

Versuchsanleitungen

zum Experimentalvortrag



**“Elektrochemie –
auch eine Frage des Potenzial”**

Regina Rüffler, Georg Job

**GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2011
Bremen, 5. September 2011**

**Weitere Informationen auf der Homepage:
www.job-stiftung.de**

Reduktion von Fe^{3+} -Ionen durch Sn^{2+} -Ionen

Geräte:

Kelchglas
Becherglas (50 mL)
Messzylinder
Pasteur-Pipette
Glasstab

Chemikalien:

Eisen(III)-nitrat-Lösung (ca. 0,2 M) (z. B. 20 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ auf 250 mL Wasser)
angesäuerte Zinn(II)-chlorid-Lösung (ca. 1 M) (z. B. 5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf 20 mL Wasser und 1 mL konz. Salzsäure)
Ammoniumthiocyanat-Lösung (ca. 1 M) (z. B. 7,6 g NH_4SCN auf 100 mL Wasser)
entionisiertes Wasser

Sicherheitshinweise:

Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$):



H272, H315, H319
P302 + P352, P305 + P351 + P338

Zinn(II)-chlorid-Dihydrat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$):



H302, H315, H317, H319, H335
P280, P302 + P352, P305 + P351 + P338

Ammoniumthiocyanat (NH_4SCN):



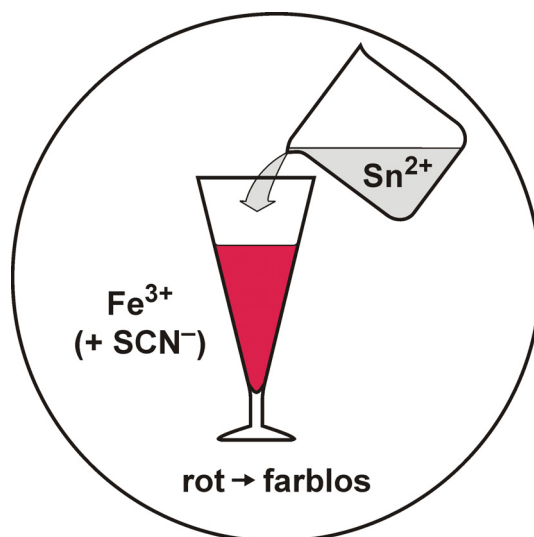
H332, H312, H302, H412
P273, P302 + P352

Schutzbrille und Schutzhandschuhe sind unbedingt zu tragen; wenn möglich, sollte unter einem Abzug gearbeitet werden.

Versuchsdurchführung:

Vorbereitung: 5 mL der Eisen(III)-nitrat-Lösung werden in das Kelchglas gegeben und mit entionisiertem Wasser auf 150 mL aufgefüllt. Im Becherglas werden 20 mL Zinn(II)-chlorid-Lösung bereitgestellt.

Durchführung: Man gibt ca. 10 Tropfen Ammoniumthiocyanat-Lösung in das Kelchglas und rührt um. Die blutrote Lösung wird mit der Zinn(II)-chlorid-Lösung versetzt und erneut umgerührt.

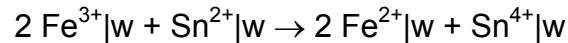


Beobachtung:

Die kräftige Rotfärbung verschwindet nach Zinn(II)-Zusatz in wenigen Minuten vollständig.

Erklärung:

Die Eisen(III)-Kationen reagieren mit den Thiocyanat-Anionen zu tiefrot gefärbten Eisen(III)-thiocyanatkomplexen. Gibt man nun zu der eisen(III)-haltigen Lösung eine Zinn(II)-Lösung, so wird gemäß



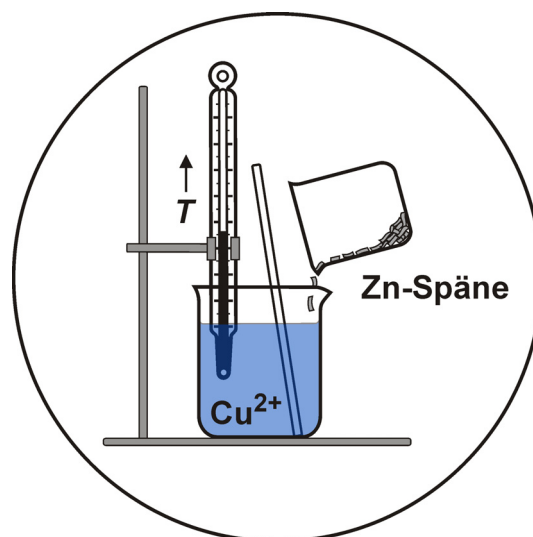
Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert, Sn^{2+} hingegen zu Sn^{4+} oxidiert, da auf Grund der Lage der Elektrodenpotenziale ($\mu_e^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) = -14 \text{ kG} > \mu_e^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = -74 \text{ kG}$) das Redoxpaar $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ stärker reduzierend als das Redoxpaar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ wirkt. Mit dem Fortschreiten der Reaktion verschwindet allmählich die durch die Eisen(III)-thiocyanatkomplexe verursachte Rotfärbung der Lösung.

