



Workshop

„Endlich eine Praxistaugliche Wasserstoffelektrode“

MNU Bundeskongress, 10.04.2014 – 13.04.2014, Kassel

Denise Böhm, Didaktik der Chemie, Universität Würzburg

Dr. Tanja Kurzenknabe, Gaskatel GmbH, Kassel

Martin Schwab, Armin-Knab-Gymnasium, Kitzingen

Kurzbeschreibung des Workshops

Liste der Versuche

Experimente zum Selbermachen - Arbeitsblatt

Unterlagen zu den Versuchen

Versuchsvorschrift „Chemie in der Petrischale“

*Versuchsvorschrift „Reduktion von Eisenoxid mit Wasserstoff“ zur
Entwicklung Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure*

Versuchsvorschrift „Prinzip der Wasserstoffentwicklungszelle“

Kurzanweisung zur Aktivierung von HydroFlex

Versuchsvorschrift „Messung der Standardpotentiale“

Versuchsvorschrift „Redoxpotential und Konzentration“

Versuchsvorschrift „Konzentrationszelle pH-Messung“

Unterlagen zum Vortrag „Endlich eine praxistaugliche Wasserstoffelektrode“

Produktsteckbrief HydroFlex



Was erwartet Sie in diesem Workshop?

In verschiedenen Experimenten soll die Praxistauglichkeit der HydroFlex erfahren werden. Aufgrund der Besonderheit dieser Elektrode ergeben sich zwei Schwerpunkte – Methoden zur Wasserstofferzeugung sowie die eigentliche Potentialmessung mit HydroFlex.

Es werden zunächst Möglichkeiten zur Erzeugung kleiner Wasserstoffmengen im Schulunterricht (Chemie in der Petrischale: Wasserstoff durch Elektrolyse; Wasserstofferzeugung mittels Kipp-Küvette) vorgestellt, bevor dann der Frage auf den Grund gegangen wird, wie eine Zink-Luft-Batterie zum Wasserstoffgenerator wird.

In den Experimenten des zweiten Schwerpunkts werden mit Hilfe von HydroFlex die Standardpotentiale an ausgewählten Halbzellen bestimmt. Aufgrund der Stabilität der Potentiale kann HydroFlex auch eingesetzt werden, um den Einfluss von Konzentrationsänderungen auf Redoxpotentiale zu untersuchen.

Mit zwei HydroFlex-Elektroden wird außerdem ein Modellversuch zur pH-Wertmessung durchgeführt.

LITERATUR:

<http://www.fachreferent-chemie.de/fortbildung/elektrochemie>

<http://www.reference-electrode.de>



Liste der Versuche

Demonstrations-Versuche zur Wasserstofferzeugung

- Chemie in der Petrischale: Wasserstoff durch Elektrolyse
- Wasserstofferzeugung mittels Zink und HCl in Kippkuvette
- Wasserstoffgenerator „Knopfzelle“

Gemeinschaftsversuch „Aktivierung von Hydroflex“

Hydroflex-Elektroden müssen vor dem Betrieb aktiviert werden. Die wenigen notwendigen Handgriffe werden gemeinsam durchgeführt, damit jeder Teilnehmer die Möglichkeit hat, eine HydroFlex-Elektrode in Betrieb zu nehmen.

Station 1: Messung von Standardpotentialen

Verschiedene Halbzellen werden gegen eine Normalwasserstoffelektrode als Bezugs-elektrode gemessen. Da unter Schulbedingungen selten die Standardbedingungen eingehalten werden, erhält man näherungsweise die Standardpotentiale, die direkt miteinander vergleichbar sind und z.B. für die Ermittlung der Potentialdifferenz einer galvanischen Zelle benutzt werden können.

- Kupfer/Kupfersulfatlösung
- Zink/Zinksulfatlösung
- Zinn/Zinnchloridlösung
- Silber/Silbernitratlösung

Station 2: Redoxpotential und Konzentration

Es wird eine Kupferhalbzelle aufgebaut und das Potential gegen eine Normalwasserstoffelektrode gemessen. Nun wird konz. Ammoniaklösung zugetropft und das Potential mit einem Messwerterfassungssystem verfolgt. Das Potential sinkt bis in den negativen Bereich ab.

Station 3: Konzentrationszellen - Modellversuch zur pH-Messung

Zwei Halbzellen, die sich nur durch ihre Konzentration unterscheiden, werden als Konzentrationszellen bezeichnet. Diese liefern nur eine geringe Spannung, die vom Konzentrationsverhältnis und der Zahl der pro Redoxsystem ausgetauschten Elektronen abhängig ist. Bei Änderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz ändert sich bei der $\text{H}_2/\text{H}^+ // \text{H}_2/\text{H}^+$ Zelle das Potential um 0,059 V.

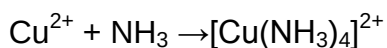


Experimente zum Selbermachen - Arbeitsblatt

Station 1: Messen Sie die Standardpotentiale verschiedener Metalle gegen die Wasserstoffelektrode HydroFlex.

Messung der Standardpotentiale	Literaturwert	Messergebnisse	Eigene Anmerkungen
Cu/Cu ²⁺	E°= 0,34V		
Zn/Zn ²⁺	E°= -0,76V		
Ag/Ag ⁺	E°= 0,80V		
Sn/Sn ²⁺	E°= -0,14V		

Station 2: Die Konzentrationsabhängigkeit von Redoxpotentialen kann beispielsweise durch die Zugabe von Ammoniak zur einer CuSO₄-Elektrolytlösung der Cu-Halbzelle verdeutlicht werden.



Führen Sie diesen Versuch durch und notieren Sie das Zellpotential vor und nach der Ammoniak-Zugabe.

ΔE_{vorher}	$\Delta E_{\text{nachher}}$	Eigene Anmerkungen

Station 3: Führen Sie eine Messreihe mit Elektrolytlösungen unterschiedlicher Konzentration wie oben beschrieben durch. Notieren Sie ihre Ergebnisse und überprüfen Sie die theoretische Überlegung, dass sich bei einer Änderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz das Potential der $\text{H}_2/\text{H}^+//\text{H}_2/\text{H}^+$ Zelle um 0,059 V verändert.

Akzeptor-Halbzelle		Donator-Halbzelle		ΔE
c_1 in mol/l	pH_1	c_2 in mol/l	pH_2	in Volt

Eigene Anmerkungen:

Weitere Informationen sind den beiliegenden Unterlagen zu den Versuchen und zum Vortrag "Endlich eine praxistaugliche Wasserstoffelektrode" zu entnehmen.

Chemie in der Petrischale

Das Standardpotential von Zink soll in einer mehrteiligen Petrischale gemessen werden. Die Wasserstoff-Halbzelle besteht aus einem Platindraht, welcher in eine 1 molare Salzsäure-Lösung taucht und durch Berühren mit einem unedlen Metall z.B. einem Eisennagel mit Wasserstoff "aufgeladen" wird. Es entsteht ein Lokalelement.

Hintergrund

Der Versuchsaufbau für eine Standard-Wasserstoffelektrode ist recht aufwändig, weshalb nach einer einfacheren Alternative gesucht wird. Eine Möglichkeit wird hier durch Bildung eines Lokalelements vorgestellt.

Gefahren



Signalwort: Gefahr

Schutzbrille tragen. Zink-Salze verursachen schwere Augenreizungen und sind gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Als Schwermetall-Salze sind sie sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung, daher nicht ins Abwasser entsorgen. Nitrate sind brandfördernd.

Chemikalien

Zinksulfatlösung, 1 molar, H302, H318, H410

Salzsäure, 1molar, H290, H314, H335

Kaliumnitratlösung, H272

Materialien

mehrteilige Petrischale

Platindraht

Zinkspan

Eisennagel

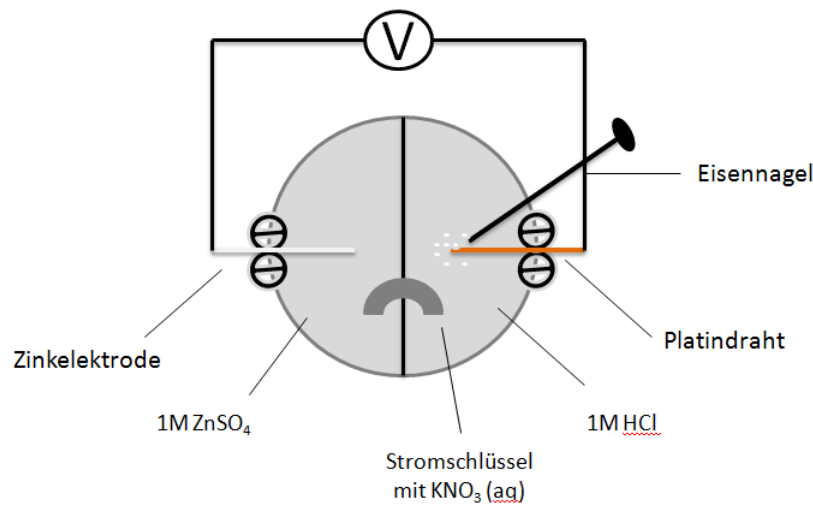
2 Krokodilklemmen

Filterpapier als Stromschlüssel

Messgerät zur Spannungsmessung

Versuchsaufbau

Exemplarisch ist der Versuchsaufbau mit einer Zn/Zn^{2+} Halbzelle dargestellt. Zur Messung der Standardpotentiale kann ein analoges Demonstrationsmultimeter oder ein Messwerterfassungssystem verwendet werden.



Versuchsergebnis

Der Eisennagel und der Platindraht bilden im Elektrolyten Salzsäure ein Lokalelement, also ein kurzgeschlossenes galvanisches Element. Dabei entsteht Wasserstoff, der am Platindraht adsorbiert. Nun liegt eine Normal-Wasserstoffelektrode vor und es kann das Standardpotential von Zink am Spannungsmessgerät abgelesen werden.

Erklärung

Eine typische Normal-Wasserstoffelektrode besteht aus einem Platindraht, welcher von Wasserstoffgas umspült wird. Im diesem Versuchsaufbau wird das Hantieren mit Gasspeichern vermieden, indem direkt am Platin durch eine Lokalelement-Bildung Wasserstoff produziert wird.

Die bei der Reaktion $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ entstehenden Elektronen fließen dabei zum Platindraht. Sie reagieren dort mit H_3O^+ -Ionen und an der Oberfläche des Pt-Drahtes entwickelt sich H_2 .

Entsorgung

Entsorgung entsprechend der schulischen Vorschriften.

Literatur

- [1] Klein aber fein: Die Petrischale als elektrochemisches Minimalsystem; Ruf, Werner und Full, Roland; CHEMKON (Weinh.) Wiley-VCH GmbH, D-69451 Weinheim, 1998
- [2] Anorganische Chemie; Riedel, Erwin und Janiak, Christoph; De Gruyter, Berlin, 2011

Reduktion von Eisenoxid mit Wasserstoff

In einer Pipette wird rotes Eisenoxid erhitzt und ein Wasserstoffstrom darübergeleitet. Der Wasserstoff wird in einem regulierbaren Minigasentwickler hergestellt. Als Rückschlagsicherung dient ein kleiner Stahlwollpropfen in der Pipette. Der Versuch ist als Schülerversuch geeignet.

Hintergrund

Die Reduktion mit Wasserstoff ist ein Grundversuch. Die Reduktion von rotem Eisenoxid zu fein verteiltem, schwarzem Eisen lässt sich nicht nur an der Farbe, sondern auch durch die magnetischen Eigenschaften des Eisens erkennen.

Gefahren



Signalwort Gefahr

Schutzbrille tragen. Wasserstoff wird nur in kleinen Mengen hergestellt, so dass auf eine Knallgasprobe verzichtet werden kann. Zink, (die entstehenden) Zinksalze und Kupfersulfat sind als Schwermetall-Salze sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung, daher nicht ins Abwasser entsorgen.

Chemikalien

Zink-Granalien H 410

Schwefelsäure, 1 molar, nach GHS keine Einstufung

Kupfersulfatlösung, 1 molar, H 302, H 319, H 315, H 410

Eisen (III)-oxid

Materialien

Kipp-Küvette als Wasserstoffgasentwickler (Bezugsquelle: Hedinger)

Gummistopfen mit eine Bohrung, dazu passender Zweiwegehahn

Pasteurpipette aus Glas mit passendem Schlauchstück

Mikrospatel, Metalldraht zum Einschieben der Rückschlagsicherung

Stahlwolle 000 für die Rückschlagsicherung,

Bunsenbrenner

Vorbereitung der Kippküvette

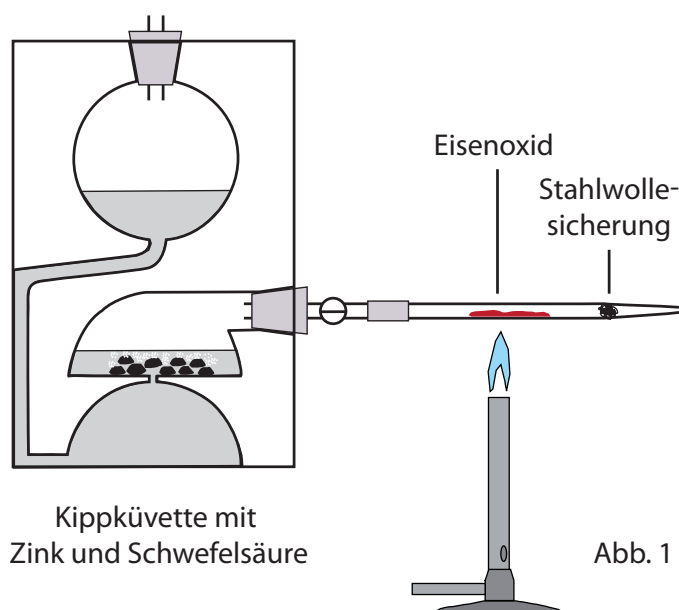
Zinkgranalien werden durch die seitliche Öffnung in den mittleren Hohlraum (Reaktionsraum) eingefüllt. Schwefelsäure (zur Beschleunigung der Reaktion mit wenig Kupfersulfatlösung versetzt) wird durch die obere Öffnung eingefüllt, so dass die Zinkgranalien bedeckt sind. Jetzt kann der Stopfen mit dem Zweiwegehahn in die seitliche Öffnung hineingesteckt werden (Abb. 1). Ist der Hahn geschlossen, wird die Flüssigkeit in den oberen Vorratsbehälter zurückgedrängt.

