \cdot 18,53 \text{ mol} \cdot \frac{1 \text{ kWh}}{3600 \text{ kJ}} = 8,63 \text{ kWh}$$

Nach dem Ergebnis von (a) ist dies die mindestens benötigte Energiemenge zur Erzeugung von 1 kg Aluminium. Vergleich mit dem tatsächlichen Energieaufwand:

$$\frac{8,63 \text{ kWh}}{13 \text{ kWh}} = 0,66 = 66\%$$

Hinweis: Der Energieaufwand von 13 kWh für 1 kg Aluminium berücksichtigt nur die elektrische Energie für den Elektrolyseprozess. Dazu kommt der Energieaufwand für Gewinnung, Transport und Aufbereitung des Bauxits und für die Herstellung der Graphitanoden.

Dem Elektrolyseprozess wird zusätzlich „versteckte Energie“ in Form von Graphit zugeführt, das in einer exothermen Reaktion zu Kohlenstoffmonooxid oxidiert wird:



Zur Produktion von 1 kg Aluminium werden 55,59 mol C zu CO oxidiert. Dabei wird dem Elektrolyseprozess die folgende Energie zugeführt:

$$-\Delta_r H = 111 \text{ kJ/mol} \cdot 55,59 \text{ mol} \cdot \frac{1 \text{ kWh}}{3600 \text{ kJ}} = 1,71 \text{ kWh}$$

9.18 Exkurs: Quantitative Betrachtung der Elektrolyse (S. 340/341)

Zu den Aufgaben

A1

geg.: $m(\text{Silber}) = 1,118 \text{ mg} = 0,001118 \text{ g}$; $t = 1 \text{ s}$

aus Tabellen: $M(\text{Ag}) = 107,8682 \text{ g/mol}$; $z = 1$; $F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$

ges.: I

Faraday-Gesetz: $n = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \Leftrightarrow I = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot t}$

$$I = \frac{0,001118 \text{ g} \cdot 1 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{107,8682 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 \text{ s}} = 1,000 \text{ A}$$

A2

geg.: $m(\text{Kupfer}) = 1 \text{ g}$; $I = 0,1 \text{ A}$

aus Tabellen: $M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g/mol}$; $z = 2$; $F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$

ges.: t

Faraday-Gesetz: $n = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \Leftrightarrow t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I}$

$$t = \frac{1 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ A}} \approx 3 \cdot 10^4 \text{ s} \approx 8 \text{ h}$$

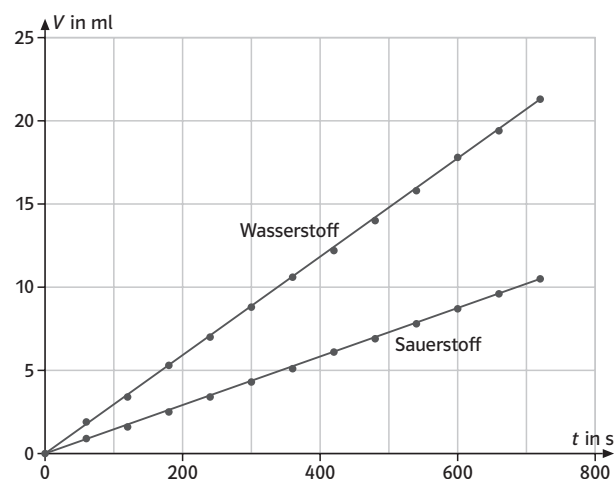
Zu den Versuchen

V1 Quantitative Elektrolyse von Schwefelsäure an blanken Platinelektroden

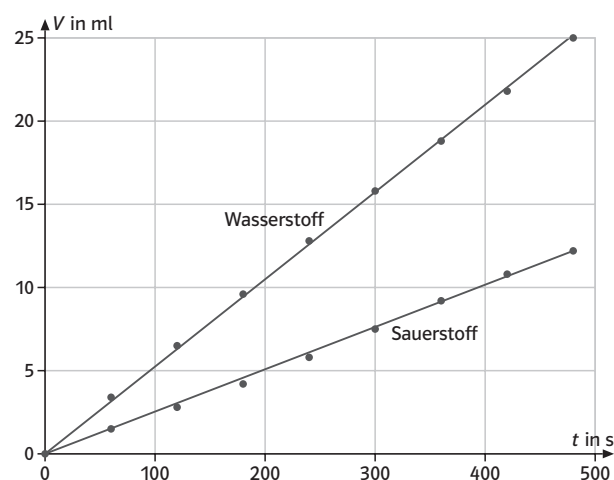
($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$; $\vartheta \approx 21^\circ \text{C}$)

a), b) Messwerte und V-t-Diagramme:

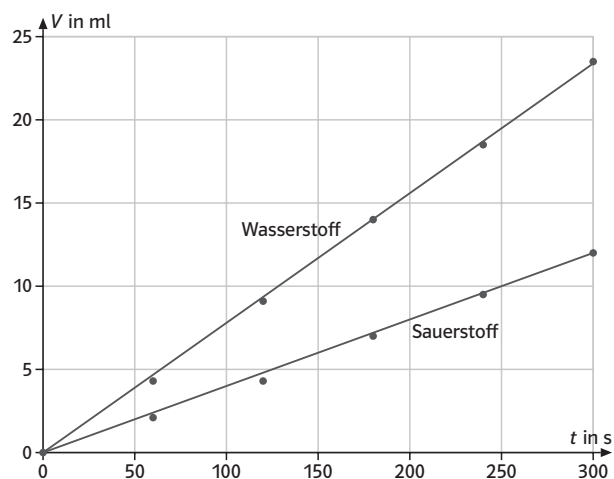
Stromstärke $I = 0,2 \text{ A}$		
t in s	V(Wasserstoff) in ml	V(Sauerstoff) in ml
0	0	0
60	1,9	0,9
120	3,4	1,6
180	5,3	2,5
240	7,0	3,4
300	8,8	4,3
360	10,6	5,1
420	12,2	6,1
480	14,0	6,9
540	15,8	7,8
600	17,8	8,7
660	19,4	9,6
720	21,3	10,5



Stromstärke $I = 0,4 \text{ A}$		
t in s	V(Wasserstoff) in ml	V(Sauerstoff) in ml
0	0	0
60	3,4	1,5
120	6,5	2,8
180	9,6	4,2
240	12,8	5,8
300	15,8	7,5
360	18,8	9,2
420	21,8	10,8
480	25,0	12,2

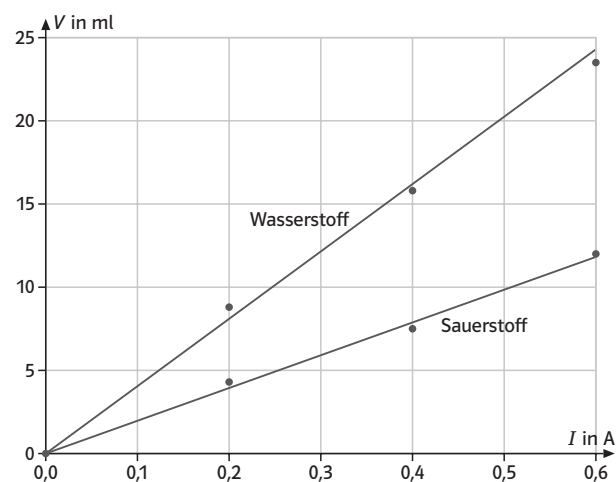


Stromstärke $I = 0,6\text{ A}$		
t in s	$V(\text{Wasserstoff})$ in ml	$V(\text{Sauerstoff})$ in ml
0	0	0
60	4,3	2,1
120	9,1	4,3
180	14,0	7,0
240	18,5	9,5
300	23,5	12,0



Ausgewählte Messwerte und V - I -Diagramm:

Beispiel: Zeit $t = 300\text{ s}$		
t in s	$V(\text{Wasserstoff})$ in ml	$V(\text{Sauerstoff})$ in ml
0	0	0
0,2	8,8	4,3
0,4	15,8	7,5
0,6	23,5	12,0



c) Berechnung der Stoffmengen nach der Zeit $t = 300\text{ s}$ mit $n = V/V_m \approx V/(24\text{ l})$:

I in A	$V(\text{Wasserstoff})$ in ml	$n(\text{H}_2)$ in mmol	$V(\text{Sauerstoff})$ in ml	$n(\text{O}_2)$ in mmol
0,2	8,8	0,37	4,3	0,18
0,4	15,8	0,66	7,5	0,31
0,6	23,5	0,98	12,0	0,50

Hinweis zur weiteren Auswertung:

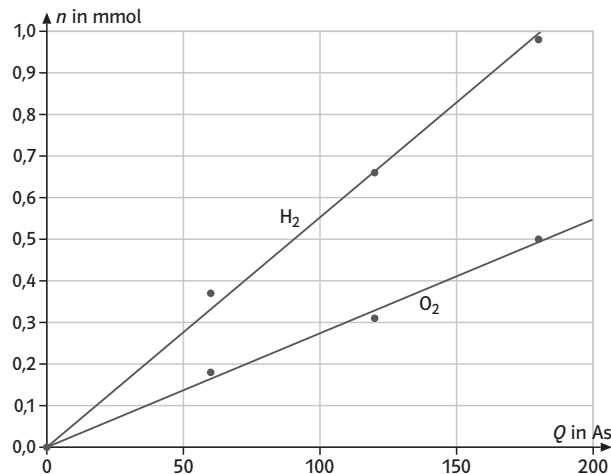
Man kann mit diesen Messwerten die Faraday-Gesetze überprüfen:

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad \text{und} \quad \frac{n_1}{n_2} = \frac{z_1}{z_2}$$

I in A	$Q = I \cdot t$ in As	$n(\text{H}_2)$ in mmol ($z = 2$)		$n(\text{O}_2)$ in mmol ($z = 4$)		$n(\text{H}_2)/n(\text{O}_2)$	$z(\text{H}_2)/z(\text{O}_2)$
		gemessen	berechnet	gemessen	berechnet		
0	0	0	0	0	0	—	2
0,2	60	0,37	0,31	0,18	0,16	2,3	2
0,4	120	0,66	0,62	0,31	0,31	2,1	2
0,6	180	0,98	1,20	0,50	0,62	2,0	2

Innerhalb der Messgenauigkeit werden die Faraday-Gesetze also bestätigt.

