

**„Chemie fürs Leben“**

**Elektrochemie**

2. Konzeptbaustein: Vom „umgekehrten Hittorf“ zu Kiwi, Kohlrabi und Co

-

Erarbeitung der Grundprinzipien elektrochemischer Spannungsquellen

- ein schülerorientiertes Konzept zur  
Behandlung des Themas Elektrochemie -

- Stand: Dezember 2016 -

# Inhaltsübersicht Gesamtkonzept

|   |  |
|---|--|
| Von der Strom leitenden Kartoffel zur Elektrolyse .....               |  |
| 1. Der Einstieg .....   |  |
| 2. Nachweis der elektrischen Leitfähigkeit.....                       |  |
| 3. Nachweis der elektrischen Leitfähigkeit durch Ionen .....          |  |
| 4. Der Mechanismus der „Ionenleitung“ .....                           |  |
| 5. Die Vielfalt der Möglichkeiten ... wir variieren.....              |  |
| 6. Zusammenfassung zur Elektrolyse .....                              |  |
| 7. Der Effekt der Überspannung .....                                  |  |
| 8. Das „kombinierte“ Faraday'sche Gesetz.....                         |  |
| Elektrochemische Spannungsquellen .....                               |  |
| 9. Umkehrung der Elektrolyse .....                                    |  |
| 10. Untersuchung bekannter Elektrolysen .....                         |  |
| 11. Grundaufbau der Galvani'schen Zelle.....                          |  |
| 12. Selbstbau-Zellen mit möglichst hoher Spannung.....                |  |
| 13. Untersuchung alltagsrelevanter Batterien.....                     |  |
| Quantitative Beziehungen.....   |  |
| 14. Auf VON HELMHOLTZ' Spuren .....                                   |  |
| 15. Wenn's mal schnell gehen muss - die Standardspannungsreihe! ..... |  |
| 16. Die Konzentrationsabhängigkeit der Halbzellenpotentiale .....     |  |
| 17. Die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung.....                  |  |
| Großtechnische Elektrochemie und Korrosion .....                      |  |
| 18. Großtechnische Elektrochemie .....                                |  |
| 19. Korrosion und Korrosionsschutz.....                               |  |

## Inhaltsverzeichnis 2. Konzeptbaustein

|   |           |
|---|-----------|
| Einleitung .....  | 5         |
| <b>Probleme der Schul-Elektrochemie und das Ziel dieser Arbeit .....</b>              | <b>6</b>  |
| <b>Bekannte Schülerfehlvorstellungen zum Thema Elektrochemie.....</b>                 | <b>6</b>  |
| Fehlvorstellungen zum Ladungstransport im Elektrolyten .....                          | 6         |
| Fehlvorstellungen zur Elektrolyse.....  | 7         |
| Fehlvorstellungen zu Anode und Katode.....  | 8         |
| Fehlvorstellungen zu Minus- und Pluspol.....  | 8         |
| Ziel und Grundsätze der Arbeit .....  | 9         |
| <b>Aufbau der Unterrichtskonzeption.....</b>  | <b>11</b> |
| Hinweise zum Text.....  | 12        |
| <b>Elektrochemische Spannungsquellen.....</b>   | <b>13</b> |
| <b>9. Umkehrung der Elektrolyse .....</b>   | <b>13</b> |
| Versuch 20: Umkehrung der Elektrolyse einer Natriumsulfat-Lösung .....                | 13        |
| Versuch 21: Umkehrung der Hittorf-Elektrolyse mit einer Zinksulfat-Lösung .....       | 17        |
| <b>10. Untersuchung bekannter Elektrolysen .....</b>                                  | <b>22</b> |
| Versuch 22: Umkehrung der Elektrolyse einer Natriumchlorid-Lösung .....               | 22        |
| Animation zu Versuch 7 .....  | 24        |
| Versuch 23: Umkehrung der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung .....           | 25        |
| Animation zu Versuch 9 .....  | 27        |
| Versuch 24: Umkehrung der Hittorf-Elektrolyse .....                                   | 28        |
| Animation zu Versuch 13 .....   | 31        |
| <b>11. Grundaufbau der Galvani'schen Zelle .....</b>                                  | <b>33</b> |
| Versuch 25: Zink/Kupfer-Zelle ohne Trennwand .....                                    | 33        |
| Versuch 26a: Die direkte Reaktion von Zink und Kupfer(II)-Ionen .....                 | 35        |
| Versuch 26b: Malen auf Zink.....  | 35        |
| Versuch 27a: Zink/Kupfer-Zelle mit Trennwand .....                                    | 37        |
| Versuch 27b: Zink/Kupfer-Zelle mit Papier-Brücke .....                                | 38        |
| Versuch 27c: Zink/Kupfer-Zelle mit Elektrolyt-Brücke .....                            | 39        |
| <b>12. Selbstbau-Zellen mit möglichst hoher Spannung .....</b>                        | <b>43</b> |
| Versuch 28: „Alltagsmetalle“ untersuchen.....   | 43        |
| Versuch 29: Die Frucht-Reihe .....  | 47        |
| Literaturhinweise zum Bau origineller Galvani'scher Zellen .....                      | 48        |
| <b>13. Untersuchung alltagsrelevanter Batterien.....</b>                              | <b>50</b> |
| Versuch 30a: Zerlegen und Untersuchen einer frischen Zink-Silberoxid-Batterie .....   | 51        |
| Versuch 30b: „Nachweis von Zink und Silberoxid“ .....                                 | 51        |
| Versuch 30c: Zerlegen und Untersuchen einer entleerten Zink/Silberoxid-Batterie ..... | 52        |