Reduktion von Eisenoxid mit Wasserstoff

Vorbereitung der Pipette und Versuchsdurchführung

Ein kleiner Stahlwollepfropfen wird mit einem Metalldraht in die Glaspipette eingeschoben, dann das Eisenoxid eingefüllt (Abb. 1). Die Pipette wird jetzt über das Schlauchstück mit dem Zweiwegehahn verbunden.

Der Zweiwegehahn wird geöffnet, so dass die Schwefelsäure in den Reaktionsraum zurückfließt. Wenn eine kräftige Gasentwicklung eingesetzt hat, wird das Eisenoxid bis zum Farbumschlag nach schwarz erhitzt (Abb. 1).



Nach dem Schließen des Zweiwegehahns wird der Brenner abgestellt und die magnetischen Eigenschaften des Reaktionsproduktes getestet.

V Versuchsergebnis

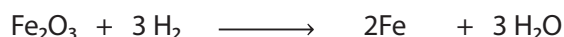
Die rote Eisenoxid wird zu einem schwarzen Pulver, das magnetisch ist.

Erklärung

Aus Zink und Schwefelsäure wird Wasserstoff in einer exothermen Reaktion entwickelt:



Wasserstoff reduziert das Eisenoxid zu Eisen in einer endothermen Reaktion:



Entsorgung

Kippkuvette mit Füllung kann wiederverwendet werden. Sonst Entsorgung der Lsg. im Schwermetallabfall.

Literatur:

<http://mattson.creighton.edu/PipetteRxn/index.html>

Prinzip der Wasserstoffentwicklungszelle

Die Wasserstoffentwicklungszelle ist eine Batterie bestehend aus einer Zinkelektrode als Anode und einer Raney-Nickel-Elektrode in Lauge als Kathode. Werden beide Elektroden über ein Kabel oder einen Widerstand als Verbraucher kurzgeschlossen, beginnt ein entsprechender Strom zu fließen und an der Kathode entsteht proportional zu diesem Strom Wasserstoff.

Kathodenreaktion



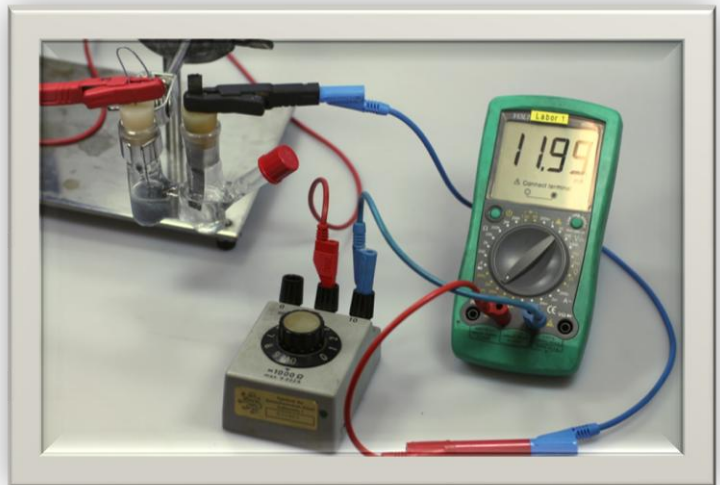
Anodenreaktion

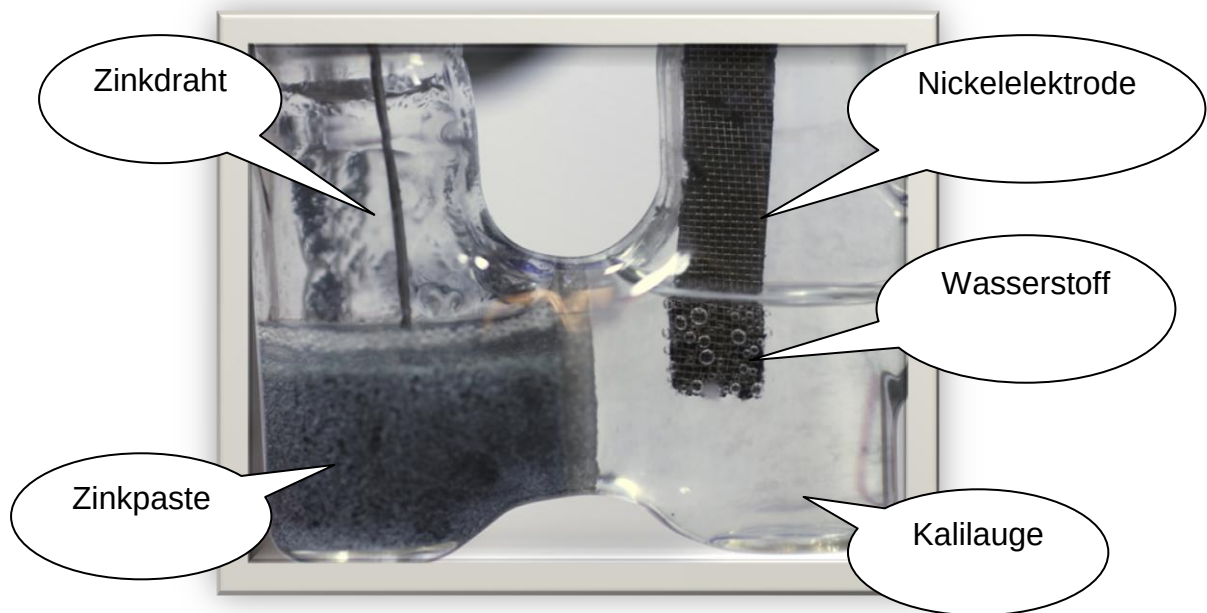


Gesamtreaktion



Versuchsaufbau





Gefahren



Signalwort: Gefahr

Schutzbrille und Schutzhandschuhe sowie Kittel tragen. 1 mol/l Kalilauge bzw. 1 mol/l Natronlauge verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

Die Zinkpaste ist den örtlichen Vorschriften entsprechend zu entsorgen.

Chemikalien

- 1 M Kalilauge oder 1 M Natronlauge
- Zinkpaste (Zinkpulver in Wasser aufgeschlämmt)

Materialien

- Zinkdraht
- Platindraht oder Nickelnetz, alternativ Raney-Nickelelektrode (Gaskatel)
- Kabel mit 2 Krokodilklemmen
- Gegebenenfalls einen Widerstand oder Widerstandsdekade und Multimeter zur Strommessung
- Durch eine Fritte zweigeteilte Glaszelle oder 2 Bechergläser und eine Salzbrücke

Versuch

In eine Hälfte des Gefäßes wird die Zinkpaste eingefüllt und der Zinkdraht eingetaucht. In die andere Hälfte wird Lauge eingefüllt und je nach Verfügbarkeit ein Platindraht, ein Nickelnetz oder die Raney-Nickel-Elektrode eingetaucht. Beide Halbzellen können direkt über Krokodilklemmen und ein Kabel kurzgeschlossen oder aber über einen Widerstand miteinander verbunden werden.

An dem Platindraht/Nickelnetz/Raney-Nickel-Elektrode setzt eine Gasentwicklung ein.

Erklärung

Zink ist unedler als Wasserstoff. Daher wird Zink oxidiert. Im Gegenzug werden an der Kathode die Hydroxidionen zu Wasserstoff reduziert.

Anmerkung

Aus dem gemessenen Strom kann die erzeugte Wasserstoffmenge errechnet werden.

Gemessene Potentiale sind verfälscht aufgrund des Sauerstoffs, der zugegen ist.

Literatur

z. B. Patent EP 2692903 A1

Aktivierung von HydroFlex



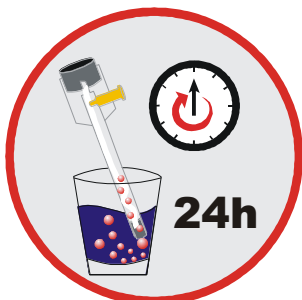
Entfernen Sie als erstes die Schutzhülse der Gasdiffusionselektrode.

Stellen Sie mit dem Sechskantschlüssel (3 mm) die Einstellscheibe zwischen 0 und 1 ein.



Stellen Sie die HydroFlex® in ein mit Wasser gefülltes Gefäß. Nach 60 Minuten können Sie den Wasserstoff durch die Gasdiffusionselektrode perlen sehen: ca. 5 ml / h.

Jetzt stellen Sie mit dem Sechskantschlüssel die gewünschte Laufzeit zwischen 1 und 12 Monate ein. Für einen sparsamen Verbrauch wählen Sie die Stellung 6.



Zur Sicherheit stellen Sie die HydroFlex® erneut für 24 Stunden in ein mit Wasser gefülltes Gefäß. Danach ist die HydroFlex® einsatzbereit. Bitte verändern Sie die Laufzeiteinstellung nicht mehr. HydroFlex muss während dieser Zeit in einem Gefäß mit Elektrolyt, z. B. 1molare Schwefelsäure oder Salzsäure aufbewahrt werden.

WICHTIG

Notieren Sie das Aktivierungsdatum auf dem Aufkleber.



Messung der Standardpotentiale

Verschiedene Halbzellen werden gegen eine Normalwasserstoffelektrode als Bezugselektrode gemessen. Da unter Schulbedingungen selten die Standardbedingungen eingehalten werden, erhält man näherungsweise die Standardpotentiale, die direkt miteinander vergleichbar sind und z.B. für die Ermittlung der Potentialdifferenz einer galvanischen Zelle genutzt werden können.

Hintergrund

Die Besonderheit des Versuches liegt im einfachen Handling der eingesetzten Normalwasserstoffelektrode. Die meisten im Lehrmittelhandel käuflichen Elektroden sind für den Einsatz in der Schule untauglich (Platinierung und Wasserstoff aus der Gasflasche nötig). Hier wird die HydroFlex®-Elektrode der Firma Gaskatel verwendet. Diese besitzt einen internen Wasserstoffgenerator, der mit einer Gasdiffusionselektrode kombiniert ist. Nach etwa 1/2 Jahr ist der Generator erschöpft und muss gewechselt werden.

Die ausgewählten Metalle ermöglichen eine genaue Messung der Halbzellenpotentiale. Zinnchlorid löst sich nicht vollständig, sondern bildet einen weißen Niederschlag. Es handelt sich dabei um basisches Zinnchlorid. Dieses nimmt aber keinen Einfluss auf das gemessene Potential [1, Seite 128].

Nicht in die Messung aufgenommen wurde Magnesium, da hier aufgrund der Nebenreaktion mit Wasser das Potential weniger negativ ist, als der Literaturwert. Eisen liefert ebenso ungenaue Werte. Nickel und Blei werden aufgrund ihrer cancerogener bzw. toxischer Eigenschaften nicht verwendet.

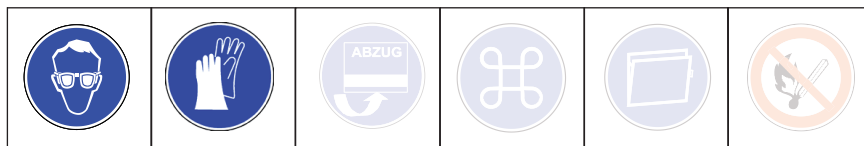
Gefahren



Signalwort: Gefahr

Kupfer-, Zinn- und Zink-Salze verursachen schwere Augenreizungen und sind gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Silbersalze verursachen schwere Haut- und Augenschäden. Zinnsalze können allergische Hautreaktionen verursachen. Schwermetall-Salze sind sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung, daher nicht ins Abwasser entsorgen. Nitrate sind brandfördernd.

Die Wasserstoffmengen der Elektrode sind minimal, es geht keine Gefährdung davon aus (die Wasserstoffentwicklung ist nur bei Aktivierung der Elektrode zu beobachten).



Schutzbrille, Handschuhe und Mundschutz tragen. BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. BEI EXPOSITION oder Unwohlsein: Sofort GIFTINFORMATIONEN-ZENTRUM oder Arzt anrufen.