Ein entsprechendes n - Q -Diagramm zeigt die Proportionalität zwischen der Stoffmenge des abgeschiedenen Stoffes und der an den Elektroden übertragenen Ladung auch grafisch:



Die Proportionalität zwischen der Stoffmenge und der Elektrolysezeit folgt analog aus den V - t -Diagrammen.

V2 Die Messwerte stimmen i.d.R. gut mit den theoretischen Werten überein.

Berechnung nach dem 1. Faraday-Gesetz: $n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$

Bei der Elektrolysedauer $t = 1200 \text{ s}$ mit der Stromstärke $I = 0,40 \text{ A}$ ergeben sich z.B. theoretisch:

$$n(\text{Cu}) = \frac{0,40 \text{ A} \cdot 1200 \text{ s}}{2 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0025 \text{ mol} \quad \text{und} \quad m(\text{Kupfer}) = 63,546 \text{ g/mol} \cdot 0,0025 \text{ mol} = 0,16 \text{ g}$$

$$n(\text{Ag}) = \frac{0,40 \text{ A} \cdot 1200 \text{ s}}{1 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0050 \text{ mol} \quad \text{und} \quad m(\text{Silber}) = 107,8682 \text{ g/mol} \cdot 0,0050 \text{ mol} = 0,54 \text{ g}$$

Da $z(\text{Cu}) = 2$ und $z(\text{Ag}) = 1$ ist, wird durch die gleiche Ladung $Q = I \cdot t$ im Vergleich zum Silber nur die halbe Stoffmenge Kupfer abgeschieden.

Aus den experimentell gefundenen Massen der abgeschiedenen Metalle lässt sich umgekehrt die Faraday-Konstante („molare Ladung“) berechnen:

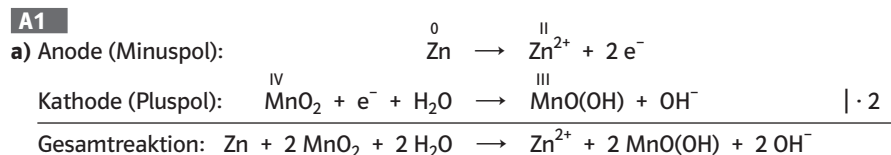
$$n = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad \Leftrightarrow \quad F = \frac{M \cdot I \cdot t}{m \cdot z}$$

Literatur

P. Gietz, P. Nelle: Die Integration des Faraday-Gesetzes in die Elektrochemie – Stationen einer Unterrichtsreihe. Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 62 (Heft 7, Oktober 2013), 30

9.19 Batterien (S. 342/343)

Zu den Aufgaben



Hinweis: U.a. um die prinzipielle Ähnlichkeit mit der Alkali-Mangan-Batterie zu betonen, ist die Kathodenreaktion im Schülerbuch mit OH^- -Ionen formuliert. Man kann diese auch mit H_3O^+ -Ionen formulieren: $\text{MnO}_2 + \text{e}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{MnO(OH)} + \text{H}_2\text{O}$

b) Beim Entladen einer Zink-Kohle-Batterie wird das Zink des Zinkbechers oxidiert. Dadurch kann es zu undichten Stellen kommen.

- c) Grundsätzlich läuft in beiden Batterien die gleiche Reaktion ab. Weitere Gemeinsamkeiten sind, dass beide Batterien die gleiche Nennspannung haben, ein Stab als Ableiter fungiert, ein Separator Kathode und Anode trennt und die Kathode jeweils aus einem Gemisch besteht, das Braunstein enthält.

Unterschiede sind u.a. bezüglich der Konstruktion auszumachen: Bei der Zink-Kohle Batterie wird der Zinkbecher oxidiert und stellt den Minuspol dar. Bei der Alkali-Mangan-Batterie liegt ein Zinkgel vor. Der Stahlbecher stellt den Pluspol dar und wird nicht oxidiert. Der Ableiter ist bei der Alkali-Mangan-Batterie ein Stahlnagel; der Elektrolyt ist Kalilauge. Bei der Zink-Kohle-Batterie ist ein Graphitstab der Ableiter und eine komplexe Zink-Verbindung der Elektrolyt. Zusammenfassung der Unterschiede in einer Tabelle: s. Lehrerband Kap. 9.20, V2

A2

- a) In der Zink-Luft-Zelle werden Zink-Atome zu Zink-Ionen oxidiert. Die Elektronen werden von den Atomen des Luftsauerstoffs aufgenommen, d.h. die Atome werden reduziert.

- b) Die Klebefolie darf erst kurz vor Gebrauch entfernt werden, da die Reaktion sonst schon vor Benutzung ablaufen würde.

A3 Bei der Berstmembran handelt es sich um ein Sicherheitselement, das für einen kontrollierten Gasaustritt sorgen soll, falls sich in der Batterie ein Überdruck bildet. Zu einem Überdruck durch Gasbildung kann es z.B. kommen, wenn die Batterie falsch „geladen“ wird.

Hinweis: Alkali-Mangan-Batterien können mithilfe von speziellen Ladegeräten regeneriert werden. Die Gefahr der Gasbildung entsteht bei Regeneration mit nicht geeigneten Geräten.

Zusatzinformationen

Vorsichtsmaßnahmen im Umgang mit Batterien und Akkumulatoren:

- Nur für den bestimmungsgemäßen Gebrauch verwenden
- Nie verschiedene Zellentypen gemeinsam verwenden
- Nie kurzschließen
- Vor Überhitzung und offenem Feuer schützen
- Nie direkt auf Zellen löten
- Nur mit für den jeweiligen Typ vorgesehenen Ladegeräten aufladen
- Bestimmungen zur Rücknahme und Entsorgung beachten

Akkumulatoren gewinnen gegenüber nicht wieder aufladbaren Batterien immer größere Bedeutung, vor allem Lithium-Ionen-Akkumulatoren (z. B. in Smartphones und Kameras), Lithium-Polymer-Akkumulatoren (z. B. als „Lipo“ in Flugmodellen) und Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren (z. B. als „Racing-Pack“ in Modellfahrzeugen).

Batterien, die von der IEC (International Electrotechnical Commission) genormt wurden, haben eindeutige, international gültige Bezeichnungen. Bezeichnungen nach der ANSI-Norm (American National Standards Institute) sind zwar nicht mehr gültig, werden aber oft noch verwendet:

Gebräuchlicher Name	IEC-Bezeichnung		Alte ANSI-Bezeichnung
	Zink/Kohle	Alkaline	
1,5-V-Microzelle (Penlite klein)	R03	LR03	AAA
1,5-V-Mignonzelle (Penlite)	R6	LR6	AA
1,5-V-Babyzelle	R14	LR14	C
1,5-V-Monozelle	R20	LR20	D
9-V-Block	6F22	6LR61	91604D
4,5-V-Flachbatterie	3R12	3LR12	—

Umfangreiches Informationsmaterial sowie ein Batterie-Lexikon und die Kontaktadressen der verschiedenen Varta-Unternehmen findet man im Internet unter www.varta.de.

Literatur und Internet (Stand November 2019)

- M. Klaus, M. Hasselmann, I. Rubner, B. Mößner, M. Oetken: Metall-Luft-Batterien mit einer neuartigen Kohleelektrode – Moderne elektrochemische Speichersysteme im Schulexperiment. *Chemie konkret* 21 (2/2014), 63
- R. Peper-Bienzeisler, L. Bröll, Ch. Pöhls, W. Jansen: Untersuchungen zur Zitronenbatterie. *Chemie konkret* 20 (3/2013), 111
- C. Hagen-Schittkowski, A. Vorweg, A. Habekost, C. Maulbetsch: Zur Elektrochemie der Zitronenbatterie. *Chemie konkret* 22 (2/2015), 69
- <http://www.alphonse.ch> (Zinnikers Batterie und Akku Seiten)

9.20 Praktikum: Primärzellen (S. 344)

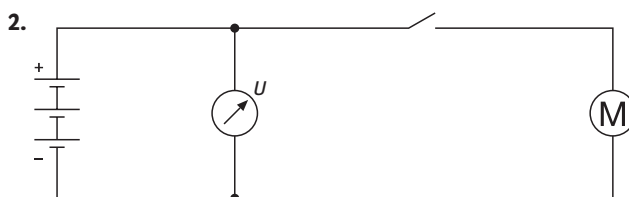
Zu den Versuchen

V1 Volta-Elemente

- Am Zinkblech ist eine geringe Wasserstoffentwicklung zu beobachten.
- Die Spannung eines einzelnen Volta-Elements beträgt etwa 1 V.
- Ein Kleinelektromotor kann mit einem einzelnen Volta-Element betrieben werden. Bei Belastung durch den Elektromotor sinkt die Spannung.
- Die Einzelspannungen addieren sich zur Gesamtspannung, also ca. 2 V bzw. 3 V.

Aufgabenlösungen

- Teilgleichungen: Anode (Minuspol): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
Kathode (Pluspol): $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



- Gesamtspannung: Schaltet man galvanische Zellen in Reihe, addieren sich die Einzelspannungen zur Gesamtspannung: $U_{\text{ges}} = U_1 + U_2 + U_3 + \dots$

Hinweise zur Durchführung:

Das Volta-Element kann auch mit Schwefelsäure oder Kochsalzlösung (jeweils $w \approx 10\%$) betrieben werden. Gemessen wird eine Spannung von 0,8 bis 1 V.

Der Elektromotor muss einen möglichst kleinen Anlaufstrom haben, geeignet ist z.B. der Conrad-Solarmotor Nr. 198080.

Obwohl am Kupferblech H_3O^+ -Ionen reduziert werden, ist dort keine Gasentwicklung erkennbar. Die entsprechende historische Versuchsanordnung von ALESSANDRO VOLTA wird auch als „Tassenkrone“ bezeichnet: Man schaltete bis zu 60 „Tassen“ in Reihe und ordnete diese kreisförmig an. (Achtung: Die Spannung einer solchen Anordnung ist lebensgefährlich!)

V2 Leclanché-Element

Ohne Elektromotor wird eine Spannung von 1,4 bis 1,5 V gemessen. Bei Belastung durch den Elektromotor sinkt die Spannung. Wird der Elektromotor entfernt, steigt die Spannung rasch wieder bis fast auf den ursprünglichen Wert.