|  |           |
|--|-----------|
| Versuch 31a: „Verhalten einer Zink/Luft-Batterie mit und ohne Luftzutritt“ .....           | 55        |
| Versuch 31b: Zerlegen und Untersuchen einer frischen Zink/Luft-Batterie .....              | 56        |
| Versuch 31c: Zerlegen und Untersuchen einer entleerten Zink/Luft-Batterie .....            | 57        |
| Versuch 32: „Die Zink/Iod-Batterie“ .....  | 60        |
| Versuch 33: Modellversuch zum Blei-Akkumulator .....                                       | 61        |
| Versuch 34: Ein einfacher H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> -Akkumulator .....                | 63        |
| Versuch 35: Stoffumwandlungen in der H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> -Brennstoffzelle ..... | 65        |
| Versuch 36: Modell einer Ethanol/Luft-Brennstoffzelle .....                                | 67        |
| <b>Zusammenfassung</b> .....   | <b>69</b> |
| <b>Anhang</b> .....  | <b>70</b> |
| Allgemeine Hinweise .....  | 70        |
| Die passivierte Eisenelektrode .....   | 71        |
| Reihenschaltung von 9-V-Batterien .....  | 73        |
| Lagerung polierter Eisenelektroden .....   | 74        |
| Präparation von Einmachfolie .....   | 74        |
| Materialquellen .....  | 75        |
| Bezugsquellen der Animationen .....  | 75        |
| Der Messmotor „Messmo“ .....   | 75        |
| Bauanleitung für den Messmo auf einem Bierdeckel .....                                     | 77        |
| <b>Literaturverzeichnis</b> .....  | <b>84</b> |

## Einleitung

Seitdem ALESSANDRO VOLTA in den neunziger Jahren des 18. Jahrhunderts seine ersten, elektrochemischen Untersuchungen, angeregt durch die Froschschenkel-Experimente seines Kollegen LUIGI GALVANI, durchführte und damit die moderne Elektrochemie begründete, hat sich diese rasant entwickelt. Die Ergebnisse zweihundertjähriger, elektrochemischer Forschung beeinflussen heute fast jeden Bereich der Naturwissenschaften und des täglichen Lebens. So spielen z.B. elektrochemische Analysemethoden eine wichtige Rolle in der Qualitätskontrolle und Prozesssteuerung diverser großtechnischer Prozesse zur Rohstoff-, Lebensmittel- und Pharmaproduktion. Auch die Klimaforschung/ Umweltanalytik und die Aufnahme zahlreicher, lebenswichtiger, medizinischer Parameter sind ohne elektrochemische Analysemethoden nicht denkbar. Die Elektrochemie führte ebenso zu einer langen Reihe von elektrolytischen Herstellungsverfahren. So werden z.B. diverse Metalle wie Lithium, Magnesium und Aluminium, aber auch die Halogene Fluor und Chlor und das Gas Wasserstoff elektrolytisch hergestellt. Diese sind wiederum Ausgangsstoffe diverser Synthesen, die zu Medikamenten und Produkten unseres Alltags führen. Auf elektrochemischem Wege können auch organische Synthesen gezielt durchgeführt und gesteuert werden. Der allgemein bekannteste Nutzen der Elektrochemie ist jedoch der der mobilen elektrischen Energiequellen. Zu ihnen gehören die Galvani'schen Zellen, die wiederaufladbaren Akkumulatoren und die Brennstoffzellen. Ohne sie ist der moderne Alltag nicht denkbar, denn sie werden z.B. in mobilen Elektrogeräten wie Handys, Notebooks, mp3-Playern, Navigationsgeräten, u. s. w., aber auch in Fahrzeugen jeglicher Art und medizinischen Geräten, wie Herzschrittmachern, eingesetzt. Aufgrund ihrer immensen technischen und wirtschaftlichen Bedeutung verwundert es daher nicht, dass auch Grundlagenkenntnisse der Elektrochemie zur chemischen Allgemeinbildung zählen und im Chemieunterricht behandelt werden. Der Schwerpunkt der Schul-Elektrochemie liegt dabei in der gymnasialen Oberstufe, meist in Klasse 12, aber auch in der Sekundarstufe I, in den Klassenstufen 9 und 10, werden ausgewählte Aspekte der Elektrochemie thematisiert. Dabei gilt die Elektrochemie als eines der anspruchsvollsten Themen des Chemieunterrichtes, da zu ihrem Verständnis zahlreiche Kenntnisse auf anderen Gebieten notwendig sind. So müssen die Schülerinnen und Schüler z.B. die Grundlagen der Elektrotechnik aus dem Physikunterricht, wie der Aufbau von Stromkreisen, die Funktion und Bedienung von Volt- und Amperemeter und die Definition entsprechender physikalischer Größen beherrschen. Aber auch das Bohr'sche Atommodell, das Elektronengas-Modell der Metalle, die Redoxreaktionen und die Dissoziationstheorie müssen verstanden sein, um die anerkannten Modelle und Theorien der Elektrochemie begreifen zu können. Es ist daher nicht überraschend, dass die Elektrochemie vielen Schülerinnen und Schülern Verständnis- und Lernschwierigkeiten bereitet. Welche Schwierigkeiten das im Einzelnen sind, wurde bereits mehrfach in speziellen Studien untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse der aktuellsten und sehr umfangreichen Studie werden im Folgenden dargestellt.