Messung der Standardpotentiale

Chemikalien

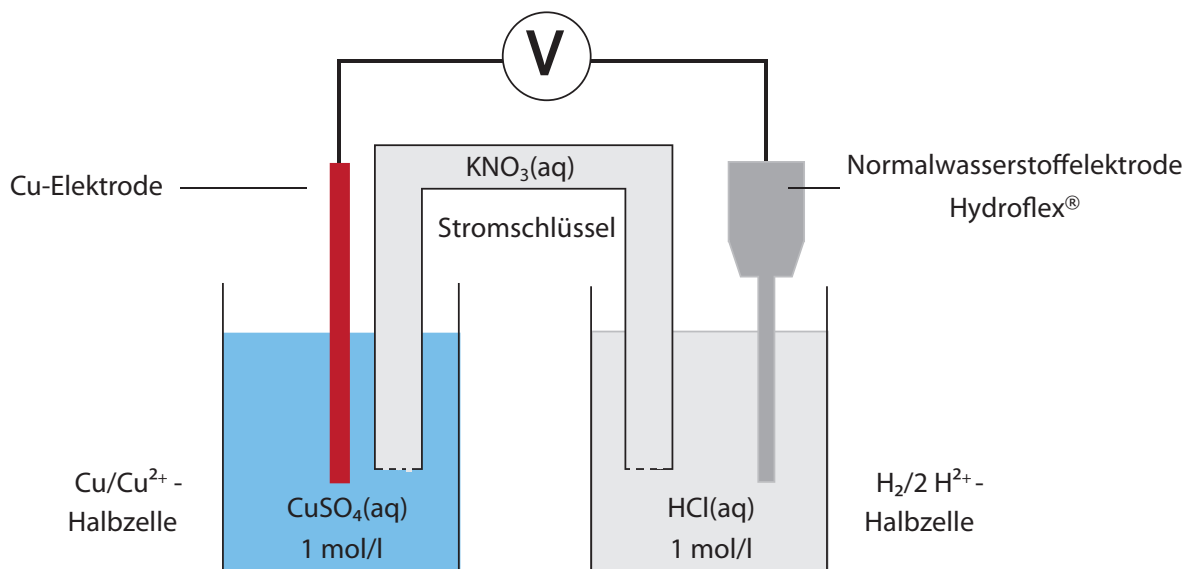
- Silbernitratlösung, 1 molar, H 272, H 314, H 410 
- Kupfersulfatlösung, 1 molar, H 302, H 319, H 315, H 410 
- Zinn-II-chloridlösung, 1 molar, H 302, H 315, H 317, H 319, H 335 
- Zinksulfatlösung, 1 molar, H 302, H 318, H 410 
- Kaliumnitratlösung, H 272 
- Salzsäure, 1 molar, nach GHS keine Einstufung

Materialien

- 2 Bechergläser, 100 ml, breite Form oder Glaströge zum Aufbau der Halbzellen
- Silber-, Kupfer- und Zinkelektroden (Plattenelektroden) mit Buchse
- Zinnspan oder Zinnfigur mit Krokodilklemme
- Stromschlüssel mit Stopfen
- HydroFlex®-Elektrode (muss aktiviert werden, Bedienungsanleitung beachten),
- Messleitungen
- Messgerät für Spannung z. B. Demo-Voltmeter, alternativ Messwerterfassungssystem

Versuchsaufbau

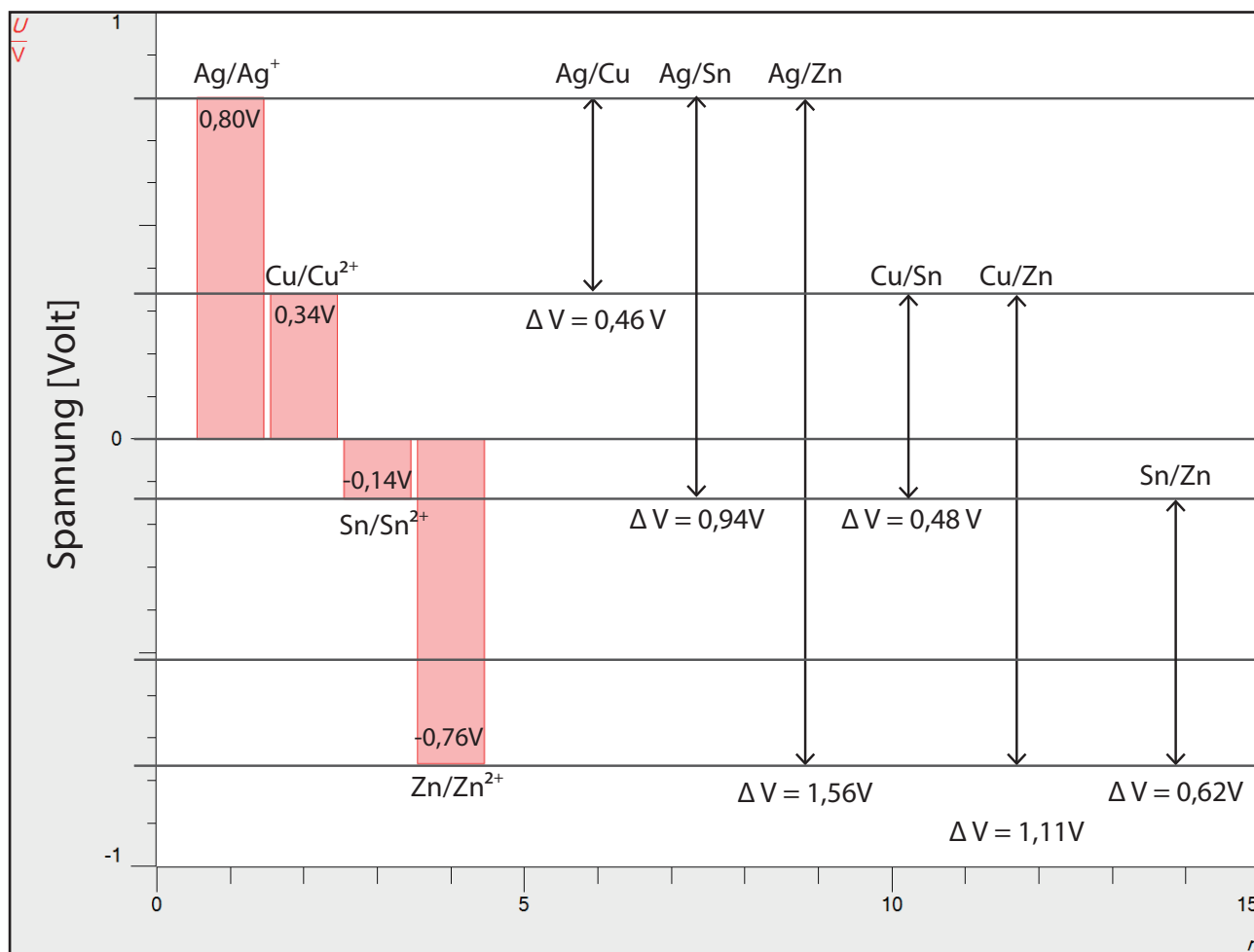
Exemplarisch ist der Versuchsaufbau mit einer Cu/Cu²⁺-Halbzelle dargestellt. Zur Messung der Standardpotentiale kann ein analoges Demonstrationsmultimeter oder ein Messwerterfassungssystem verwendet werden.



Die Verwendung von Halbzellen in getrennten Gefäßen mit Stromschlüssel ermöglicht den schnellen Wechsel zwischen den zu messenden Redoxsystemen.

Messung der Standardpotentiale

Versuchsergebnis

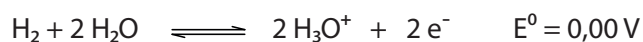


Wird gegen die Zink- bzw. Zinn-Halbzelle gemessen, sind die beiden Metalle das unedlere System, Zinn bzw. Zink gehen in Lösung. Wird gegen die Kupfer- bzw. Silber-Halbzelle gemessen, geht Wasserstoff als unedleres System in Lösung. Dies lässt sich bei einem analogen Messgerät an der unterschiedlichen Richtung des Zeigerausschlags erkennen. Wird mit einem Messwerterfassungssystem gearbeitet, erhält man positive oder negative Werte für die Spannungsanzeige.

Die EMK, die eine galvanische Zelle aus der Kombination zweier Halbzellen liefert, lässt sich grafisch sofort ablesen.

Erklärung

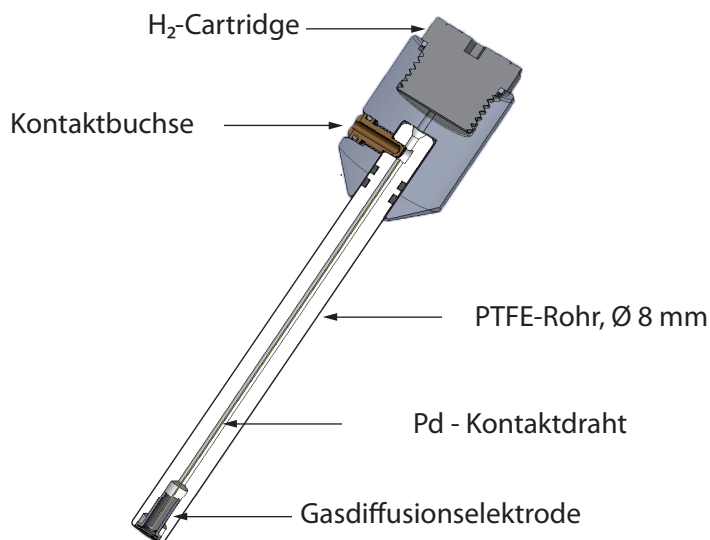
Zwischen Halbzellen kann man nur Potentialdifferenzen messen. Daher braucht man eine Bezugselektrode, dazu dient die Normal-Wasserstoffelektrode. Dies ist normalerweise ein Platinblech, das von Wasserstoffgas umspült wird und in eine Säurelösung mit der Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/l}$ taucht (bei 1013 hPa und 25 °C, nach Lit. 2). Das Potential dieser Elektrode wurde 1912 auf 0,00 V festgelegt:



Die HydroFlex®-Elektrode erlaubt jetzt auch Messungen der Standardpotentiale in der Schule ohne großen

Messung der Standardpotentiale

Aufwand, ein interner Wasserstoffgenerator ersetzt die Wasserstoffflasche. Eine Platinierung ist nicht mehr nötig. Der in der H₂-Cartridge erzeugte Wasserstoff gelangt durch einen Kanal zu der Gasdiffusionselektrode. Diese wird dann in den Elektrolyten getaucht, wobei dieser sich z.T. mit Wasserstoff und mit Elektrolyt füllt. (nach Lit. 3). Allerdings kann man die Wasserstoffbläschen nur sehen, wenn man die Elektrode aktiviert. Danach wird die Elektrode auf eine schwächere Wasserstoffentwicklung, und damit längere Nutzbarkeit, eingestellt. Die Bedienungsanleitung ist im Internet verfügbar (Lit. 3).



Bildmaterial © Gaskatel, nach Lit. 2

Bezugsquelle

Die HydroFlex®- Elektrode erhält man bei der Gaskatel GmbH Holländische Straße 195 Gebäude M 11, D - 34127 Kassel, Tel.: +49 (0)561 / 5 91 90, www.gaskatel.de.

Eine HydroFlex®-Elektrode kostet 159,00 € , eine Ersatz-Cartridge 13,20 € (jeweils plus MwSt.). Es gibt einen Online-Shop unter shop.gaskatel.de.

Entsorgung

Lösungen wieder in die Vorratsflaschen zurückschütten, sie können mehrmals verwendet werden.

Literatur

- (1) Handbuch der Experimentellen Chemie, Sekundarbereich II, Band 5: Elektrochemie; Glöckler, Wolfgang und Jansen, Walter und Bade, Hans Joachim und Weissenhorn, Rudolf Georg; Aulis Verlag Deubner, Köln, 1994
- (2) Beck, W. (Hrsg.) et. al.: Chemie 3. Oldenburg, München 1996 .
- (3) http://gaskatel.org/de/downloads/20120211_Manual_Hydroflex_de.pdf

Redoxpotential und Konzentration

Es wird eine Kupferhalbzelle aufgebaut und das Potential gegen eine Normalwasserstoffelektrode gemessen. Nun wird konz. Ammoniaklösung zugetropft und das Potential mit einem Messwerterfassungssystem verfolgt. Das Potential sinkt bis in den negativen Bereich ab.

Hintergrund

Mit der HydroFlex®-Elektrode (Lit. 2) lassen sich auch längere Messungen problemlos durchführen. Dies ist z.B. mit Platin-Elektroden, die durch Elektrolyse mit Wasserstoff beladen werden, nicht möglich. So kann sehr anschaulich die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials aufgezeigt werden.

Gefahren



Signalwort: Gefahr

Schutzbrille tragen. Kupfersalze verursachen schwere Augenreizungen und sind gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Als Schwermetall-Salze sind sie sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung, daher nicht ins Abwasser entsorgen.

Konz. Ammoniak verursacht schwere Verätzungen der Haut und Augen und kann die Atemwege reizen. Ammoniak ist sehr giftig für Wasserorganismen. Nitrate sind brandfördernd. Die Wasserstoffmengen der HydroFlex®-Elektrode sind minimal, es geht keine Gefährdung davon aus (die Wasserstoffentwicklung ist nur bei Aktivierung der Elektrode zu beobachten).