Aufgabenlösungen

- Anode (Minuspol): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
Kathode (Pluspol): $\text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$
Hinweis: siehe Hinweis zu Kap. 9.19, A3

- Aktivkohle besteht zum Großteil aus Graphit und dient als elektrischer Leiter.

- Unterschiede zwischen der Zink-Kohle- und Alkali-Mangan-Batterie:

	Zink-Kohle-Batterie	Alkali-Mangan-Batterie
Anode (Minuspol)	Zinkbecher (außen)	Zinkgel mit großer Oberfläche (innen), Stahlnagel als Ableitelektrode
Kathode (Pluspol)	Braunstein-Graphit-Zinkchlorid-Ammoniumchlorid-Gel, Kohlestab als Ableitelektrode	Braunstein-Graphit-Kalilauge-Gemisch, Stahlbecher als Ableitelektrode
Elektrolyt	Zinkchlorid und Ammoniumchlorid	Kalilauge
Batteriebecher	aus Zink (identisch mit der Anode bzw. dem Minuspol)	aus Stahl (verbunden mit der Kathode bzw. dem Pluspol). Vorteil: Der Batteriebecher nimmt an den elektrochemischen Vorgängen nicht teil, dies erhöht die Auslaufssicherheit.

Hinweis zur Durchführung:

Man kann das Leclanché-Element immer wieder verwenden, wenn man die Ammoniumchlorid-Lösung in einen Vorratsbehälter gießt und die Extraktionshülse mit dem Inhalt vom Zinkblech getrennt aufbewahrt.

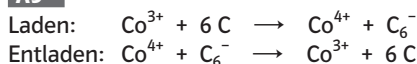
9.21 Akkumulatoren (S. 345 – 347)

Zu den Aufgaben

A1 $\Delta E^0 = E^0(\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2) - E^0(\text{Pb}/\text{PbSO}_4) = +1,69\text{ V} - (-0,36\text{ V}) = 2,05\text{ V}$

A2 Sowohl in einer galvanischen Zelle als auch bei der Elektrolyse läuft eine Redoxreaktion ab. Bei der galvanischen Zelle läuft die Redoxreaktion freiwillig ab. Im Bleiakкумулятор werden Blei-Atome zu Blei-(II)-Ionen oxidiert und Blei-(IV)-Ionen zu Blei-(II)-Ionen reduziert. Am Minuspol läuft die Oxidation ab (Anode). Am Pluspol läuft die Reduktion ab (Kathode). Die galvanische Zelle liefert eine Spannung von 2,05 V. Chemische Energie wird in elektrische Energie umgewandelt. Bei der Elektrolyse wird die Reaktion durch einen von außen angelegten Strom erzwungen. Die Reaktionen laufen in umgekehrter Richtung ab. Am Pluspol läuft die Oxidation ab (Anode). Am Minuspol läuft die Reduktion ab (Kathode). Bei der Elektrolyse wird elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt. Dies entspricht dem Laden des Bleiakкумуляtors.

A3

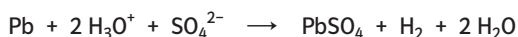


A4

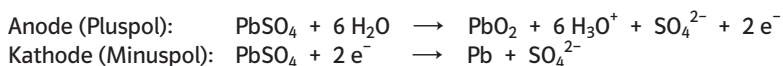
Bezeichnung	Spannung	Minuspol	Pluspol	Elektrolyt	Besondere Merkmale	Anwendungsbeispiele
Zink-Kohle-Batterie	1,5 V	Zn	MnO_2	ZnCl_2	preiswert, umweltverträglich	Taschenlampen, Spielzeug
Alkali-Mangan-Batterie				KOH	hohe Stromstärke bei Dauernutzung	tragbare Audiogeräte
Zink-Luft-Knopfzelle	1,4 V	Zn	O_2	KOH	hohe Belastbarkeit, umweltverträglich	Hörgeräte, Personennrufgeräte
Silberoxid-Zink-Knopfzelle	1,5 V	Zn	Ag_2O	KOH	konstante Spannung, langlebig	Uhren, Fotoapparate, Taschenrechner
Lithium-Mangan-Batterie	3,0 V	Li	MnO_2	org. Lösm. LiClO_4	sehr geringe Selbstentladung, sehr langlebig	Taschenrechner, Uhren, Fernbedienungen, Fotoapparate
Bleiakkumulator	2,0 V	Pb	PbO_2	H_2SO_4	hohe Belastbarkeit, selbstentladend, umweltbelastend	Starterbatterien, Antriebsbatterien, Solartechnik
Nickel-Metallhydrid-Akkumulator	1,2 V	Metall-H	$\text{NiO}(\text{OH})$	KOH	hohe Belastbarkeit, konstante Spannung, umweltverträglich	Camcorder, Handys, tragbare Computer, Elektroautos
Lithium-Ionen-Akkumulator	3,3–3,8 V	C	LiCoO_2 LiMn_2O_4	org. Lösm. Li-Salze	hohe Zellspannung	Camcorder, Smartphones, Tablets

Zum Versuch

V1 Bereits beim Eintauchen in die Schwefelsäure überziehen sich die Bleiplatten mit schwer löslichem Bleisulfat (PbSO_4). Das Blei wird von den Oxonium-Ionen oxidiert, bis eine geschlossene Schicht von Bleisulfat eine weitere Oxidation verhindert (Passivierung):



Bei der Elektrolyse entsteht an der Anode ein brauner Überzug von Blei(IV)-oxid (PbO_2), während an der Kathode eine Schicht von fein verteiltem Blei gebildet wird:



Die Reaktionen entsprechen denen beim Laden eines Bleiakкумуляtors. Durch die Elektrolyse wird also ein Bleiakкумулятор gebildet. Die Gasentwicklung (Wasserstoff, Sauerstoff) ist auf eine Ent-

ladung von Oxonium-Ionen (aus der Schwefelsäure) bzw. Hydroxid-Ionen (aus dem Autoprotolysegleichgewicht des Wassers) zurückzuführen. Diese Reaktionen laufen neben den oben angegebenen Reaktionen ab.

Man misst die Leerlaufspannung des Bleiakkumulators von ca. 2,1 V. Wird der gebildete Bleiakkumulator über den Elektromotor entladen, laufen die oben angegebenen Reaktionen in umgekehrter Richtung ab. Bei Stromfluss sinkt die Spannung des Akkumulators.

Hinweis: Das Löslichkeitsprodukt von Bleisulfat ist $K_L(\text{PbSO}_4) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$.

Schwefelsäure mit $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20\%$ hat eine Stoffmengenkonzentration von $c(\text{SO}_4^{2-}) \approx 2 \text{ mol/l}$.

Daraus ergibt sich die Blei-Ionen-Konzentration, die zur Ausfällung von Bleisulfat ausreicht, zu:

$$c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{K_L(\text{PbSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})} \approx \frac{2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2}{2 \text{ mol/l}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Diese geringe Konzentration an Pb^{2+} -Ionen in der Lösung wird nach dem Eintauchen der Bleiplatten schnell erreicht, sodass sich fast alles Bleisulfat als Feststoff auf den Bleiplatten bildet.

Hinweise zur Durchführung: Die Gleichspannung bei der Elektrolyse beträgt ca. 2,3 V. Auch ohne Strommessgerät ist an der Gasentwicklung erkennbar, dass Strom fließt. Das Spannungsmessgerät wird (auch nach der Elektrolyse) mit derselben Polung wie die Spannungsquelle angeschlossen. Man kann auch die Platten aus einer alten Autobatterie verwenden. Die braune PbO_2 -Platte wird mit dem Pluspol verbunden, die graue Pb-Platte mit dem Minuspol. Fließt auch bei höherer Spannung kein Strom, liegt dies meistens daran, dass die Krokodilklemmen keine leitende Verbindung zu den Bleirahmen der Platten haben. In diesem Fall schmirgelt man die Kontaktstellen blank.

Zusatzversuche

Von M. Hasselmann und M. Oetken wurden Versuche entwickelt, die mit einem Experimentierset durchgeführt werden können. Das Experimentierset (LITHIUM+) kann bei der Firma Hedinger bestellt werden. Literatur dazu: siehe unten (Hasselmann u. Oetken 2014).

Zusatzinformationen

Lithium-Ionen-Akkumulatoren spielen in der Technik eine immer wichtigere Rolle. Neben der Anwendung in mobilen elektronischen Geräten rückt immer mehr die Nutzung in Kraftfahrzeugen und als häuslicher Stromspeicher in den Fokus. Je nach Anwendung werden Lithium-Ionen-Akkumulatoren mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien ausgestattet. Im Schülerbuch werden die weit verbreiteten Lithium-Ionen-Akkumulatoren mit Metalloxidelektrode behandelt. Einen guten Überblick über die Lithium-Ionen-Technologie gibt der Artikel von Winter und Besenhard (1999, Teil II) und das Buch von Hamman und Vielstich, S. 509 ff. (siehe Literatur).

Durch die verstärkte Nutzung hat der Sicherheitsaspekt an Bedeutung gewonnen. Immer wieder werden Lithium-Ionen-Akkumulatoren wegen ihrer Brandgefahr in der Presse erwähnt. So mussten in der Boeing 787 die Akkumulatoren ausgetauscht werden, da Brandgefahr bestand.

Durch einen Kurzschluss kann sich ein Lithium-Ionen-Akkumulator so stark erhitzen, dass der organische Elektrolyt zu brennen beginnt. Ursache des Kurzschlusses kann eine mechanische Belastung, Überladung und Überentladung sein. Daher muss der Lade- und Entladevorgang elektronisch überwacht werden. Beim Überladen und Laden bei tiefen Temperaturen können sich an der Graphit-Anode Lithiumdendriten bilden, die den Separator des Akkumulators durchdringen und so einen Kurzschluss auslösen können.

Den Gefahren, die von den Akkumulatoren ausgehen, wird mit immer neuen Entwicklungen begegnet; dies wird z. B. im Artikel von H. Wu et al (2014) beschrieben (siehe Literatur).