Entsorgung:

Die Lösung wird im Behälter für Schwermetallabfälle gesammelt.

Reduktion von Cu^{2+} -Ionen durch Zink

- kurzgeschlossenes DANIELL-Element



Geräte:

hohes Becherglas (250 mL)
Becherglas (100 mL)
Glasstab
Demonstrationsthermometer (0 bis 100°C)
Stativ, Muffe, Klemme

Chemikalien:

gesättigte Kupfersulfat-Lösung (d. h. 260 g
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ auf 740 mL Wasser)
Zinkspäne

Sicherheitshinweise:

Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$):



H302, H315, H319, H410
P273, P305 + P351 + P338, P302 + P352

Zinkspäne (Zn):



H410
P273

Schutzbrille und Schutzhandschuhe sind unbedingt zu tragen; wenn möglich, sollte unter einem Abzug gearbeitet werden.

Versuchsdurchführung:

Vorbereitung: In dem hohen Becherglas werden 250 mL Kupfersulfat-Lösung vorgelegt. Das Demonstrationsthermometer wird mit einer Stativklemme so befestigt, dass es gut in die Lösung eintaucht. In dem kleinen Becherglas werden 18 g Zinkspäne bereitgestellt. Die Späne sollten kürzer als 1 cm sein, damit das Gemisch leichter gerührt werden kann; zu lange Späne sind daher kleinzuschneiden.

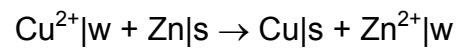
Durchführung: Die Zinkspäne werden in die Kupfersulfat-Lösung geschüttet und anschließend wird das Gemisch kräftig umgerührt.

Beobachtung:

Die Zinkspäne werden in einem rasch sich verdichtenden Niederschlag sofort schwarz. Der Niederschlag färbt sich langsam kupferbraun. Innerhalb von 3 min steigt die Temperatur auf über 60°C an und die Lösung „dampft“ leicht. Die Lösung wird grün, braun und schließlich farblos.

Erklärung:

Gibt man zu der Kupfer(II)-Lösung Zinkspäne, so wird gemäß



Cu^{2+} zu Cu reduziert, Zn hingegen zu Zn^{2+} oxidiert, da auf Grund der Lage der Elektrodenpotenziale ($\mu_e^\ominus(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = +65,5 \text{ kG} > \mu_e^\ominus(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = -174 \text{ kG}$) das Redoxpaar Zn/Zn^{2+} stärker reduzierend als das Redoxpaar Cu/Cu^{2+} wirkt.

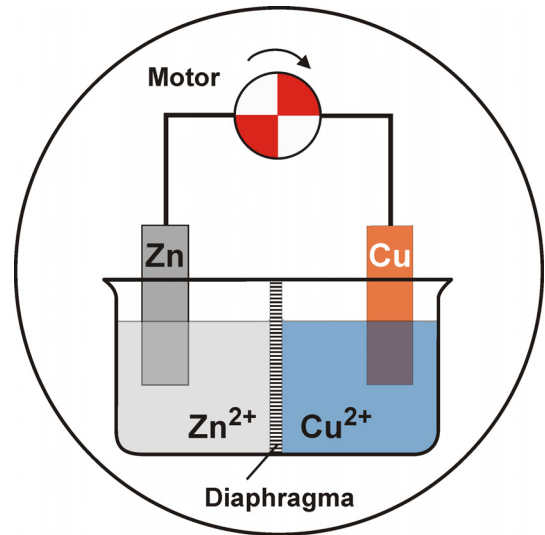
Entsorgung:

Die Lösung wird im Behälter für Schwermetallabfälle gesammelt.

DANIELL-Element

Geräte:

Blumentopf aus Ton
Gummistopfen
Kristallisierschale
Kupfer-Elektrode
Zink-Elektrode
hochohmiges Spannungsmessgerät
kleiner Elektromotor mit weiß-roter Drehscheibe
Stativ, Muffe
Kabelmaterial



Chemikalien:

Kupfersulfat-Lösung (1M)
Zinksulfat-Lösung (1 M)
gesättigte Kochsalz-Lösung

Sicherheitshinweise:

Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$):



H302, H315, H319, H410
P273, P305 + P351 + P338, P302 + P352

Zink(II)-sulfat-Heptahydrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$):



H302, H318, H410
P280, P273, P305 + P351 + P338

Schutzbrille und Schutzhandschuhe sind unbedingt zu tragen; wenn möglich, sollte unter einem Abzug gearbeitet werden.