Chemikalien

Kupfersulfatlösung, 0,1 molar, H 302, H 319, H 315, H 410
 Ammoniaklösung, 25%
 Kaliumnitratlösung, H 272
 Schwefelsäure, 1 molar, nach GHS keine Einstufung

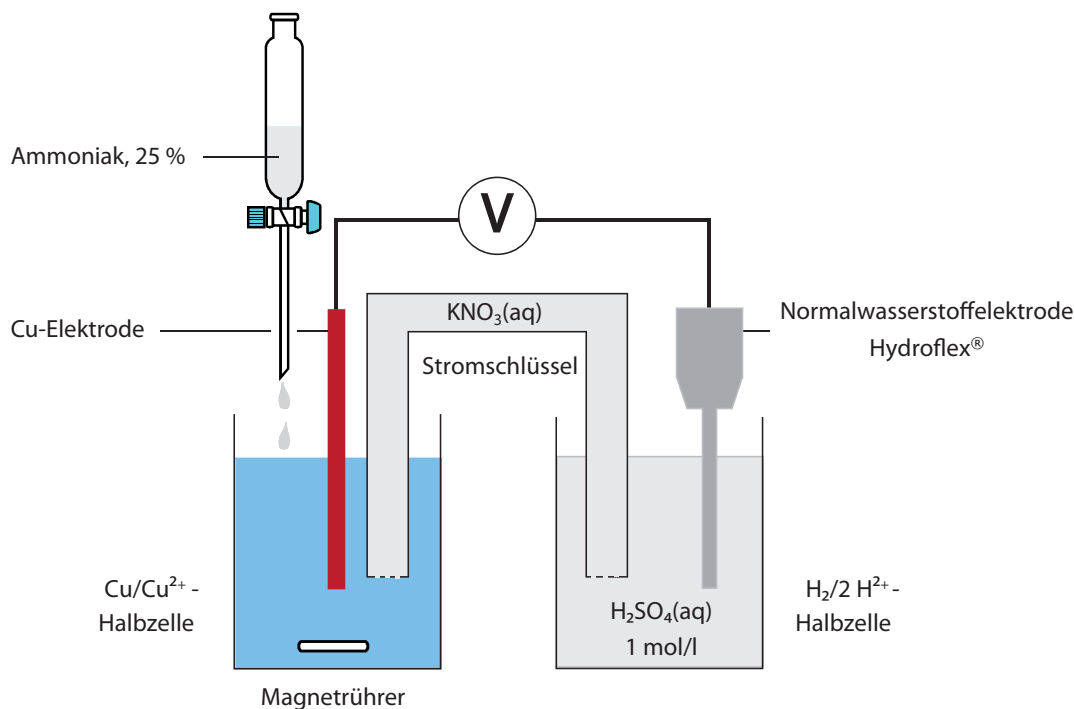
Materialien

2 Bechergläser, 100 ml, breite Form oder Glaströge zum Aufbau der Halbzellen
 Kupferelektrode (Plattenelektrode) mit Buchse
 Magnetrührer
 Tropftrichter mit Druckausgleich, 100 ml, mit Stativmaterial
 Laborboy (Hebebühne)
 Stromschlüssel mit Stopfen
 HydroFlex®-Elektrode (muss aktiviert werden, Bedienungsanleitung beachten),
 Messleitungen
 Messwerterfassungssystem, z.B. Sensor-CASSY mit CASSY-LAB 2

Redoxpotential und Konzentration

Versuchsaufbau

Der Versuch wird wie bei der Messung der Halbzellenpotentiale aufgebaut. Damit nicht so viel Ammoniak zugetropft werden muss, geht man von einer 0,1 mol/l Kupfersulfatlösung aus. Ammoniak langsam zutropfen und mit dem Magnetrührer rühren. So lange zutropfen, bis sich das Potential nicht mehr ändert.

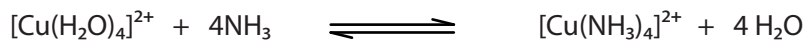


Versuchsergebnis

Die Lösung wird tiefblau. Die Spannung wird immer geringer, bis sie sogar leicht negativ wird.

Erklärung

Durch die Zugabe von konz. Ammoniak-Lösung bildet sich der tiefblau gefärbte Kupfertetraamin-Komplex:



Das Gleichgewicht liegt stark auf der rechten Seite. Dadurch wird die Konzentration der freien Kupfer-Ionen stark herabgesetzt.

Über die Nernstsche Gleichung lässt sich der Einfluss der Konzentration auf das Potential berechnen (Lit. 1).

Entsorgung

Lösungen wieder in den Abfallbehälter für Schwermetalle, saure und alkalische Abfälle geben.

Literatur

- (1) Beck, W. (Hrsg.) et. al.: Chemie 3. Oldenburg, München 1996.
- (2) http://gaskatel.org/de/downloads/20120211_Manual_Hydroflex_de.pdf

pH-Messung durch Konzentrationszellen

Zwei Halbzellen, die sich nur durch ihre Konzentration unterscheiden, werden als Konzentrationszellen bezeichnet. Diese liefern nur eine geringe Spannung, die vom Konzentrationsverhältnis und der Zahl der pro Redoxsystem ausgetauschten Elektronen abhängig ist. Bei Änderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz ändert sich bei einer Wasserstoff-Konzentrationszelle das Potential um 0,059 V.

Mit zwei Hydroflex-Elektroden müsste eine pH-Wert-Messung möglich sein. Die tatsächlich gemessenen Werte weichen von den berechneten Werten allerdings ab.

Hintergrund

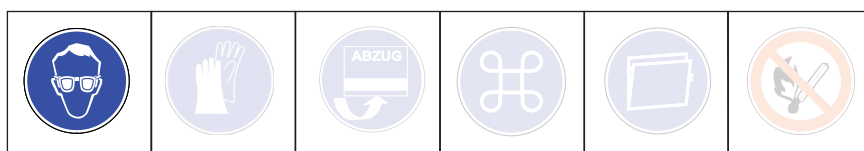
Die Wasserstoffelektrode der Firma Gaskatel, die HydroFlex®-Elektrode (Lit. 1), lässt sich im Schulbetrieb einfach handhaben. Damit soll ein Modellversuch aufgebaut werden, der zeigt, wie man den pH-Wert messen kann.

Gefahren



Signalwort: - - -

Die Wasserstoffmengen der Elektrode sind minimal, es geht keine Gefährdung davon aus (die Wasserstoffentwicklung ist nur bei Aktivierung der Elektrode zu beobachten).



Chemikalien

Salzsäure, 1 mol/l, 0,1 mol/l, 0,01 mol/l, 0,001 mol/l, nach GHS ohne Einstufung
Kaliumchloridlösung

Materialien

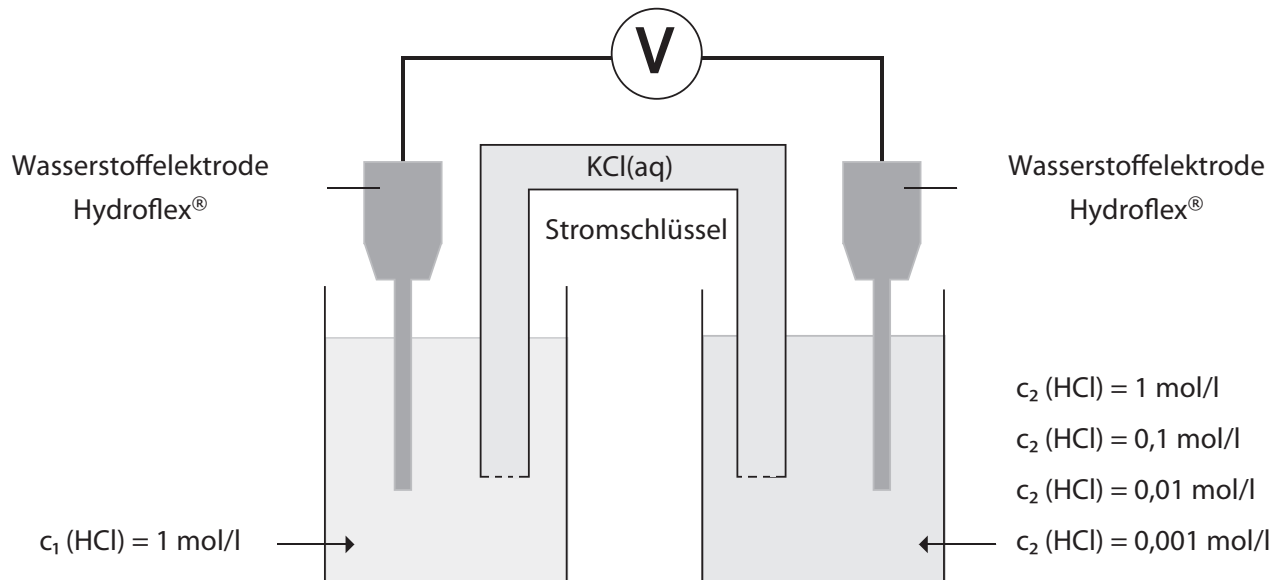
2 Bechergläser, 100 ml, breite Form oder Glaströge zum Aufbau der Halbzellen
2 HydroFlex®-Elektroden
Stromschlüssel mit Stopfen
Messwerterfassungssystem, z. B. CASSY-Lab mit Pocket-CASSY und UIP-Sensor S

Entsorgung

Die Lösungen können ins Abwasser entsorgt werden.

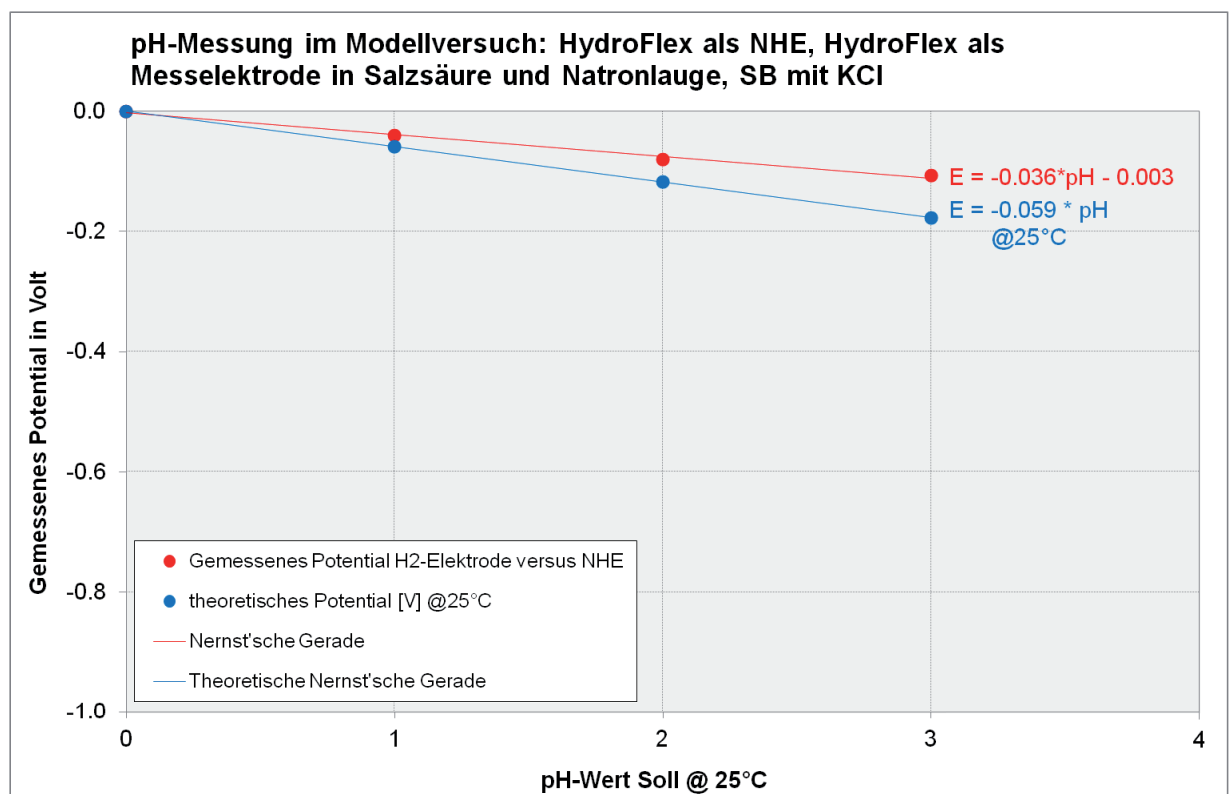
pH-Messung durch Konzentrationszellen

Versuchsaufbau



Versuchsergebnis

Die rote Gerade zeigt die tatsächlich gemessenen Potentiale. Sie ist linear, weicht aber vom theoretisch berechnetem Potential ab.



pH-Messung durch Konzentrationszellen

Erklärung (nach Lit. 2. und 3)

Für eine bessere Übersicht werden in einer Tabelle noch einmal die Konzentrationen der Halbzellen und die berechnete Potentialdifferenz dargestellt:

Nr.	c_1 [mol/l]	pH ₁ (Donator)	c_2 [mol/l]	pH ₂ (Akezeptor)	U [V] berechnet
1	1	0	1	0	0
2	1	0	0,1	1	- 0,059
3	1	0	0,01	2	- 1,118
4	1	0	0,001	3	- 1,177

Wie wird die Potentialdifferenz berechnet?

Wie in jedem Redoxsystem liegt ein Gleichgewicht vor, hier zwischen Wasserstoffmolekülen, welche die Elektrode umspülen, und den Wasserstoffionen (Oxoniumionen) in der Lösung. Man spricht vom Lösungsdruck, das Gleichgewicht liegt allerdings stark auf der linken Seite.



Liegen unterschiedliche Wasserstoffionenkonzentrationen in den Halbzellen vor, ist das System bestrebt, die Konzentrationen auszugleichen. In der Halbzelle mit der höheren Konzentration werden sich daher Wasserstoffmoleküle abscheiden (Pluspol, Kathode), in der Halbzelle mit der verdünnteren Lösung werden Wasserstoffmoleküle in Lösung gehen (Minuspole, Anode). Dadurch fließt ein Strom von der verdünnteren zur konzentrierteren Halbzelle, solange, bis sich die Konzentrationen angeglichen haben.

Offensichtlich ist die gemessene Spannung vom Konzentrationsverhältnis der Halbzellen zueinander abhängig. Die Konzentrationsabhängigkeit einer Halbzelle wird durch die *Nernstsche Gleichung* beschrieben.

Für das beliebige Redoxsystem



gilt die Nernstsche Gleichung

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

Feststoffe bzw. Gase werden in ihrer Konzentration als konstant angesehen, in der Wasserstoffhalbzelle vereinfacht sich die Gleichung auf

$$E = E^0 + 0,059 \text{ V} \cdot \lg c(\text{H}^+)$$

Für die Berechnung der Potentialdifferenz der beiden Wasserstoffhalbzellen gilt:

$$\Delta E = E_{\text{Donator-Halbzelle}} - E_{\text{Akzeptor-Halbzelle}}$$

pH-Messung durch Konzentrationszellen

Für die Donator -Halbzelle $c_1 = 1 \text{ mol/l}$ (hier findet die Reduktion = Kathode statt) und die Akzeptor-Halbzelle $c_2 = 0,1 \text{ mol/l}$ (hier findet die Oxidation = Anode statt) ergibt sich folgende Potentialdifferenz:

$$\Delta E = [E^0_{(H/H^+)} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg c_2 (H^+)] - [E^0_{(H/H^+)} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg c_1 (H^+)]$$

E^0 kürzt sich heraus und die Gleichung vereinfacht sich auf:

$$\Delta E = 0,059 \text{ V} \cdot [\lg c_2 (H^+) - \lg c_1 (H^+)]$$

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

$$\Delta E = 0,059 \text{ V} \cdot \lg c_2 (H^+)$$

$$\Delta E = 0,059 \text{ V} \cdot (-\text{pH}_2)$$

Warum weichen die in der Realität gemessenen Potentiale von den berechneten Potentialen ab?