Literatur

M. Hasselmann, M. Oetken: Versuche zu Lithium-Ionen-Akkus. Chemie in unserer Zeit, 48 (2014), 102–113 (DOI: 10.1002/ciuz.201400619)

M. Hasselmann, C. Wagner, M. Oetken: Lithiummetall-Akkumulatoren als elektrochemische Energiespeicher und die faszinierende Chemie eines ausgewählten Alkalimetalls. Chemie konkret 21 (4/2014), 163

M. Hasselmann, J. Friedrich, M. Klaus, C. Wagner, B. Mößner, D. Quarthal, M. Oetken: Chemie und Energie – Elektronische Speichersysteme für die Zukunft: Modelle zum Themenfeld Lithium-Ionen-Akkumulatoren – Teil 4: Vom Modell zur Reaktionsgleichung. Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 63 (Heft 7, Oktober 2014), 42

M. Klaus, M. Hasselmann, I. Rubner, B. Mößner, M. Oetken: Metall-Luft-Batterien mit einer neuartigen Kohlelektrode – Moderne elektrochemische Speichersysteme im Schulexperiment. Chemie konkret 21 (2/2014), 63

R. Peper-Bienzeisler, L. Bröll, Ch. Pöhls, W. Jansen: Untersuchungen zur Zitronenbatterie. Chemie konkret 20 (3/2013), 111

H. Wu, D. Zhuo, D. Kong, and Y. Cui: Improving battery safety by early detection of internal shorting with a bifunctional separator. Nature Communications 5 (2014), Artikel Nr. 5193 (DOI: 10.1038/NCOMMS6193)

M. Winter, J. O. Besenhard: Wiederaufladbare Batterien – Teil I: Akkumulatoren mit wässriger Elektrolytlösung. *Chemie in unserer Zeit* 33 (1999), 252 – 266 (DOI: 10.1002/ciuz.19990330503)
M. Winter, J. O. Besenhard: Wiederaufladbare Batterien – Teil II: Akkumulatoren mit nichtwässriger Elektrolytlösung. *Chemie in unserer Zeit* 33 (1999), 320
C. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*. 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Wiley-VCH, Weinheim 2005, 509 ff.

9.22 Brennstoffzellen (S. 348/349)

Zu den Aufgaben

A1 Gemeinsam haben alle drei Systeme, dass Sie chemische in elektrische Energie umwandeln. In allen Systemen laufen Redoxreaktionen ab. Es handelt sich also um galvanische Zellen. Batterien und Akkumulatoren sind Energiespeicher. Der wesentliche Unterschied ist, dass Batterien (Primärzellen) i. d. R. nicht wiederaufladbar sind, während Akkumulatoren (Sekundärzellen) wiederaufladbar sind. Bei Brennstoffzellen werden die Reaktionspartner kontinuierlich zugeführt, sodass ein Aufladen nicht erforderlich ist. Brennstoffzellen sind keine Energiespeicher, sondern Energiewandler.

A2 Zunächst wird berechnet, welche elektrische Arbeit die Brennstoffzelle geliefert hat:

$$W_{\text{el}} = U \cdot I \cdot t = 0,803 \text{ V} \cdot 0,230 \text{ A} \cdot 600 \text{ s} \approx 111 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} = 111 \text{ J}$$

Demgegenüber steht die Reaktionswärme, die beim Verbrennen der Wasserstoffportion frei würde. Um diese berechnen zu können, wird zunächst die Stoffmenge des verbrauchten Wasserstoffs berechnet:

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m} = \frac{0,018 \text{ l}}{24 \text{ l/mol}} = 0,00075 \text{ mol}$$

Aus der Stoffmenge kann die Reaktionswärme beim Verbrennen der Wasserstoffportion berechnet werden:

$$Q_r = 286 \cdot 10^3 \text{ J/mol} \cdot 0,00075 \text{ mol} \approx 215 \text{ J}$$

Durch Division der elektrischen Arbeit und der Reaktionswärme ergibt sich der energetische Wirkungsgrad:

$$\eta_{\text{Energie}} = \frac{W_{\text{el}}}{Q_r} = \frac{111 \text{ J}}{215 \text{ J}} \approx 0,52 = 52\%$$

A3 Verfahren zur Wasserstoffgewinnung:

- Am bekanntesten ist die Elektrolyse von Wasser.
- Größere Mengen Wasserstoff fallen auch in der chemischen Industrie an, beispielsweise bei der Dampfreformierung von Erdgas.
- Ein neues Verfahren ist das Kvaerner-Verfahren. Dabei werden im Plasmabogen Kohlenwasserstoffe zu Kohle und Wasserstoff zersetzt. Dieses Verfahren ist sehr energieaufwändig.
- Große Hoffnung wird in die fotobiologische Synthese von Wasserstoff durch Grünalgen gesetzt. Dabei erzeugen Algen bei Sonneneinstrahlung Wasserstoff.

Zum Versuch

V1 Die Leerlaufspannung der Knallgaszelle beträgt ca. 1 V. Bei Belastung mit einem Elektromotor sinkt die Spannung. Die am Minuspol entnommene Lösung ist sauer, die am Pluspol entnommene Lösung ist alkalisch.

Hinweise zur Durchführung:

- Der Elektromotor muss einen möglichst kleinen Anlaufstrom haben, geeignet ist z. B. der Conrad-Solarmotor Nr. 198080.
- Vor dem Palladinieren entfettet man die Nickeldrahtnetze (z. B. mit Benzin) und spült sie mit dest. Wasser ab. Statt angesäuerter Palladium(II)-chlorid-Lösung ist auch eine stark verdünnte wässrige Lösung von Ammonium-hexachloridopalladinat(IV) ($(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$) geeignet. Nach dem Palladinieren werden die Nickeldrahtnetze mit dest. Wasser gespült und in dest. Wasser aufbewahrt.

Zusatzinformationen

Zu B3

Die Gasdiffusionselektroden sind stark vereinfacht dargestellt. Die Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig liegen bei diesen Elektroden nebeneinander vor, da so die größten Stromdichten erreicht werden können.

Die feste Phase ist die mit dem Katalysator versehene Elektrode. In PEM-Brennstoffzellen werden poröse Elektroden (z. B. gepresstes Aktivkohlepulver), bei denen die stromliefernden Reaktionen im Inneren der vielen Poren ablaufen, benutzt. Als Katalysatoren werden meistens Platinmetalle eingesetzt.

Die Vorgänge in der Polymermembran (proton exchange membrane) sind noch nicht endgültig geklärt. Die häufig verwendete Membran Nafion® von DuPont, die aus einem sulfonierten Tetrafluoräthylenpolymer (PTFE) besteht, enthält hydrophobe und hydrophile Bereiche. In den hydrophilen Bereichen bilden sich Wasserstoffbrücken zu Wasser-Molekülen aus, die auch wieder gelöst werden können. Dadurch können Wasser-Moleküle und Protonen durch die Membran gelangen. Es wird angenommen, dass der Grotthuß-Mechanismus beim Protonentransport eine wichtige Rolle spielt. Dabei werden im Wesentlichen Wasserstoffbrücken umgelagert, sodass sich letztlich nicht ein solvatisiertes Proton durch die Membran bewegt, sondern nur die Ladung (s. Schülerbuch Kap. 8.13, B2 oder Lehrbücher wie z. B. P. Atkins, Physikalische Chemie). Der Hydratisierungsgrad der Membran wirkt sich dabei auf die protonenleitende Eigenschaft aus (Artikel von Moilanen et al. 2007, siehe Literatur).

Genaueres zum Wirkungsgrad von Brennstoffzellen: siehe Kap. 9.22

Brennstoffzellen haben prinzipiell mehrere Vorteile (vgl. z. B. Heinzel et al 2006, siehe Literatur):

- hoher Wirkungsgrad
- Schadstoffarmut
- modularer Aufbau
- sehr gute Eignung zur Kraft-Wärme-Kopplung

Daher wird von manchen Experten den Brennstoffzellen eine große Zukunft vorausgesagt. Es gibt verschiedenen Arten von Brennstoffzellen, von denen insbesondere PEM-Brennstoffzellen durch die Kraftfahrzeugindustrie in den Medien immer wieder auftauchen. Mittlerweile stellen Toyota und Hyundai Fahrzeuge in kleinen Serienproduktionen her. Größere Probleme macht jedoch der Ausbau der Wasserstoffinfrastruktur.

In der Schule bietet sich das Thema u. a. an, um beispielsweise Brennstoffzellenautos und Benzinautos zu vergleichen. Dabei können unterschiedliche Ebenen (ablaufende Reaktion, Wirkungsgrad, Fahreigenschaften, Ausbau der Infrastruktur, Auswirkungen auf die Umwelt) thematisiert werden. Über die Fahrzeughersteller erhält man auch gutes Material, das als Vergleichsbasis dienen kann.

Literatur, Medien und Internet (Stand November 2019)

Lehrmittel

Modellfahrzeuge mit entsprechenden Antrieben für Experimente sind im Lehrmittelhandel erhältlich, oder auch z. B. von:
<http://www.h-tec.com>

Internet

Vergleichsrechnung bezüglich des CO₂-Austoßes:
<http://www2.daimler.com/sustainability/optiresource/>

Informationen zur Wasserstoffinfrastruktur

<http://www.now-gmbh.de/de/>
<http://www.netinform.net/H2/Start.aspx>

Informationen einiger Hersteller zur Brennstoffzellentechnologie (stellvertretend für viele weitere)

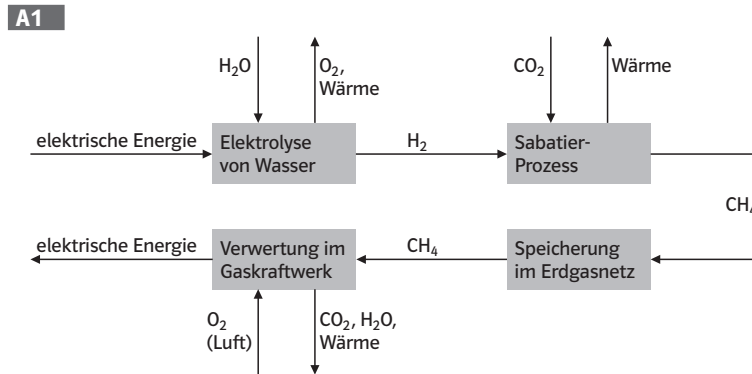
<https://www.toyota.de/automobile/brennstoffzellenautos.json>
<https://www.hyundai.de/modelle/nexo/>