Versuchsdurchführung:

Vorbereitung: Der Blumentopf, dessen Boden fest mit einem Gummistopfen verschlossen wurde, wird ab dem Vortrag in einer gesättigten Kochsalzlösung gewässert. Kurz vor dem Versuch wird er aus der Salzlösung genommen, abgespült und in die Kristallisierschale gestellt. Der Elektromotor wird am Stativ befestigt und die Elektroden, falls erforderlich, gereinigt.

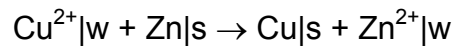
Durchführung: Die Zinksulfat-Lösung wird in die Kristallisierschale und die Kupfersulfat-Lösung in den Blumentopf gefüllt. Danach wird die Kupferelektrode in die Kupfersulfatlösung und die Zinkelektrode in die Zinksulfatlösung gehängt; beide Elektroden sollten gut in die zugehörige Lösung eintauchen. Die Elektroden verbindet man zunächst mit dem Spannungsmessgerät. Anschließend wird der Elektromotor parallel zum Messgerät angeschlossen.

Beobachtung:

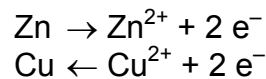
Am Messgerät kann eine Spannung von etwas über 1 V abgelesen werden. Der Motor läuft, gut erkennbar an der Drehung der Scheibe; aber die Spannung sinkt.

Erklärung:

Im Falle der Reaktion



können die beiden Halbreaktionen



auch räumlich voneinander getrennt, d. h. verteilt auf zwei Halbzellen einer galvanischen Zelle vorliegen, die durch einen äußeren Leiterkreis miteinander verbunden sind. So setzt sich das *DANIELL-Element* aus einer Zn- und einer Cu-Elektrode zusammen, die jeweils in eine zugehörige Zn^{2+} - bzw. Cu^{2+} -Lösung tauchen, wobei beide Elektrolytlösungen über ein Diaphragma miteinander in Kontakt stehen. Die tönernerne Wand des Blumentopfes übernimmt im vorliegenden Versuch die Rolle des Diaphragmas.

Auch weiterhin besteht nun das Gefälle der chemischen Potentiale, das die zugrundeliegende Reaktion ($\text{Cu}^{2+}|\text{w} + \text{Zn}|\text{s} \rightarrow \text{Cu}|\text{s} + \text{Zn}^{2+}|\text{w}$) vorantreibt, doch können die Edukte nicht so einfach zueinander gelangen, da sie durch eine nur für Ionen, nicht aber Elektronen durchlässige „Wand“, nämlich die Elektrolytlösungen, voneinander getrennt sind. Die einzige Möglichkeit besteht darin, dass Ionen und Elektronen sozusagen „getrennte Wege“ gehen. Während die Ionen in der Elektrolytlösung wandern können, müssen die Elektronen über den äußeren Leiterkreis gelenkt werden. An der Zinkelektrode gehen Zinkionen in Lösung, d. h., es findet eine Oxidation statt; es handelt sich daher um die Anode. Der „Elektronenstau“ durch die zurückbleibenden Elektronen führt dazu, dass sich diese Elektrode negativ auflädt. An der Kupferelektrode scheiden sich hingegen Kupferionen in Form von neutralem Kupfer ab, d. h., die Ionen werden reduziert (Kathode). Der durch den Elektronenverbrauch entstehende „Elektronensog“ lässt diese Elektrode positiv werden. Zwischen den beiden Elektroden entsteht folglich eine elektrische Spannung. Doch stellt sich an den Elektroden bereits nach Übergang unwägbar kleiner Ionenmengen elektrochemisches Gleichgewicht ein.

Im Gleichgewicht und damit bei stromloser Messung ergibt sich die *Urspannung* ΔE des DANIELL-Elementes unter Normbedingungen ($T^{\ominus} = 298 \text{ K}$, $p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$, $c^{\ominus} = 1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$) theoretisch zu

$$\Delta E^{\ominus} = -U = E^{\ominus}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^{\ominus}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = +0,3402 \text{ V} - (-0,7628 \text{ V}) = +1,103 \text{ V}.$$

Experimentell wird eine Ruheklemmenspannung von etwas über 1 V bestimmt.

Die (in zwei Teilreaktionen zerlegte) chemische Umsetzung kann dazu benutzt werden, einen Elektronenstrom im äußeren Leiterkreis zu treiben. Auf diese Weise wird z. B. ein kleiner Elektromotor mit einer weiß-roten Drehscheibe (zur Verdeutlichung der Bewegung) angetrieben. Das DANIELL-Element ermöglicht also die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Beim Stromfluss über den Verbraucher sinkt jedoch die elektrische Spannung, das elektrochemische Gleichgewicht wird gestört.

Entsorgung:

Die Zinksulfat- und Kupfersulfat-Lösungen können, wenn sie nicht zu sehr verschmutzt wurden, für weitere Durchführungen des Versuches aufbewahrt werden. Ansonsten werden die Lösungen im Behälter für Schwermetallabfälle gesammelt.