Der Hauptgrund liegt in den Diffusionspotentialen, die bei der theoretischen Berechnung nicht berücksichtigt werden. Je nach Stromschlüssel oder Elektrolyt erhält man andere Diffusionspotentiale, welche die erwarteten Werte verfälschen.

Daneben spielen Ungenauigkeiten bei der Herstellung der Salzsäurelösungen bzw. die Temperatur eine untergeordnete Rolle.

Ausblick

Der Versuch zeigt ein mögliches Ziel, wie in Zukunft pH-Werte ohne eine empfindliche, alternde und dadurch träge Glaselektrode gemessen werden können.

Bereits zur Marktreife entwickelt ist eine pH-Elektrode der Firma Gaskatel, Kassel bei der neben einer Silber-Silberchloridelektrode eine Wasserstoffelektrode eingesetzt wird. Sie ist unter dem Namen **pHydrunio** erhältlich (Lit. 4).

Literatur

- (1) http://gaskatel.org/de/downloads/20120211_Manual_Hydroflex_de.pdf
- (2) Beck, W. (Hrsg.) et. al.: Chemie 3. Oldenburg, München 1996 .
- (3) Fischer, W; H. Deisenberger: C₃ Stoffe - Reaktionen - Energie. Buchner, Bamberg, 1988
- (4) http://www.gaskatel.de/de/produkte/phydrunio/phydrunio_index.html

Endlich eine praxistaugliche Wasserstoffelektrode



Dr. Tanja Kurzenknabe, Gaskatel GmbH Kassel

Denise Böhm, Didaktik der Chemie, Universität Würzburg

12.04.2014, Kassel

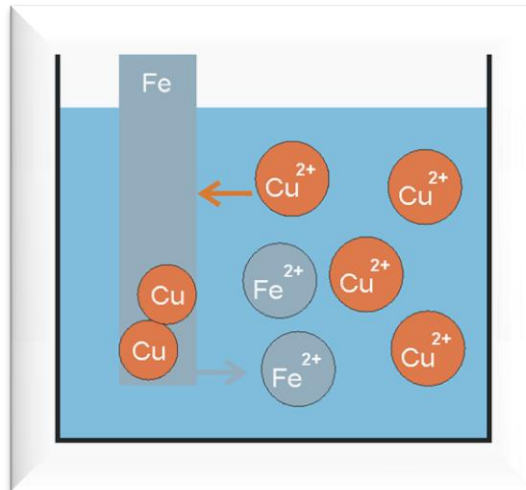


- ❖ Entstehung von Potentialen - Selbstverkupferung
- ❖ Normgerechte Potentialmessung
- ❖ HydroFlex – die einfache Lösung
- ❖ Potentiale messen
- ❖ Wasserstoff-pH-Elektrode

Denise Böhm

- ❖ Praktische Umsetzungen
- ❖ Versuche
 - ❖ Messung von Standardpotentialen
 - ❖ Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen
 - ❖ pH-Messungen



Selbst-Verkupferung von **Eisen** in einer **Kupfersulfatlösung**

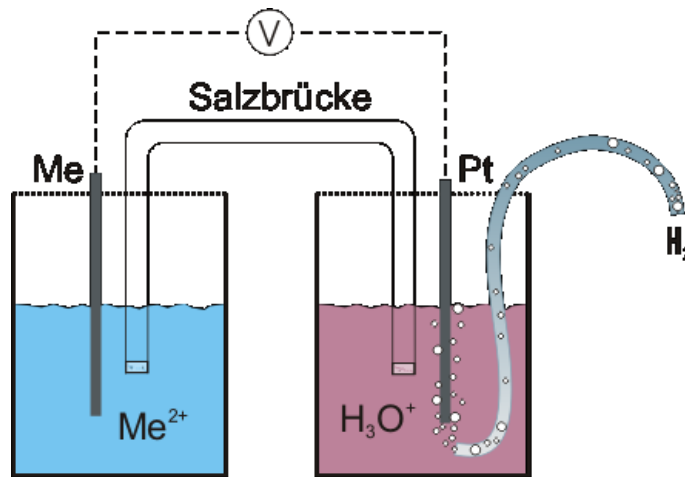
Oxidation : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

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



Wasserstoffreferenzelektrode:

Per Definition ist das Potenzial 0 Volt bei allen Temperaturen.

**SHE – Standard-Wasserstoff-Elektrode**

Aktivität Säure $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/L}$

(z. B. Salzsäure $c = 1.18 \text{ mol/L}$)

$P(\text{H}_2) = 1.000 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$

$T = 298.15 \text{ K}$

NHE – Normal-Wasserstoff-Elektrode

Konzentration Säure $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/L}$

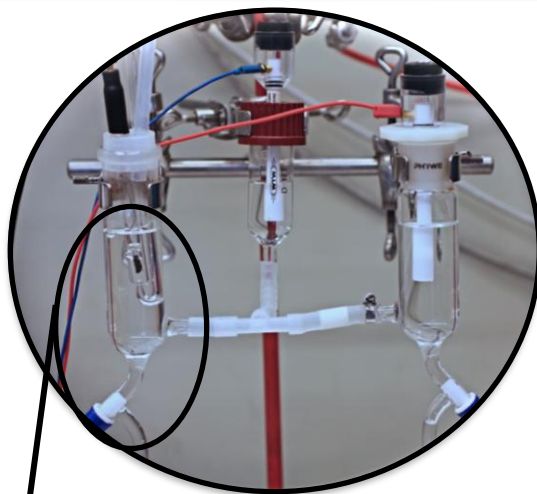
$P(\text{H}_2) = 1.013 \text{ bar} = 101,3 \text{ kPa}$

$T = 298.15 \text{ K}$

→ Tabellenwerke geben Potenziale bezogen auf SHE an

→ Direkter Vergleich Messwerte mit Literatur





Kernstück ist platinisiertes Platinblech, welches vor **jeder Messreihe** neu zu platinieren ist.

- Chemische Reinigung des Bleches in Königswasser und konz. HNO₃
- Elektrochemische Reinigung in 0.1 M HNO₃
- Platinierung
- Zeitaufwändig**
- Blech muss mit Wasserstoffumspült werden: **Druckflasche!!!**



Platinelektrode, Gasröhrchen, 2 Glashalbzellen. Phywe Systeme GmbH & Co. KG, Göttingen



Chemie in der Petrischale: Wasserstoff durch Elektrolyse

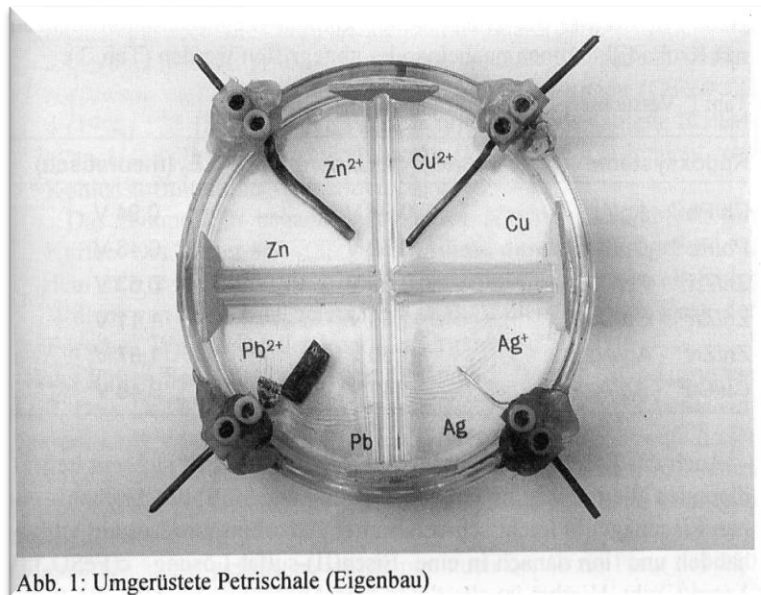
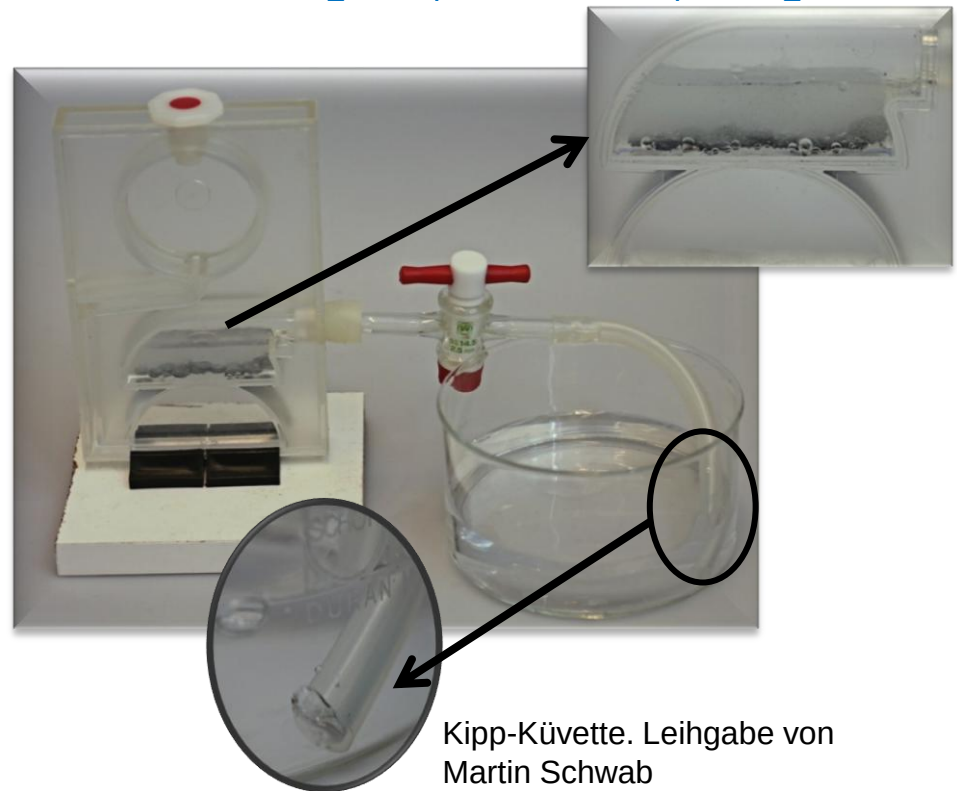


Abb. 1: Umgerüstete Petrischale (Eigenbau)

Quelle: Endlich eine funktionierende Wasserstoffelektrode,
Vortrag von Martin Schwab, Pelham 2012
<http://www.fachreferent-chemie.de>