Literatur

C. Voigt, S. Höller, U. Küter: Brennstoffzellen im Unterricht – Grundlagen, Experimente, Arbeitsblätter. Hydrogeit Verlag, Oberkrämer 2008
C. Hamann, W. Vielstich: Elektrochemie. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim 2005
P. Gietz, P. Nelle: Die Integration des Faraday-Gesetzes in die Elektrochemie – Stationen einer Unterrichtsreihe. Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 62 (Heft 7, Oktober 2013), 30
D. E. Moilanen, I. R. Piletic, M. D. Fayer: (2007). Water Dynamics in Nafion Fuel Cell Membranes: the Effects of Confinement and Structural Changes on the Hydrogen Bond Network. The Journal of Physical Chemistry. C (Nanomaterials and Interfaces), 111(25) (2007), 8884 – 8891. (DOI:10.1021/jp067460k)
A. Heinzel, F. Mahlendorf, J. Roes (Hrsg.): Brennstoffzellen. Entwicklung, Technologie, Anwendung. C. F. Müller Verlag, Heidelberg 2006.
S. Geitmann: Wasserstoff-Autos – Was uns in Zukunft bewegt. Hydrogeit Verlag, Oberkrämer 2006

9.23 Energiespeicherung (S. 350/351)

Zu den Aufgaben



A2

Power-to-Gas:

Vorteile:

- Die vorhandene Gasinfrastruktur kann genutzt werden;
- Nutzung für andere Zwecke (Heizen, Autos);
- Kein großer Platzbedarf für die technischen Anlagen;
- Langfristige Speicherung und Fluktuationen bei Wind und Sonne können auch über einen längeren Zeitraum ausgeglichen werden.

Nachteil:

- Die vielen Energieumwandlungen sind verlustbehaftet (geringe Effizienz).

Pumpspeicherwerke:

Vorteile:

- Relativ hohe Wirkungsgrade;
- Energie kann kurzfristig abgerufen werden (das Kraftwerk braucht keine längere Anlaufphase).

Nachteile:

- Die Speicherbecken benötigen viel Platz;
- Das Becken muss betoniert oder asphaltiert sein und bietet keinen Lebensraum für Tiere und Pflanzen;
- Es ist keine längerfristige Energieversorgung möglich.

Zum Versuch

V1 Beobachtung: Das Salz kristallisiert aus; eine Erwärmung ist bei Prüfung mit dem Handballen deutlich spürbar.

Erklärung: Wird Natriumacetat-Hydrat auf über 58 °C erwärmt, erfolgt die Abspaltung des Hydratwassers. Da die Löslichkeit bei steigender Temperatur stark zunimmt, löst sich eine immer größer werdende Portion des Salzes im Wasser. Bei 100 °C ist die Löslichkeit mit 170,3 g wasserfreien Salzes auf 100 g Wasser so hoch, dass aus einer bei niedrigerer Temperatur gesättigten Lösung ohne Wasserzusatz durch weiteres Erhitzen eine ungesättigte Lösung entsteht. Bei langsamem Abkühlen entsteht eine übersättigte Lösung, aus der das Salz zunächst nicht auskristallisiert. Gibt man einige Kristalle Natriumacetat-Hydrat als Kristallisationskeim zu der übersättigten Lösung, so kristallisiert das Salz aus. Die frei werdende Gitterenergie bewirkt die Erwärmung.

Zusatzversuch

Wärme aus dem Plastikbeutel

Geräte und Materialien: Plastikbeutel, Bügeleisen oder Folienschweißgerät, 2 Blätter Papier, leere Getränkedose, Schere, Thermometer, Waage, Natriumacetat-Trihydrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$).

Durchführung:

- Fertigen Sie aus einem Plastikbeutel (Tiefkühlbeutel oder Klarsichthülle) mit einem Bügeleisen (Einstellung „Seide“, Andrückzeit ca. 2–3 Sekunden) einen Beutel von etwa 8 cm Kantenlänge an. Bei Verwendung des Bügeleisens muss darauf geachtet werden, dass das angeschmolzene Plastikmaterial weder an der Unterlage noch am Bügeleisen festklebt. Deshalb wird der zu

schweißende Bereich zwischen zwei Papierblätter gelegt. Sie werden unmittelbar nach dem Bügelvorgang entfernt.

- b) Schneiden Sie aus dem Blech einer Getränkedose ein rundes Stück mit einem Durchmesser von etwa 2,5 cm aus und entfernen Sie mit Schmirgelpapier sorgfältig scharfe Schnittkanten. Ritzen Sie in die Mitte zwei gewinkelte Kerben ein und drücken Sie mit dem Daumen eine Wölbung hinein. Es entsteht ein unter Spannung stehendes Metallplättchen („Knackfrosch“).
- c) Geben Sie in den angefertigten Beutel 30 g Natriumacetat-Trihydrat, etwa 3 ml Wasser und das vorbereitete Metallplättchen. Drücken Sie möglichst vollständig die Luft aus dem Beutel und schweißen Sie ihn mit dem Folienschweißgerät oder dem Bügeleisen zu.
- d) Legen Sie den Beutel für ca. 5 bis 10 Minuten in kochendes Wasser, bis das Natriumacetat vollständig geschmolzen ist.
- e) Lassen Sie danach den Beutel langsam erkalten. (Der Inhalt soll flüssig bleiben. Falls doch Kristalle erscheinen, muss der Beutel noch einmal in kochendes Wasser gelegt werden.)
- f) Knicken Sie das im Beutel eingeschlossene Metallplättchen einige Male hin und her, bis die Kristallisation beginnt.
- g) Verfolgen Sie den Ablauf der Kristallisation und prüfen Sie mit der Hand oder mit einem Thermometer die Temperatur.

Beobachtung und Erklärung: Siehe V1. Hier wird die Kristallisation durch eine Stoßwelle ausgelöst. Nach Ablauf des Experiments kann der Beutel erneut in heißes Wasser gelegt werden, bis wieder eine klare Schmelze entstanden ist. Nach dem Abkühlen ist er wieder einsatzbereit.

Bezugsquelle für benutzungsfertige Wärmekissen (Stand November 2019)

www.wehrle-gmbh.de/html/warm_up.html

Literatur und Internet (Stand November 2019)

I. Rubner, M. Hasselmann, M. Oetken: Das „Power-to-Gas“-Konzept – Strategien zur Speicherung erneuerbarer Energien – ein (fachdidaktischer) Baustein zur erfolgreichen Energiewende? Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 62 (Heft 7, Oktober 2013), 38
D. Weingarh, V. Presser: Elektrochemische Energiespeicherung mit Superkondensatoren. Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 63 (Heft 7, Oktober 2014), 16

- https://www.bundesnetzagentur.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/DE/2011/111122_PowerToGas.html
- <http://www.heise.de/tr/artikel/Strom-zu-Gas-1764052.html>
- <https://www.zeit.de/auto/2011-04/windgas-antrieb/komplettansicht>
- <http://www.powertogas.info>
- <https://www.zeit.de/2010/38/Pumpspeicherkraftwerk>
- <https://www.uni-due.de/wasserbau/upw2.php>

9.24 Praktikum: Experimente mit Brennstoffzellen (S. 352)

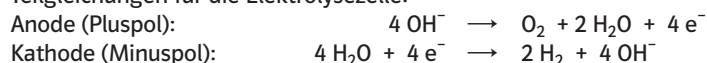
Zu den Versuchen

V1 Modellversuch zur Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle

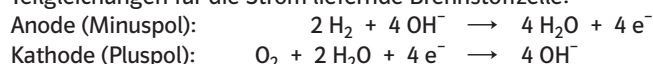
Die Leerlaufspannung der Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle (Knallgaszelle) beträgt ca. 1 V. Bei Belastung mit einem Elektromotor sinkt die Spannung.

Aufgabenlösungen

1. Teilgleichungen für die Elektrolysezelle:



Teilgleichungen für die Strom liefernde Brennstoffzelle:



2. Möglichkeiten des Einsatzes von Brennstoffzellen sind z. B.: Energieversorgung in der Raumfahrt, Antrieb von Fahrzeugen, Hausenergieanlagen und mobile Stromversorgung (z. B. in Wohnmobilen). Informationen sind z. B. erhältlich unter (Stand November 2019):

- <https://www.tuev-sued.de/anlagen-bau-industrietechnik/branchenloesungen/energie/erneuerbare-energien/wasserstoff-brennstoffzellen> (Brennstoffzellen-Informationssystem des TÜV Süd)
- www.ballard.com (ein Hersteller von stationären und mobilen Brennstoffzellensystemen) (siehe auch Literatur, Medien und Internet)

V2 Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle**Aufgabenlösungen**

1. Die folgenden Messwerte wurden mit einem Gerätesatz der Firma Heliocentris ermittelt. Formeln für die berechneten Werte:

$$Q_r = 286 \cdot 10^3 \text{ J/mol} \cdot \frac{\Delta V(\text{Wasserstoff})_{\text{exp}}}{24 \text{ l/mol}} \quad W_{\text{el}} = U \cdot I \cdot t \quad \eta_{\text{Energie}} = \frac{W_{\text{el}}}{Q_r} \cdot 100\%$$

$V(\text{Wasserstoff})_{\text{exp}}$ in l	$\Delta V(\text{Wasserstoff})_{\text{exp}}$ in l	Q_r in J	t in s	Δt in s	U in V	I in A	W_{el} in J	η_{Energie} in %
0,005	0,005	60	137	137	0,702	0,204	20	33
0,010	0,005	60	267	130	0,699	0,202	18	31
0,015	0,005	60	404	137	0,695	0,202	19	32
0,020	0,005	60	530	126	0,694	0,201	18	29

Mittelwert des Energiewirkungsgrads: $\bar{\eta}_{\text{Energie}} = 31\%$

Alternative Versuchsdurchführung:

Der Energiewirkungsgrad lässt sich auch bestimmen, wenn man die Brennstoffzelle eine bestimmte Zeit an einen konstanten Widerstand anschließt und den Wasserstoffverbrauch, die Stromstärke und die Spannung misst. Beispielwerte (Mittelwerte mehrerer Messungen):

$$t = 180 \text{ s}$$

$$V(\text{Wasserstoff})_{\text{exp}} = 6,2 \text{ ml} = 0,0062 \text{ l}$$

$$U = 0,803 \text{ V}$$

$$I = 0,234 \text{ A}$$

$$Q_r = 286 \cdot 10^3 \text{ J/mol} \cdot \frac{0,0062 \text{ l}}{24 \text{ l/mol}} = 74 \text{ J}$$

$$W = 0,803 \text{ V} \cdot 0,234 \text{ A} \cdot 180 \text{ s} = 34 \text{ J}$$

$$\eta_{\text{Energie}} = \frac{34 \text{ J}}{74 \text{ J}} \cdot 100\% = 46\%$$

2. Formeln zur Berechnung des Faraday-Wirkungsgrads:

$$\eta_{\text{Faraday}} = \frac{\Delta V(\text{Wasserstoff})_{\text{theor}}}{\Delta V(\text{Wasserstoff})_{\text{exp}}} \cdot 100\%$$

$$\Delta V(\text{Wasserstoff})_{\text{theor}} = 24 \text{ l/mol} \cdot \frac{(I \cdot \Delta t)}{(z \cdot F)} \quad \text{mit } z = 2 \quad \text{und } F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$V(\text{Wasserstoff})_{\text{exp}}$ in l	$\Delta V(\text{Wasserstoff})_{\text{exp}}$ in l	t in s	Δt in s	I in A	$\Delta V(\text{Wasserstoff})_{\text{theor}}$ in l	η_{Faraday} in %
0,005	0,005	137	137	0,204	0,0035	70
0,010	0,005	267	130	0,202	0,0033	65
0,015	0,005	404	137	0,202	0,0034	69
0,020	0,005	530	126	0,201	0,0031	63

Mittelwert des Faraday-Wirkungsgrads: $\bar{\eta}_{\text{Faraday}} = 67\%$

Hinweise zur Durchführung:

Die Systeme, die von Lehrmittelherstellern angeboten werden, sind in der Regel selbsterklärend und liefern gute Messwerte. Beim Aufbau sind die Hinweise des Herstellers zu beachten. Gerätesätze werden von vielen Lehrmittelherstellern angeboten z.B. von Heliocentris, h-tec, Phywe, LD Didactic und Hedinger.

Je nach Brennstoffzelle können die Werte unterschiedlich sein. Wie gut der Wirkungsgrad ist, hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab. Ältere Brennstoffzellen haben oft einen geringeren Wirkungsgrad, da die Membran aufgrund der Lagerung ausgetrocknet ist. Die Brennstoffzelle, die für diese Messungen benutzt wurde, lieferte im neuen Zustand eine um 100 mV höhere Spannung, was großen Einfluss auf den Wirkungsgrad hat. Abhilfe schafft hier, die Brennstoffzelle über mehrere Stunden zu betreiben. Die Werte sollten dann wieder größer werden. Auch das Befeuchten der Membran kann helfen (Hinweise des Herstellers beachten). In der Regel sind dann wieder gute Messwerte zu erzielen.

Achtung: Eine Brennstoffzelle darf nicht oder allenfalls unter Vorsichtsmaßnahmen an Druckgasflaschen angeschlossen werden. Der Gasdruck kann die Membran durchstoßen und so die Brennstoffzelle zerstören.

Hinweise zu den Wirkungsgraden:

Da die Messung des Gasvolumens V (Wasserstoff) nicht sehr genau ist, beträgt der geschätzte absolute Messfehler des Energiewirkungsgrads $\pm 5\%$ und des Faraday-Wirkungsgrads $\pm 10\%$. Erfahrungsgemäß sinken die Wirkungsgrade im Verlauf der Messung, z. B. sank der Energiewirkungsgrad in der oben beschriebenen Messreihe von 33% auf 29%. Dies scheint auf den ersten Blick im Rahmen des geschätzten Messfehlers zu liegen. Die systematisch sinkende Spannung ist jedoch ein Hinweis darauf, dass zumindest der Energiewirkungsgrad tatsächlich sinkt. Vermutliche Ursachen sind die steigende Temperatur und der sinkende Gasdruck; durch beide Einflüsse sinkt die Spannung einer Brennstoffzelle.

Der maximal mögliche Faraday-Wirkungsgrad beträgt 100%. Der maximal mögliche Energiewirkungsgrad einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle beträgt jedoch nicht 100%, sondern bei Standardbedingungen etwa 83%. Man kann ihn folgendermaßen berechnen:

Die maximal mögliche elektrische Arbeit einer Brennstoffzelle entspricht dem Betrag der freien Reaktionsenthalpie:

$$W_{\text{el}}(\text{max}) = |\Delta_r G|$$

Die Reaktionswärme bei konstantem Druck entspricht dem Betrag der Reaktionsenthalpie:

$$Q_r(\text{max}) = |\Delta_r H|$$

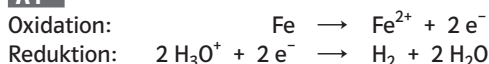
Folglich ist der maximal mögliche Energiewirkungsgrad einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle bei Standardbedingungen:

$$\eta_{\text{Energie}}(\text{max}) = \frac{|\Delta_r G^0|}{|\Delta_r H^0|} = \frac{237 \text{ kJ}}{286 \text{ kJ}} \approx 0,829 \approx 83\%$$

9.25 Korrosion und Korrosionsschutz (S. 353 – 355)

Zu den Aufgaben

A1



A2

Der untere Teil des Zinkstabs taucht in eine konzentrierte Zinksulfat-Lösung, der obere Teil in eine verdünnte Zinksulfat-Lösung. Es entsteht ein (durch den Zinkstab selbst) kurzgeschlossenenes Konzentrationselement. Unten werden Zink(II)-Ionen zu Zink-Atomen reduziert (Bildung von Zinkkristallen), oben werden Zink-Atome zu Zink(II)-Ionen oxidiert (die Zinkoberfläche wird angegriffen und dadurch matt und rau).

Im Zinkstab fließen Elektronen von oben nach unten; in der Lösung wandern Sulfat-Ionen von unten nach oben. Die Reaktion läuft so lange ab, bis die unterschiedlichen Konzentrationen in der Lösung ausgeglichen sind.

A3

Kupfer(II)-Ionen werden an der Zinkoberfläche zu Kupfer-Atomen reduziert. Es entstehen Zink-Kupfer-Lokalelemente, vergleichbar mit dem im Schülerbuch in B2 und B3 beschriebenen Zink-Kupfer-Kontaktelement. An diesem ist die Wasserstoffentwicklung beschleunigt.

Hinweis: Aus diesem Grund korrodiert auch reines Zink langsamer als mit edleren Metallen verunreinigtes Zink. Außerdem nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit mit der Zeit zu, da immer mehr edle Beimengungen freigelegt werden, die als Lokalkathoden wirken.

A4

Eine Zinkschicht würde von Säuren aufgelöst werden. Dadurch würden Zink-Ionen in den Inhalt der Dose gelangen. Zink-Ionen sind in höherer Konzentration giftig für den Menschen. Eine verzinnte Dose (Weißblech) ist korrosionsbeständig gegen schwache Säuren, solange kein Sauerstoff in die Dose gelangt. Ohne Sauerstoff wird auch das Zinn angegriffen, jedoch bildet sich eine Sn^{2+} -Ionenschicht an der Oberfläche des Zinns, die das Zinn gegenüber den positiv geladenen Protonen der Säure abschirmen. Gelangt Sauerstoff in die Dose erfolgt eine rasche Korrosion, da die ungeladenen Sauerstoff-Moleküle durch die Sn^{2+} -Ionenschicht diffundieren kann und zu Hydroxid-

Ionen reduziert wird. Die Zinnschicht wird aufgelöst und anschließend auch das freigelegte Eisenblech angegriffen.

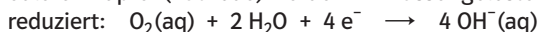
Zu den Versuchen

V1 Es bildet sich ein Zink-Kupfer-Kontaktelement. B2 im Schülerbuch zeigt das Versuchsergebnis, B3 erklärt die Vorgänge.

V2 Beobachtung: Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung um den Eisenstab blau, um den Kupferstab purpur.

Erklärung: Die Anordnung ist eine kurzgeschlossene galvanische Zelle. Das unedlere Eisen (Anode) wird oxidiert und geht in Lösung: $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Die entstehenden Fe^{2+} -Ionen reagieren mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen zu Berliner Blau (siehe Kap. 9.1, V3). Am edleren Kupfer (Kathode) werden im Wasser gelöste Sauerstoff-Moleküle zu Hydroxid-Ionen reduziert:



Die entstehenden Hydroxid-Ionen bewirken eine Purpurfärbung des Indikators Phenolphthalein.

Hinweise zur Projektion von V1 und V2: Es gibt spezielle Küvettenhalter für Diaprojektoren. Alternativ kann man auch eine Videokamera auf die Küvette richten und das Bild mit dem Beamer an die Wand projizieren.

Zusatzinformation

Der passive Korrosionsschutz ist den Schülerinnen und Schülern vertraut; der aktive Korrosionsschutz i. d. R. nicht. In Fachgeschäften für Bootszubehör (oder entsprechenden Abteilungen in Baumärkten) kann man kleine Opferanoden (Zinkanoden oder Magnesiumanoden) als Anschauungsobjekte kaufen.

Literatur

R. Demuth, B. Duvinage, R. Franik, G. Latzel (Hrsg.): Korrosion. Praxis der Naturwissenschaften 45 (4/1996)

P. Heinzerling: Von Batterien zur Korrosion – Einfache Low-Cost-Experimente zur Elektrochemie. Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 62 (Heft 7, Oktober 2013), 34

Ch. Pöhls, M. Busker: Rosten gegen Gelenkschmerzen? Eine experimentelle Untersuchung von Wärmepflastern. Chemie konkret 20 (3/2013), 131

9.26 Praktikum: Korrosion (S. 356/357)

Zu den Versuchen

V1 Rosten von Eisen

Zur Rostbildung sind sowohl Wasser als auch Sauerstoff erforderlich. Wenn eines davon fehlt, rostet Eisen kaum. Gelöstes Natriumchlorid beschleunigt die Korrosion. Das Ansteigen des Wasserspiegels in den Reagenzgläsern wird durch den Sauerstoffverbrauch verursacht.