Kipp-Küvette: Wasserstoff durch Chemie

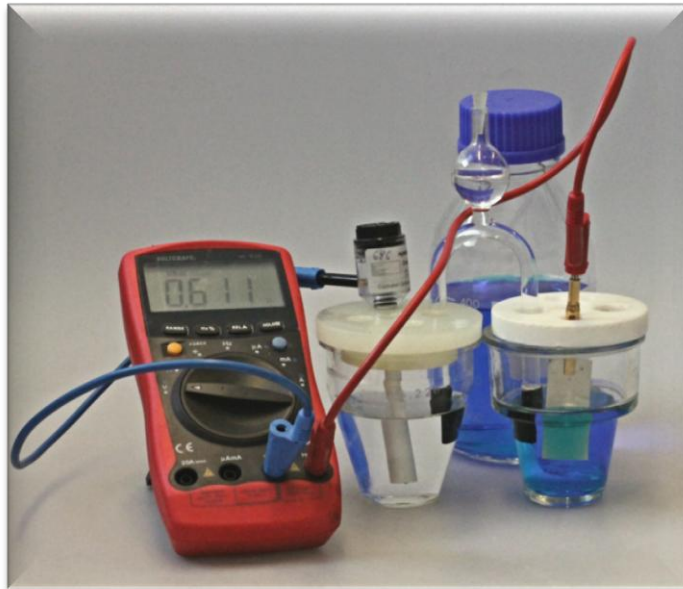


Kipp-Küvette. Leihgabe von
Martin Schwab
<http://www.fachreferent-chemie.de>



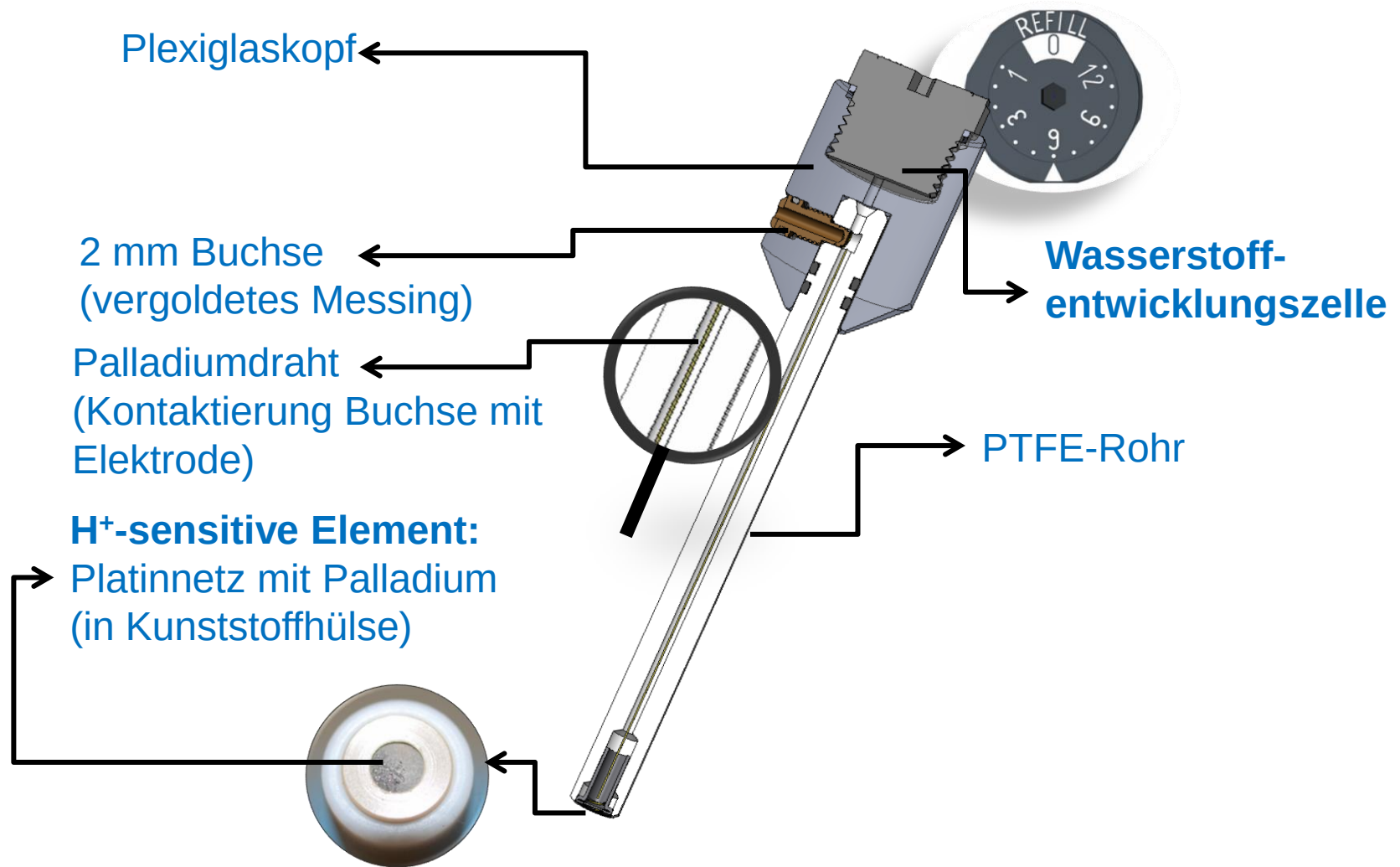
HydroFlex –DIE Wasserstoffelektrode im Stiftformat

- **stabiles** Wasserstoffpotential
- **interne** Wasserstoffversorgung liefert H₂ für 6 Monate
- arbeitet **OHNE** Innenelektrolyten
- **keine** Verunreinigung der Messlösung durch Fremdionen



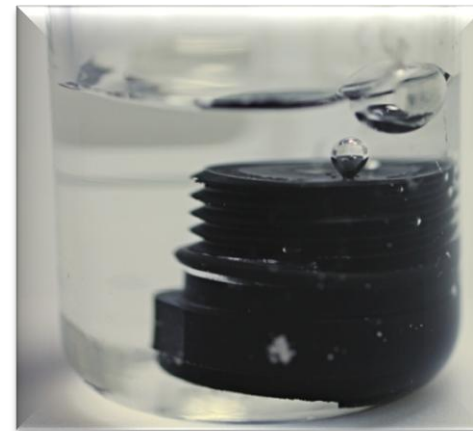
HydroFlex

HydroFlex – Aufbau



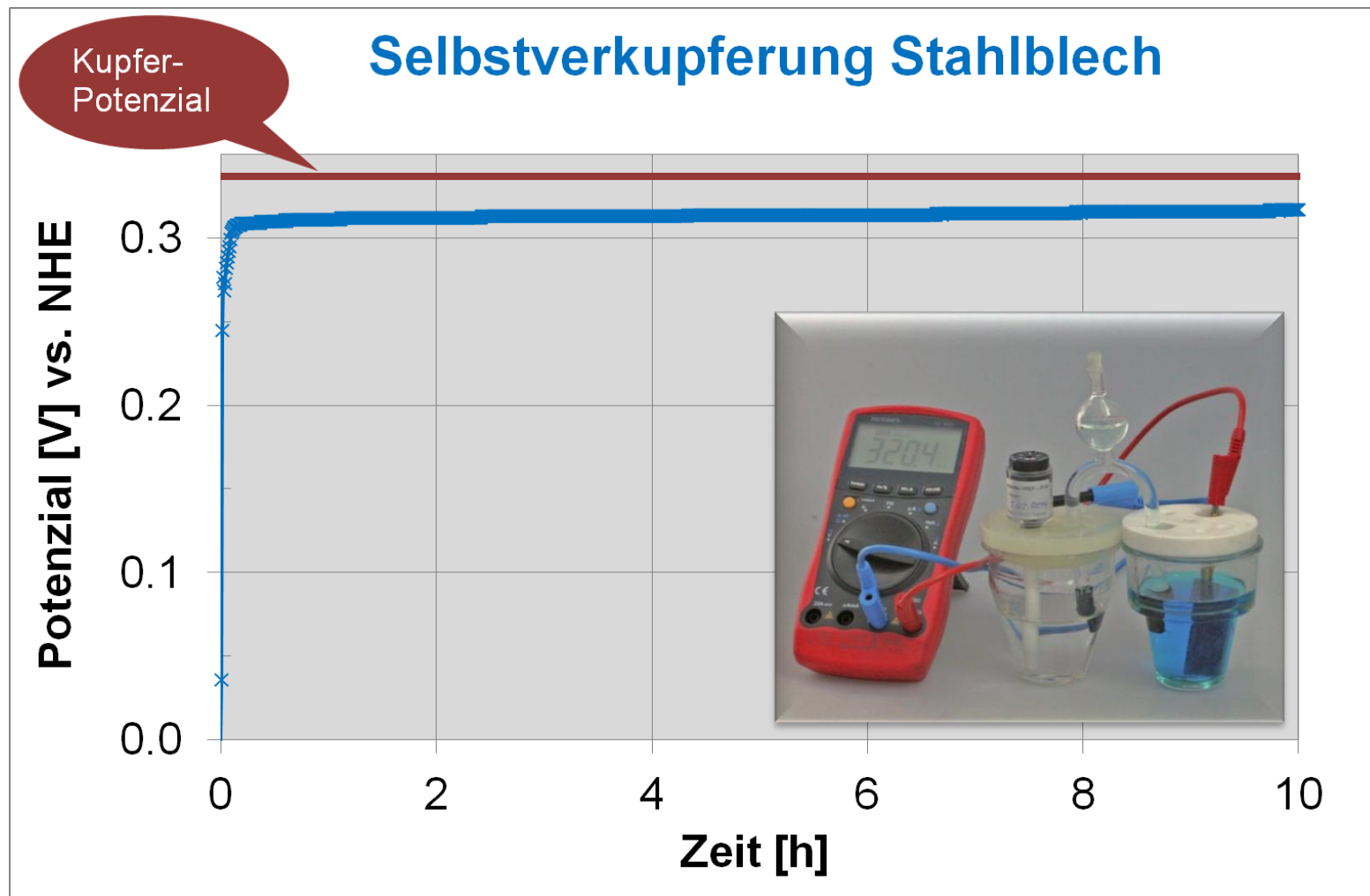
HydroFlex muss 24 h vor den Messungen aktiviert werden.

Wasserstoffpotential
0.0 V

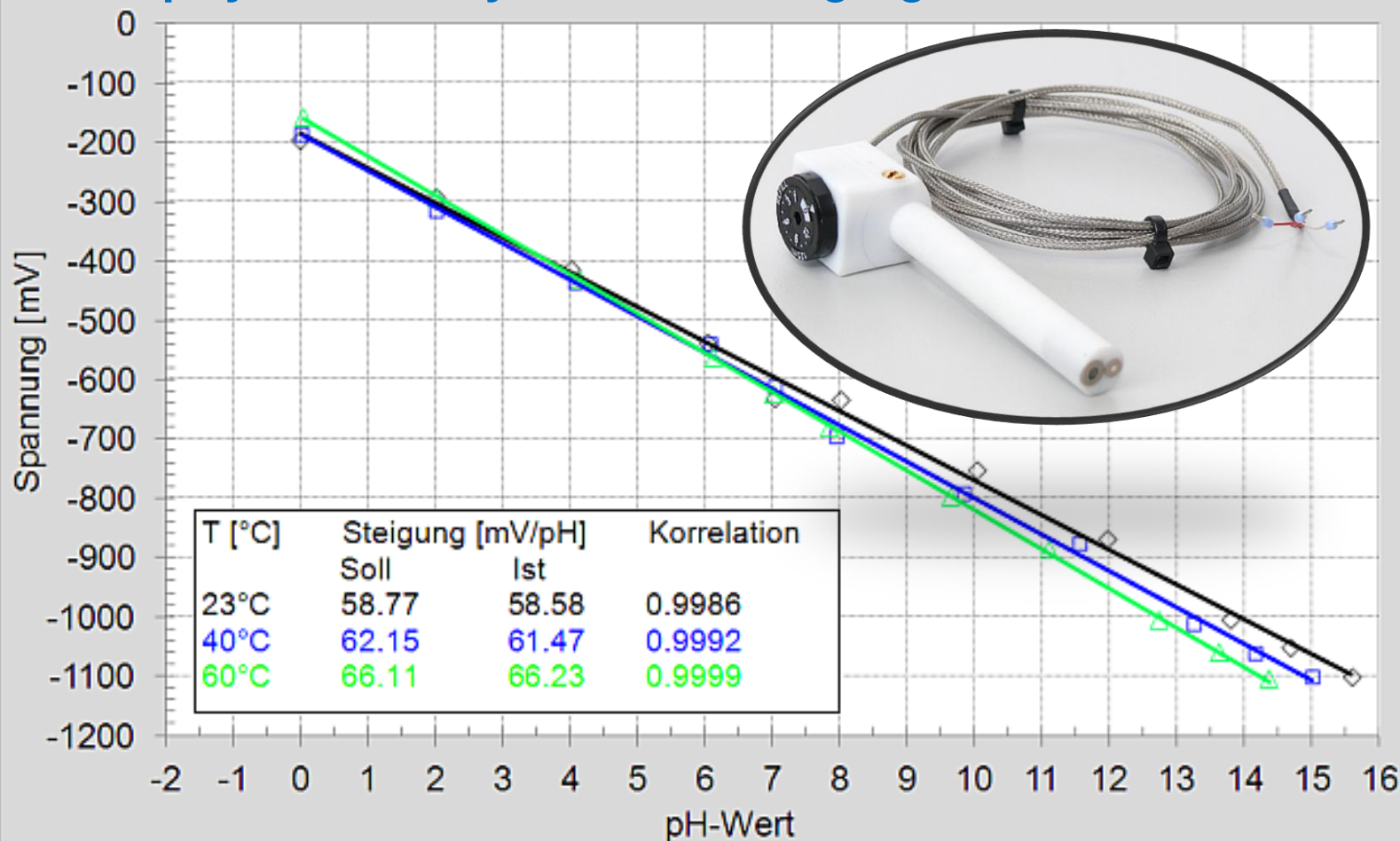


Vor den Messungen das Potential gegen eine **Ag/AgCl/3 M KCl-Elektrode** überprüfen
In 1 mol/L HCl: 207 mV @25°C





pHydrunio – Hydroflex trifft Ag/AgCl/KCl



Praktische Umsetzung

- ❖ Einordnung der Wasserstoffelektrode in den Lehrplan
- ❖ Gymnasiale Oberstufe; Bereich „Elektrochemie“

Beispiel: Bundesland Hessen

- ❖ Sekundarstufe I
 - **8G3** bzw. **9.3**: Salze; Elektrolyse und Ionenbegriff
- ❖ Sekundarstufe II
 - **E1** bzw. **11.1**: Redoxreaktionen
 - **Q4 LK** bzw. **13.2 LK**: Wahlthema Elektrochemie (!)



Entwicklung für den Chemieunterricht (CU) geeigneter Versuche mit der Wasserstoffelektrode Hydroflex:

- Messung der **Standardpotentiale**
- **Konzentrationsabhängigkeit** von Potentialen
- Konzentrationszellen → **pH-Messungen**





Sensor-CASSY 2

- ❖ Cassy-System der Firma LD Didactic GmbH
- ❖ Messgerät: Sensor-Cassy 2 bzw. Pocket-Cassy
- ❖ Software: Cassy Lab 2



Pocket-CASSY

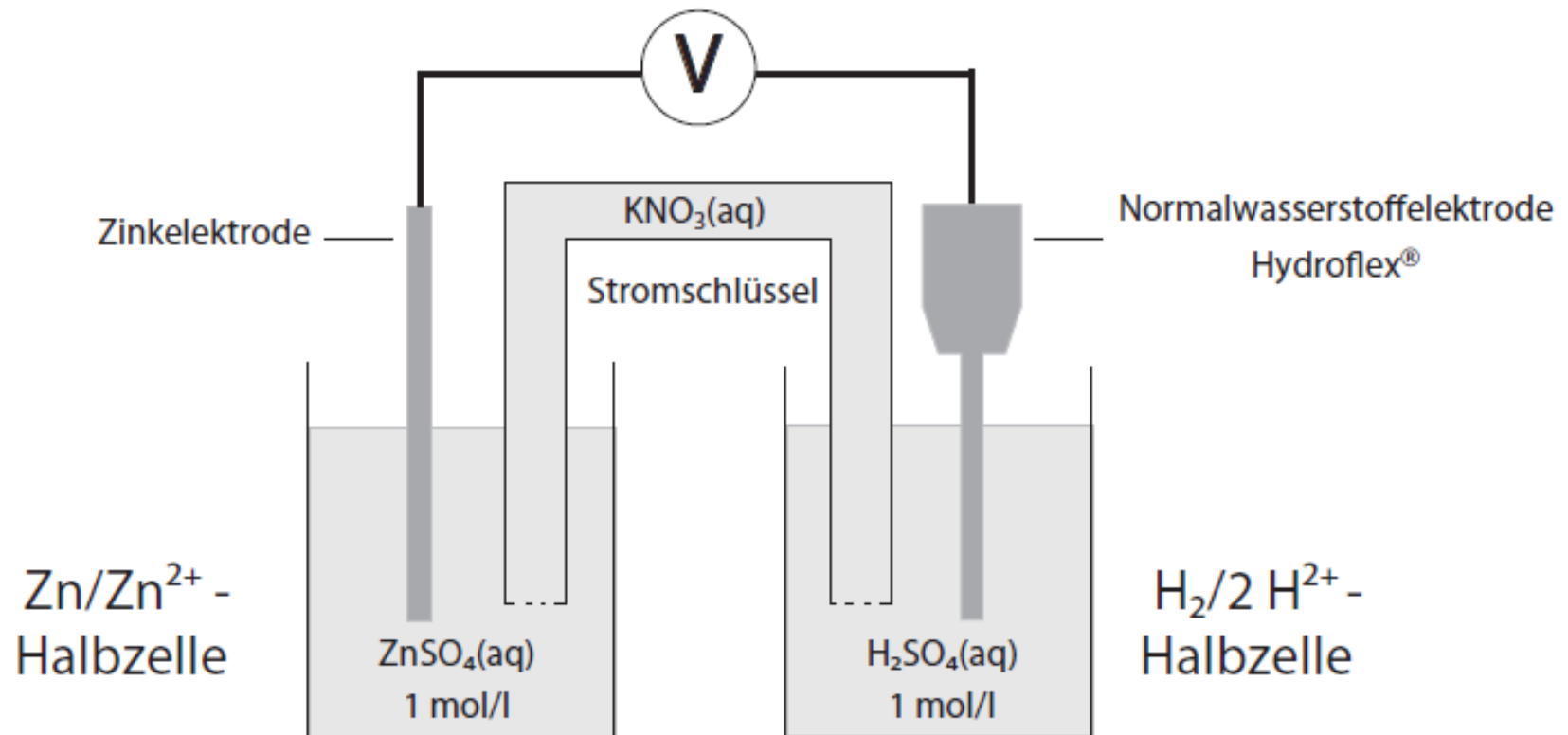
- ❖ **Weitere Informationen:**
<http://www.ld-didactic.de> oder hier vor Ort



Versuche

HydroFlex Messung von Standardpotentialen

Versuchsaufbau:



HydroFlex Messung von Standardpotentialen

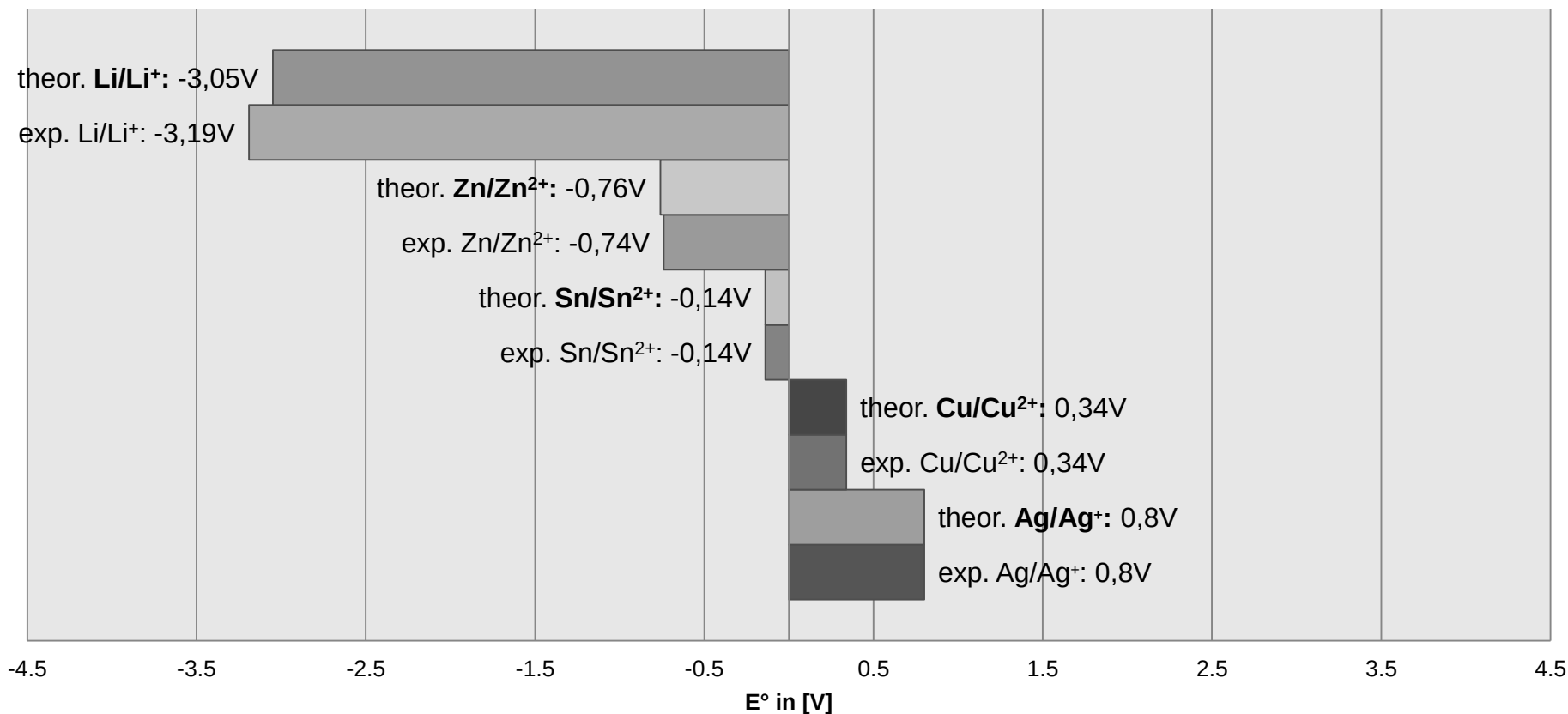
Experimentelle Bestimmung der **Standardpotentiale E°** von:

- Cu/Cu²⁺
- Zn/Zn²⁺
- Ag/Ag⁺

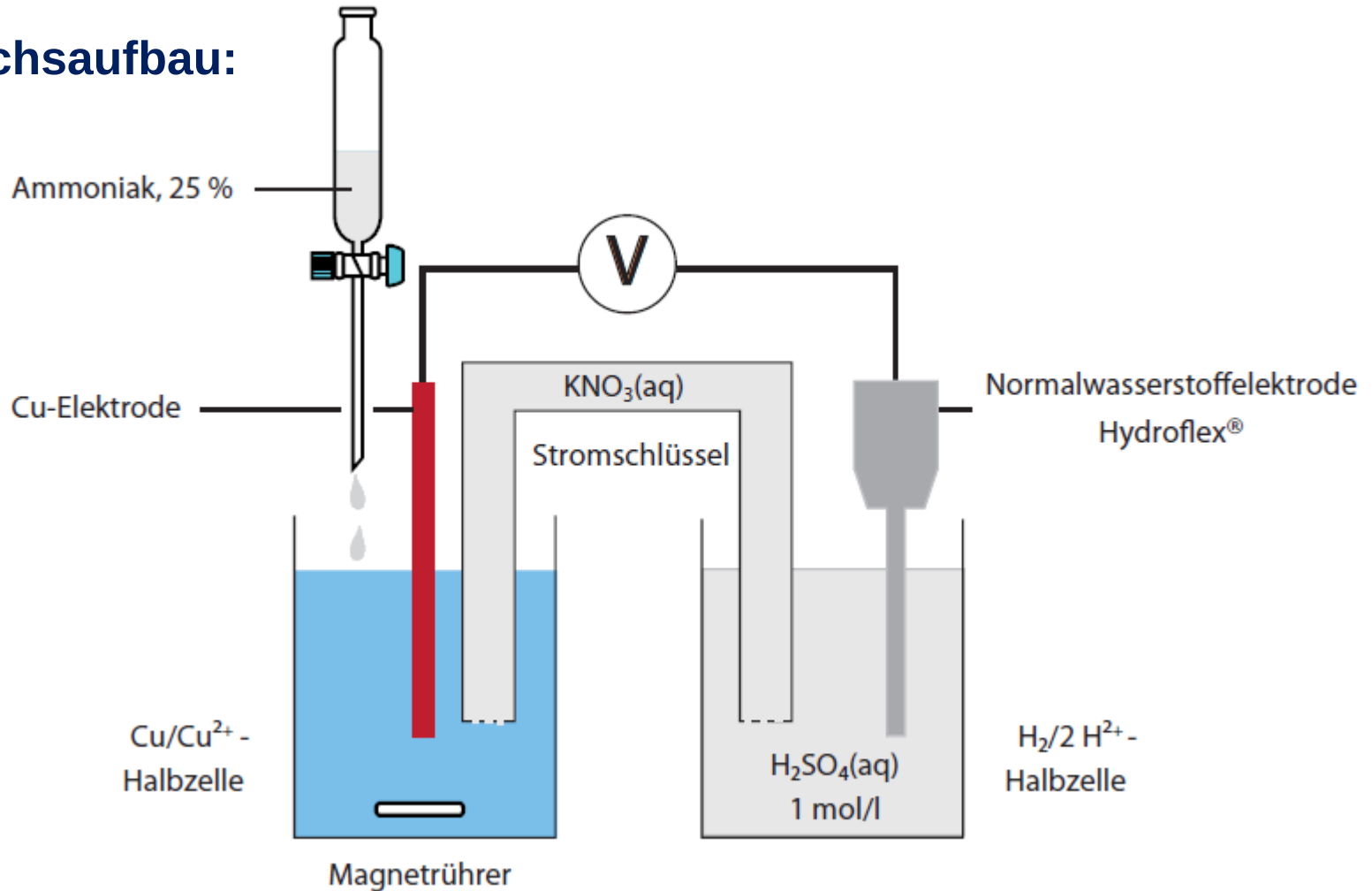
- Sn/Sn²⁺
- Li/Li⁺

gegen die Wasserstoffelektrode Hydroflex.

Standardpotentiale E° theoretisch vs. experimentell



Versuchsaufbau:

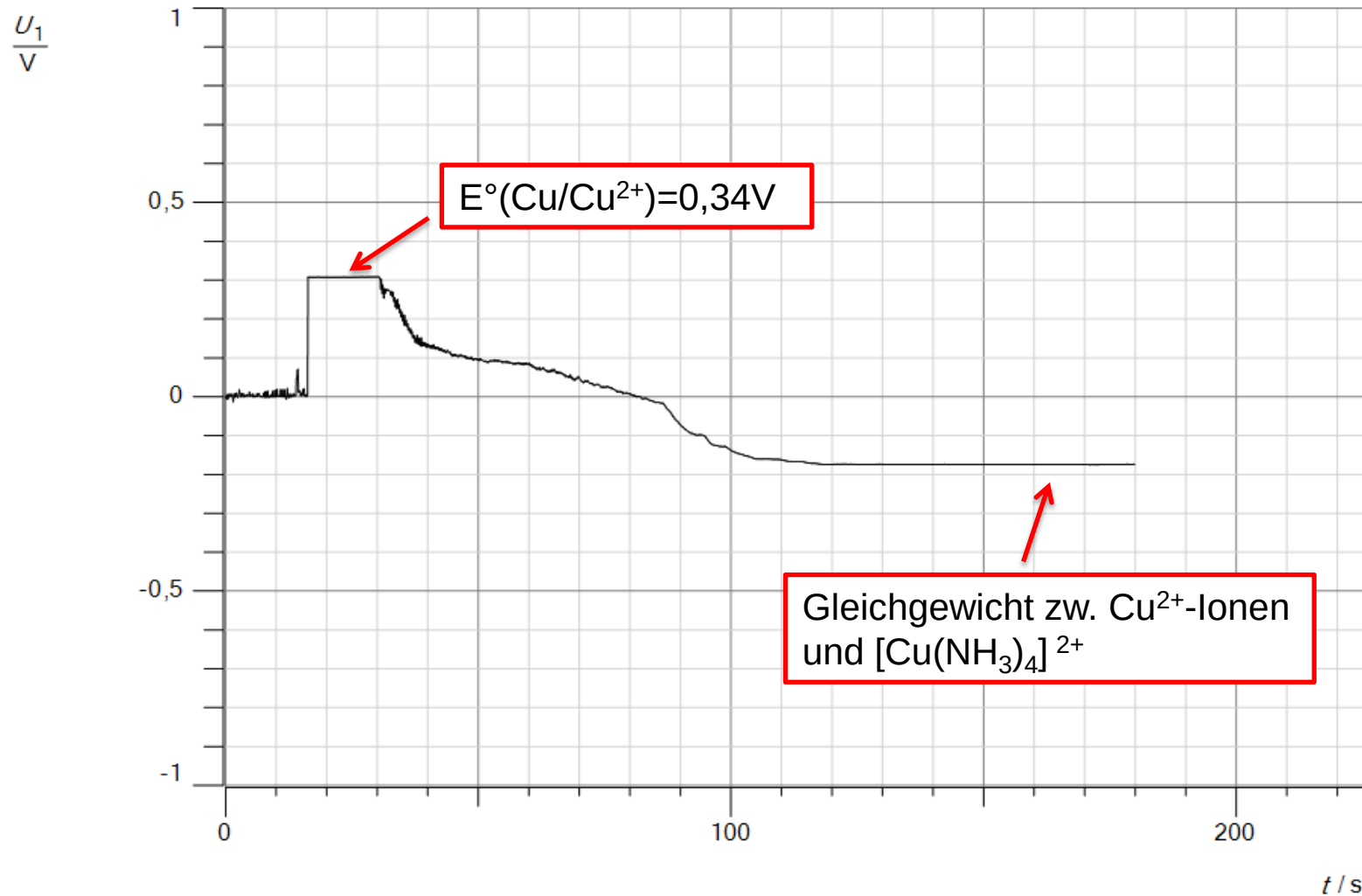


- ❖ Bildung eines Tetraaminkupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- ❖ Potentialänderung bis hin zu negativen Werten
- ❖ Nernst'sche Gleichung