Reagenzglas	Wasserstand	Rostbildung
1 (trocken)	nicht bzw. kaum angestiegen	keine bzw. kaum sichtbar
2 (mit Wasser)	deutlich angestiegen	deutlich
3 (mit Natriumchlorid-Lösung)	stark angestiegen	stark

Hinweis: Gelöstes Natriumchlorid beschleunigt die Korrosion aus den folgenden Gründen:

- Es erhöht die elektrische Leitfähigkeit der Lösung. In bestehenden Lokalelementen (z. B. aus Rost und Eisen) sind dadurch größere Stromstärken möglich, sodass sich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.
- Chlorid-Ionen bilden z. B. mit Fe^{3+} -Ionen und Wasser-Molekülen die komplexen $[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Ionen und entziehen sie dadurch dem chemischen Gleichgewicht, d. h. die Bildung neuer Fe^{3+} -Ionen wird begünstigt.

V2 Eisen-Sauerstoff-Zelle („Rostbatterie“)

a) Die Leerlaufspannung des Eisen-Sauerstoff-Elements beträgt ca. 0,6 V.

b) Der Elektromotor läuft, solange genügend Sauerstoff gebildet wird.

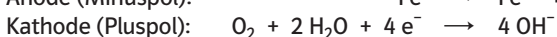
c) Die Lösung aus dem Anodenbereich färbt Kalium-hexacyanidoferrat(III)-Lösung blau, die Lösung aus dem Kathodenbereich färbt Phenolphthalein-Lösung purpur (Erklärung siehe V3).

Aufgabenlösung

Anode (Minuspol):



Kathode (Pluspol):



Hinweis: Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

V3 Rostbildung unter einem Salzwassertropfen

Aufgabenlösung

Im Tropfen zeigen sich blaue und rote Bereiche sowie eine braune Zone.

- Reaktion im Zentrum des Tropfens (Oxidation, Lokalanode): $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
Die Fe^{2+} -Ionen reagieren mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen zu Berliner Blau (siehe Kap. 9.1, V3).
- Reaktion am Tropfenrand (Reduktion, Lokalkathode): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
Die Hydroxid-Ionen bewirken die Purpurfärbung des Indikators Phenolphthalein.
- Reaktionen in der Lösung: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$
 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{FeO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$

Die Fe^{2+} -Ionen reagieren mit OH^- -Ionen und O_2 -Molekülen zu rotbraunem Eisen(III)-hydroxidoxid.

V4 Rostbildung an Lokalelementen

Aufgabenlösungen

1. Beobachtungen und Erklärungen: Blaufärbung weist Fe^{2+} -Ionen nach und zeigt damit den Ort der Lokalanode; Purpurfärbung weist OH^- -Ionen nach und zeigt damit den Ort der Lokalkathode (Reaktionsgleichungen siehe V3).
Nagel 1: Blaufärbung am Kopf und an der Spitze (Lokalanode an den blank geschmirligten Stellen ohne Oxidschicht), Purpurfärbung im mittleren Teil (Lokalkathode an der Oxidschicht);
Nagel 2: Blaufärbung am Kopf (Lokalanode im Bereich ohne Oxidschicht), Purpurfärbung im mittleren Teil und an der Spitze (Lokalkathode an der durch Erhitzen aufgetragenen Oxidschicht);
Nagel 3: Blaufärbung an den nicht umwickelten Bereichen (Eisen als Lokalanode), Purpurfärbung am Kupferdraht (Lokalkathode).
Hinweis: Solche anodischen und kathodischen Bereiche entstehen auch beim Biegen eines Nagels, da an der Biegung die Oxidschicht reißt.
2. Reaktion von technischem Zink: Die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung nimmt zu, da durch die Auflösung des Zinks immer mehr Kupfer freigelegt wird und sich so immer mehr Lokalkathoden bilden können, an denen die Wasserstoffentwicklung beschleunigt ist.
3. Silberamalgam und Goldkrone: Berühren sich die beiden Metalle, bilden sie zusammen mit dem Speichel eine kurzgeschlossene galvanische Zelle. Dies kann zu unangenehmen Strömen im Mundbereich führen. Das unedlere Quecksilber kann dabei oxidiert werden und in und unter Umständen Vergiftungen oder allergische Reaktionen hervorrufen.

9.27 Praktikum: Korrosionsschutz (S. 358)

Zu den Versuchen

V1 Korrosionsschutz durch Metallüberzüge

Aufgabenlösungen

1. Beobachtung am halb verzinkten Eisennagel: Der Bereich um die obere Hälfte des Nagels färbt sich rosa, der Bereich um die untere Hälfte färbt sich nicht.
Erklärung: Das Eisen wirkt als Lokalkathode, das noch unedlere Zink als Lokalanode.
Oxidation (Lokalanode): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
Reduktion (Lokalkathode): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
Hinweis: Eine eventuell auftretende weiße Trübung ist auf die Bildung von Zinkhydroxid zurückzuführen: $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$
Beobachtung am verkupferten Eisennagel: An den beschädigten, nicht verkupferten Stellen färbt sich die Lösung blau, an den verkupferten Bereichen purpur.
Erklärung: Das edlere Kupfer wirkt als Lokalkathode, das Eisen als Lokalanode:
Oxidation (Lokalanode): $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
Reduktion (Lokalkathode): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
Erklärung der Farbreaktionen: siehe Kap. 9.26, V3
2. Konservendosen aus Weißblech: Konservendosen werden innen nicht verzinkt, da das Zink – wenn es als Opferanode für Eisen wirkt – zu Zn^{2+} -Ionen oxidiert wird (siehe unten) und außerdem auch durch die in Obst und Gemüse enthaltenen Säuren oxidiert werden kann:
 $\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Abgesehen von gesundheitlichen Bedenken würde dies auch den Geschmack der Konserven beeinträchtigen.
Das edlere Zinn wird nicht angegriffen. Bei verzinntem Eisen ist der Korrosionsschutz allerdings nur gewährleistet, solange die Zinnschicht unbeschädigt bleibt. Ist die Zinnschicht beschädigt, wird das edlere Zinn zur Lokalkathode und das Eisen zur Lokalanode:

Oxidation (Lokalanode): $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

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

Es gehen also Eisen(II)-Ionen in Lösung, die – abgesehen vom schlechten Geschmack – in zu großen Mengen gesundheitsschädlich sind, außerdem könnten auch weitere im Stahl enthaltene Schwermetalle oxidiert werden und in Lösung gehen. Vom Verzehr des Sauerkrauts aus einer eingedrückten Dose ist daher abzuraten.

3. Sauerstoffkorrosion bei verzinktem Eisen: Es entsteht ein Lokalelement, dessen Zinkelektrode (Lokalanode) oxidiert wird, während am Eisen (Lokalkathode) Sauerstoff reduziert wird:

Oxidation (Lokalanode): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

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

Der Zinküberzug schützt also als Opferanode das Eisen vor Korrosion.

V2 Kathodischer Korrosionsschutz

Aufgabenlösungen

1. Beobachtung: Das Eisenschiffchen ohne Magnesiumband ist stark angerostet. Am Eisenschiffchen mit Magnesiumband sind kaum merkliche Roststellen zu erkennen. Das Magnesiumband ist stark korrodiert.

Erklärung: Beim Eisenschiffchen ohne Magnesiumband wird das Eisen durch gelösten Sauerstoff zu Eisen(II)-hydroxid und dann weiter zu Eisen(III)-hydroxidoxi oxidiert. Das Eisenschiffchen mit Magnesiumband in der Natriumchlorid-Lösung ist eine kurzgeschlossene galvanische Zelle. Das Magnesium wirkt als Opferanode und wird oxidiert, während am Eisen (Kathode) Sauerstoff reduziert wird (Reaktionsgleichungen: siehe V1). Ist die Opferanode verbraucht, rostet das Schiffchen, beginnend an der Phasengrenze zwischen Luft und Salzlösung.

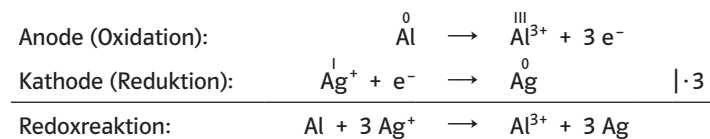
2. Magnesium und Eisen bilden im Wasser eine galvanische Zelle. Das im Vergleich zum Eisen unedlere Magnesium bildet die Anode und verhindert als „Opferanode“ die Korrosion (Oxidation) des Eisens (Kathode).

Hinweise zur Durchführung: Die Schiffchen werden mithilfe einer Flachzange oder Kombizange und einer Blechschere hergestellt. Wenn man möchte, kann man sie mit Klebstoff abdichten. Das Magnesiumband kann man z. B. mit einer Kunststoff-Büroklammer befestigen. Die Schiffchen müssen zum Teil der Luft ausgesetzt sein. Falls sie nicht schwimmen, weil Wasser eindringt, füllt man einfach weniger Salzlösung in die Bechergläser.

9.28 Durchblick: Zusammenfassung und Übung (S. 359/360)

Zu den Aufgaben

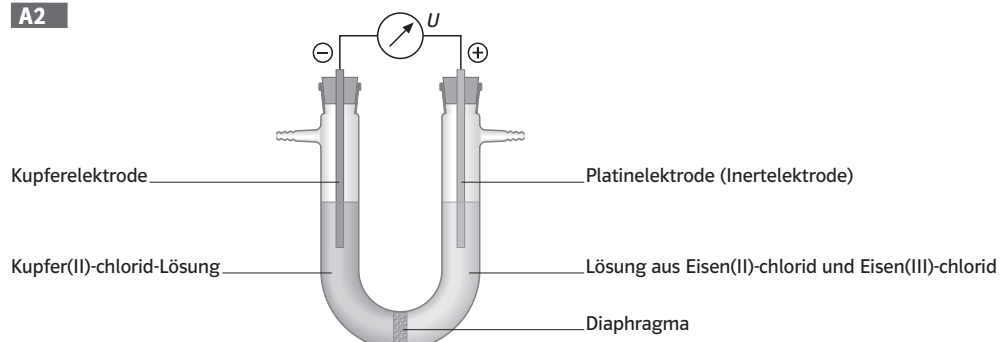
A1 Da sich die Metalle berühren, bildet sich eine kurzgeschlossene galvanische Zelle:



Das unedlere Metall Aluminium wird oxidiert, die Silber-Ionen werden reduziert.