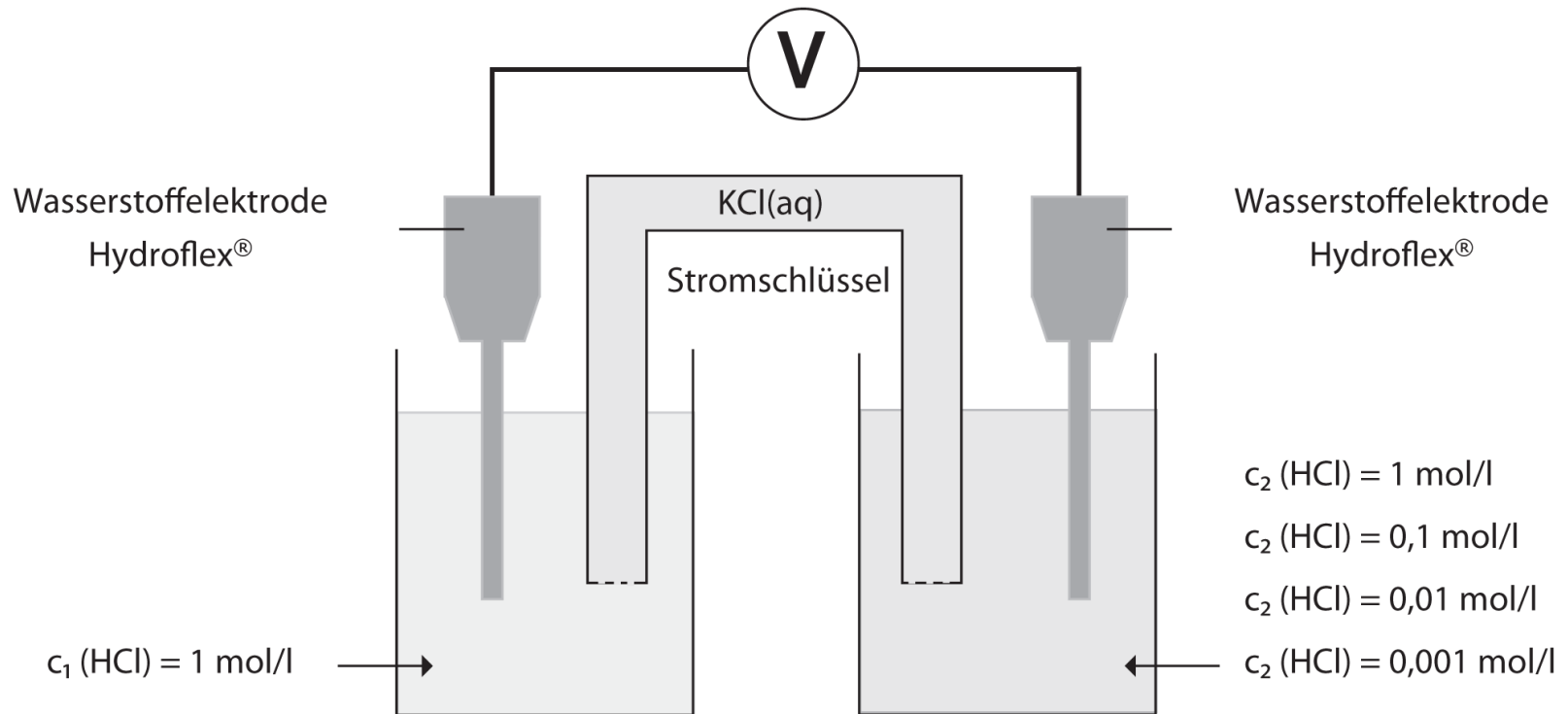
$$\Delta E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{1}$$

- ❖ **Versuchsdurchführung:**
 - mit Hilfe des Cassy-Systems
 - vereinfachter Freihand-Versuch
 - **Achtung: 25% Ammoniak**





Versuchsaufbau:



Theorie:

Akzeptor-Halbzelle		Donator-Halbzelle		ΔE
c_1 in mol/l	pH_1	c_2 in mol/l	pH_2	in Volt
1	0	1	0	0
1	0	0,1	1	-0,059
1	0	0,01	2	-0,118
1	0	0,001	3	-0,177

$$\Delta E = E(\text{Donator} - \text{Halbzelle}) - E(\text{Akzeptor} - \text{Halbzelle})$$

$$\Delta E = E^\circ(H/H^+) + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg c_2 - E^\circ(H/H^+) + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg c_1$$

$$\Delta E = \frac{0,059V}{z} \cdot \lg \frac{c_2}{c_1}$$

$$\Delta E = 0,059V \cdot \lg c_2$$

$$\Delta E = 0,059V \cdot (-pH_2)$$



Praxis:

- ❖ **theoretische Werte nicht exakt messbar**
- ❖ Einfluss äußerer Faktoren, z.B.
 - Ungenauigkeiten bei der HCl-Konzentration
 - Diffusionspotentiale an Phasengrenzen
 - Langsames Ansprechverhalten der Hydroflex

Ausblick: pH-Elektrode basierend auf zwei Hydroflex -> Gaskatel



- [1] Hydroflex und pHydrunio; Gaskatel GmbH, <http://www.gaskatel.de/>
- [2] Cassy-System; LD Didactic GmbH; <http://www.ld-didactic.de/>
- [3] Versuchsbeschreibungen: Schwab, M.; Fachreferent für Chemie in Unterfranken; <http://www.fachreferent-chemie.de/>



Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!



Produktsteckbrief Wasserstoff-Referenzelektrode

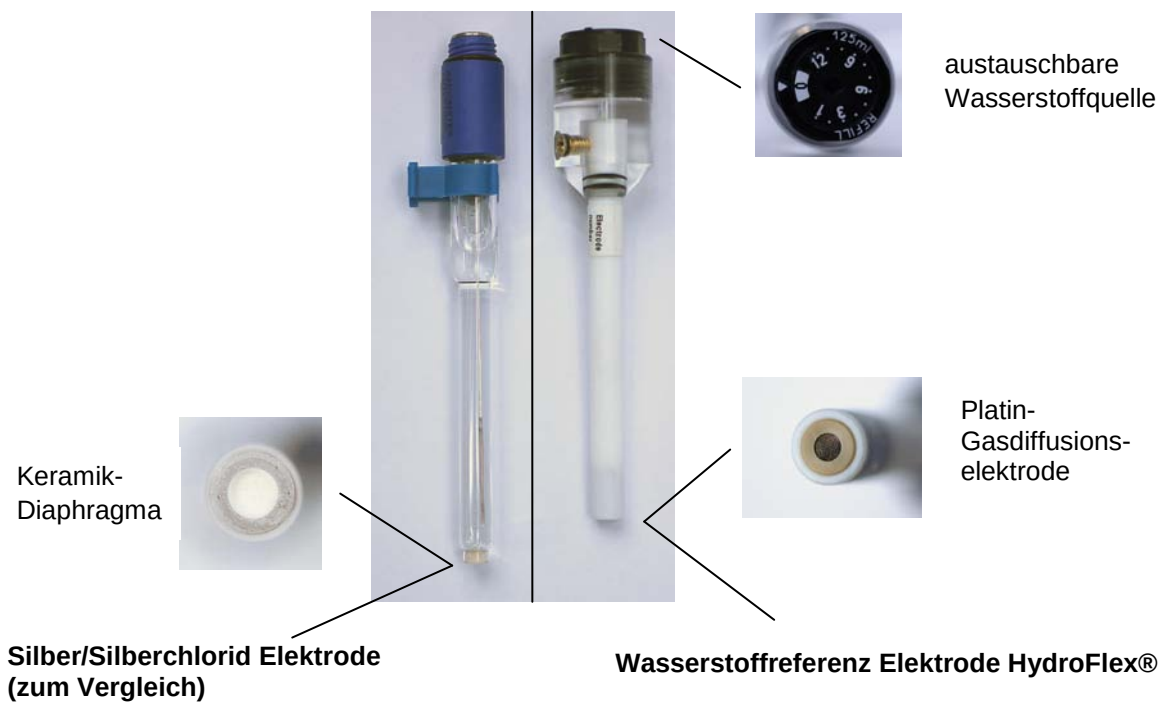
■ Messqualität

- Für alle Wasserstoff-Referenzsysteme einsetzbar (RHE/NHE/SHE)
- Für die pH Bereiche -2 bis 16 geeignet
- Kein Umrechnen der Potentiale
- Kein störendes Fremdmaterial
- Temperatureinsatzbereich -30 bis 200°C

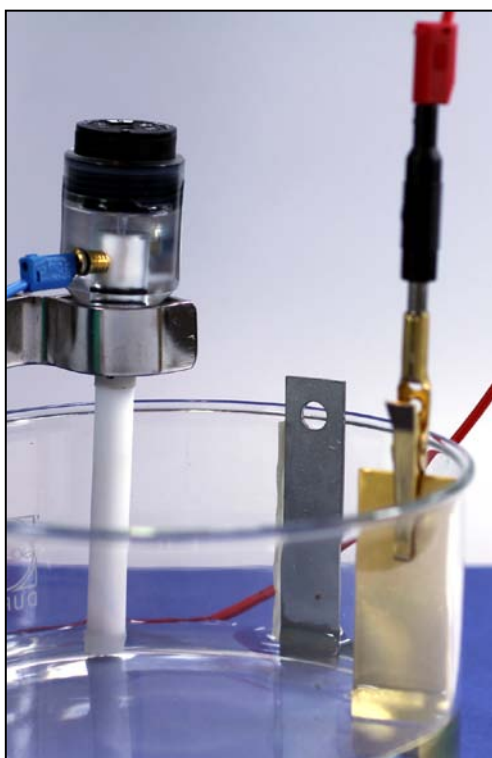
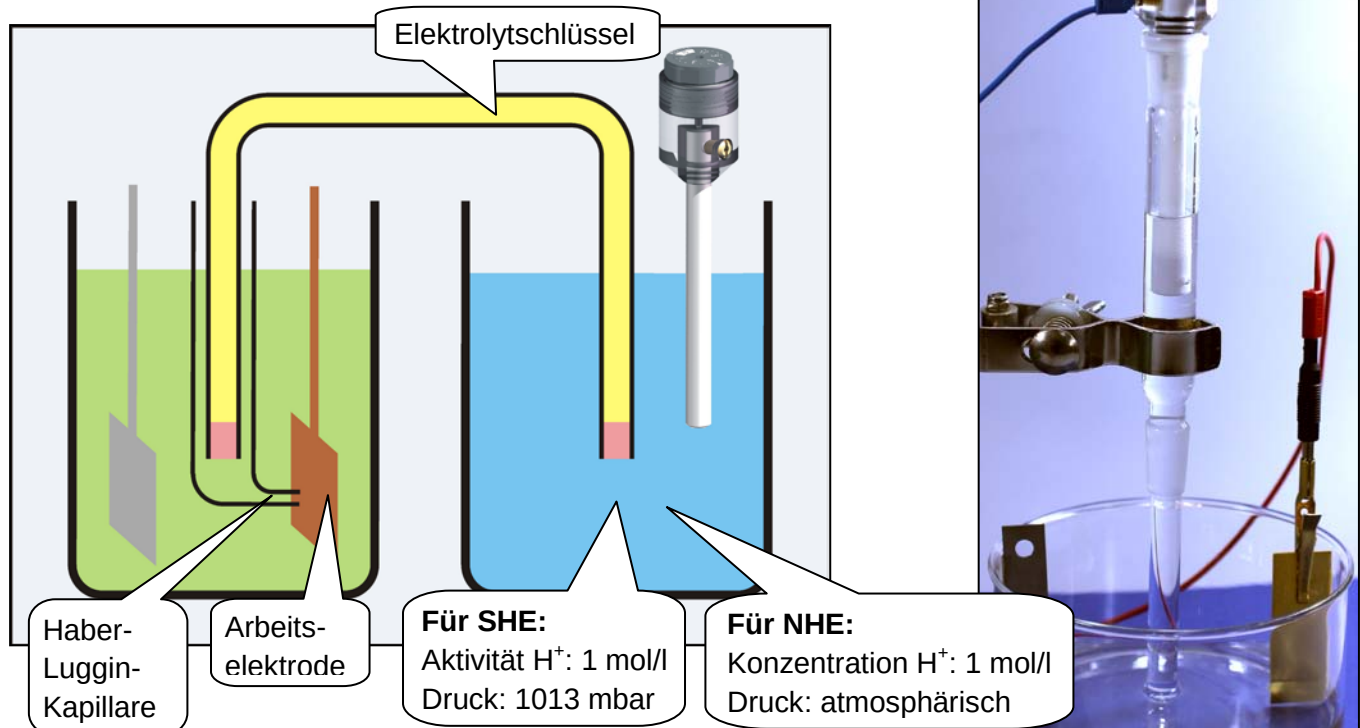


■ Produktqualität

- Wartungsfrei für 6 – 12 Monate – durch austauschbare Wasserstoffquelle
- Für Dauermessungen geeignet
- Kein Innenelektrolyt – also kein Nachfüllen
- Platin- Gasdiffusionselektrode, statt z.B. Keramik-Diaphragma
- Abmessungen: 12 cm Länge, 8 mm Durchmesser



Wasserstoff-Referenzelektrode als SHE oder NHE



Wasserstoff-Referenzelektrode als RHE