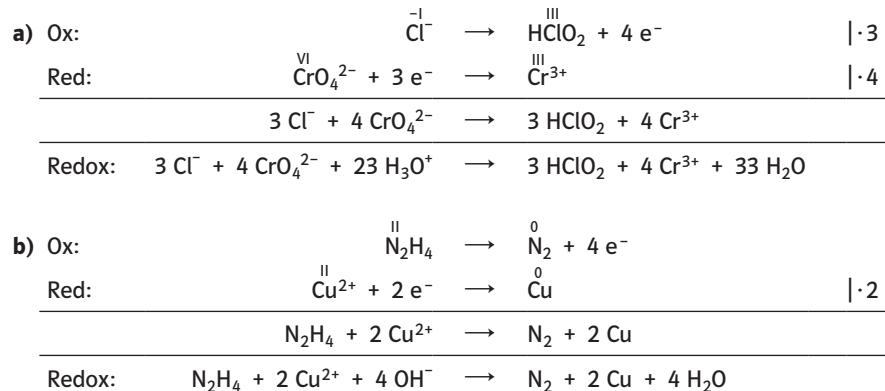
Hinweis: Es bildet sich formal Aluminiumsulfid; dessen Sulfid-Ionen reagieren jedoch mit Wasser in einer Säure-Base-Reaktion zu Schwefelwasserstoff. Deshalb kann es beim Silberputzen nach dieser Methode ein wenig stinken: $\text{S}^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{OH}^-$

A2



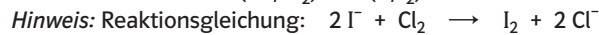
Die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Halbzelle besteht aus einer Lösung, die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen enthält, in die eine Platinelektrode als Inertelektrode eintaucht.

A3



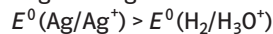
A4

a) Bei Standardbedingungen findet die Reaktion statt. Begründung: Chlor ist ein stärkeres Oxidationsmittel als Iod: $E^0(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) > E^0(\text{I}^-/\text{I}_2)$



b) Bei Standardbedingungen findet die Reaktion nicht statt ($\text{Ag} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ keine Reaktion).

Begründung: Silber ist ein schwächeres Reduktionsmittel als Wasserstoff:



A5

Berechnung von $E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-)$ nach der Gleichung in Kap. 9.11, B2 im Schülerbuch:

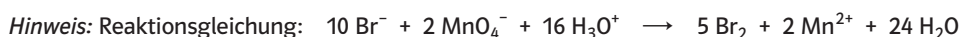
$$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{\{c(\text{MnO}_4^-)\} \cdot \{c^8(\text{H}_3\text{O}^+)\}}{\{c(\text{Mn}^{2+})\}}$$

$$E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1,49 \text{ V} \quad \text{und} \quad \{c(\text{MnO}_4^-)\} = \{c(\text{Mn}^{2+})\} = 1 \quad \text{und} \quad \{c^8(\text{H}_3\text{O}^+)\} = 10^{-8 \text{ pH}} = 10^{-24}$$

$$\Rightarrow E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1,49 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg 10^{-24} = +1,49 \text{ V} - 0,28 \text{ V} = +1,21 \text{ V}$$

Da $c(\text{Br}^-) = 1 \text{ mol/l}$ ist, gilt: $E(\text{Br}^-/\text{Br}_2) = E^0(\text{Br}^-/\text{Br}_2) = +1,07 \text{ V}$

$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) > E(\text{Br}^-/\text{Br}_2) \Rightarrow$ Die Reaktion findet statt.

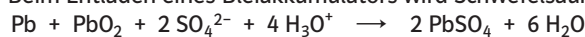


A6

Werden die mit Kupfernieten verbundenen Eisenbleche nass, entsteht an jeder Berührungsstelle zwischen Eisen und Kupfer ein Lokalelement. Die Eisenbleche korrodieren.

A7

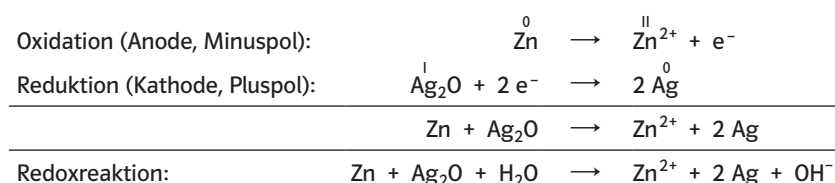
Beim Entladen eines Bleiakкумуляtors wird Schwefelsäure verbraucht und Wasser gebildet:

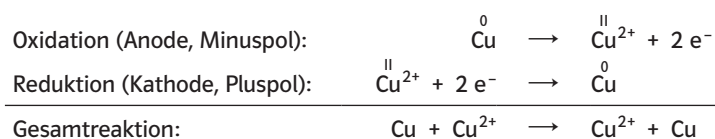


bzw. $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (als „Netto-Gleichung“)

Je stärker der Bleiakкумуляtor entladen ist, desto kleiner ist der Schwefelsäuregehalt der Batteriesäure. Da die Dichte der Batteriesäure vom Schwefelsäuregehalt abhängt, kann durch Messung der Dichte indirekt der Ladezustand bestimmt werden. Je geringer der Schwefelsäuregehalt, desto geringer die Dichte der Batteriesäure.

A8



A9

Hinweis: Die Gesamtreaktion macht deutlich, dass die Edukte und Produkte gleich sind, d.h., aus chemischer Sicht ändert sich insgesamt „nichts“. Das abgeschiedene Kupfer („Elektrolytkupfer“) ist jedoch aus den folgenden Gründen sehr rein:

- Unedlere Metalle werden zwar an der Anode oxidiert, aber an der Kathode nicht abgeschieden.
- Edlere Metalle werden nicht oxidiert und sinken als „Anodenschlamm“ ab, aus dem in nachgeschalteten Prozessen die Edelmetalle gewonnen werden.

A10

a) Ohne Atombilanzausgleich (Schülerbuch, Kap. 9.3):

Versuch 1: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Cu²⁺ (c = 0,1 mol/l)/Cu

Oxidation (Minuspol): $\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 e^{-}$

Reduktion (Pluspol): $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$

Versuch 2: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Zn²⁺ (c = 0,1 mol/l)/Zn

Reduktion (Pluspol): $2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 e^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$

Oxidation (Minuspol): $\text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^{-}$

Versuch 3: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // OH⁻ (pH = 12)/O₂/Pt

Oxidation (Minuspol): $\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 e^{-}$

Reduktion (Pluspol): $\text{O}_2(\text{g}) + 4 e^{-} \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$

Versuch 4: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Fe²⁺ (c = 0,1 mol/l) // Fe³⁺ (c = 0,01 mol/l)/Pt

Oxidation (Minuspol): $\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 e^{-}$

Reduktion (Pluspol): $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

Mit Atombilanzausgleich:

Versuch 1: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Cu²⁺ (c = 0,1 mol/l)/Cu

Oxidation (Minuspol): $\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 e^{-}$

Reduktion (Pluspol): $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$

Versuch 2: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Zn²⁺ (c = 0,1 mol/l)/Zn

Reduktion (Pluspol): $2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 e^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Oxidation (Minuspol): $\text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^{-}$

Versuch 3: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // OH⁻ (pH = 12)/O₂/Pt

Oxidation (Minuspol): $\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 e^{-}$

Reduktion (Pluspol): $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 e^{-} \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$

Versuch 4: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Fe²⁺ (c = 0,1 mol/l) // Fe³⁺ (c = 0,01 mol/l)/Pt

Oxidation (Minuspol): $\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 e^{-}$

Reduktion (Pluspol): $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

$$\text{b) } E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = E^0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{c_2(\text{H}_3\text{O}^+)\} = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

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

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

$$\begin{aligned} E(\text{OH}^-/\text{O}_2) &= E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + \frac{0,059 \text{ V}}{4} \cdot \lg \frac{1}{\{c_4(\text{OH}^-)\}} = E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) - 0,059 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{OH}^-)\} \\ &= E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + 0,059 \text{ V} \cdot \text{pOH} \\ &= E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + 0,059 \text{ V} \cdot (14 - \text{pH}) \end{aligned}$$

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot \lg \frac{\{c(\text{Fe}^{3+})\}}{\{c(\text{Fe}^{2+})\}}$$

$$\text{c) } E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \text{ V} \cdot 1 \approx -0,06 \text{ V}$$

$$E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0,1 \approx 0,31 \text{ V}$$

$$E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0,1 \approx -0,79 \text{ V}$$

$$E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = 0,40 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot (14 - 12) \approx 0,52 \text{ V}$$

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{0,01}{0,1} \approx 0,71 \text{ V}$$

Versuch 1: $\text{Pt}/\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+ (\text{pH} = 1) // \text{Cu}^{2+} (c = 0,1 \text{ mol/l})/\text{Cu}$

$$\Delta E \approx 0,31 \text{ V} - (-0,06 \text{ V}) = 0,37 \text{ V}$$

Versuch 2: $\text{Pt}/\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+ (\text{pH} = 1) // \text{Zn}^{2+} (c = 0,1 \text{ mol/l})/\text{Zn}$

$$\Delta E \approx -0,06 \text{ V} - (-0,79 \text{ V}) = 0,73 \text{ V}$$

Versuch 3: $\text{Pt}/\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+ (\text{pH} = 1) // \text{OH}^- (\text{pH} = 12)/\text{O}_2/\text{Pt}$

$$\Delta E \approx 0,52 \text{ V} - (-0,06 \text{ V}) = 0,58 \text{ V}$$

Versuch 4: $\text{Pt}/\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+ (\text{pH} = 1) // \text{Fe}^{2+} (c = 0,1 \text{ mol/l}) // \text{Fe}^{3+} (c = 0,01 \text{ mol/l})/\text{Pt}$

$$\Delta E \approx 0,71 \text{ V} - (-0,06 \text{ V}) = 0,77 \text{ V}$$