## Probleme der Schul-Elektrochemie und das Ziel dieser Arbeit

### Bekannte Schülerfehlvorstellungen zum Thema Elektrochemie

In einer von MAROHN deutschlandweit durchgeführten Studie an fast 4000 Schülern<sup>1</sup> der gymnasialen Oberstufe [Marohn 1999] konnte gezeigt werden, dass gravierend falsche Vorstellungen von Schülern gerade zu den grundlegenden Unterrichtsinhalten der Elektrochemie, wie dem Ladungstransport im Elektrolyten, der Elektrolyse, Anode bzw. Katode<sup>2</sup> und Plus- bzw. Minuspol vorlagen. Teilweise unterlagen fast zwei Drittel der befragten Schüler den aufgedeckten Fehlvorstellungen. Die Studie wurde durch Einzelinterviews von BURGER [Burger 2000] ergänzt. Insgesamt konnten MAROHN und BURGER 44 Fehlvorstellungen aufdecken, welche die Erkenntnisse früherer Studien teilweise bestätigten, aber auch widerlegten (siehe [Marohn 1999]). Insgesamt ist die Studie von MAROHN und BURGER die umfang- und erkenntnisreichste zum Verständnis der Elektrochemie der letzten Jahre. Im Folgenden werden die gravierendsten, aufgedeckten Schülerfehlvorstellungen kompakt dargestellt.

### Fehlvorstellungen zum Ladungstransport im Elektrolyten [Marohn 1999]

Das Wissen um den Ladungstransport im Elektrolyten ist für das Verständnis der Vorgänge während der Elektrolyse und in Galvani'schen Zellen von größter Wichtigkeit. Das Prinzip der getrennten Redoxreaktion und der Umleitung bzw. Nutzung der Elektronen kann nur derjenige Schüler verstehen, der nicht davon ausgeht, dass im Elektrolyten Elektronen fließen bzw. geleitet werden. MAROHN konnte aber zeigen, dass gerade diese Fehlvorstellung in nicht wenigen Schülerköpfen existierte, obwohl sie das Thema Elektrochemie bereits behandelt hatten. Die Schüler gingen davon aus, dass die bei der Oxidation „frei“ werdenden Elektronen durch den Elektrolyten fließen und bei der Reduktion wieder aufgenommen werden. Andere Schüler gestanden den Ionen immerhin eine für den Ladungstransport notwendige Funktion zu, indem sie einen Weiterleitungs-Mechanismus der Elektronen von Ion zu Ion zur Erklärung heranzogen. Der Mechanismus ähnelte dem, zur Erklärung der besonders hohen Ionenleitfähigkeit von Hydroxid- und Oxonium-Ionen postulierten, GROTTIUS-Mechanismus. Eine dritte aufgedeckte Fehlvorstellung war die „Huckepack-Theorie“, welcher zu Folge Ionen bei der Reduktion Elektronen aufnehmen und sich mit diesen auf den Weg zur Anode machen. Dort geben sie die Elektronen ab, bewegen sich zurück zur Katode und der Kreislauf beginnt von Neuem. Dieser Mechanismus entspräche nur dann der Realität, wenn an der Katode Kationen bis zum Anion reduziert und umgekehrt diese an der Anode wieder bis zum Kation oxidiert werden würden. Diesen speziellen Fall gibt es, er tritt aber äußerst selten ein und ist deshalb für eine allgemeine Darstellung des Leitungsvorganges im Elektrolyten ungeeignet. Für die Schüler war außerdem der Ladungszustand der Ionen unerheblich für deren Verschiebungsrichtung.

<sup>1</sup> Zur besseren Lesbarkeit wird im Folgenden der Begriff „Schüler“ geschlechtsneutral verwendet.

<sup>2</sup> Die Schreibweise ohne „h“ ist legitim und wird aufgrund der Ähnlichkeit zu „Kation“ bevorzugt.

MAROHN stellte in ihrer Studie auch die Frage, ob zwischen zwei Halbzellen, die ohne eine Ionenbrücke verbunden sind, ein Stromfluss zu erwarten wäre. Über ein Drittel der Schüler aus 12. und 13. Klassen antwortete mit „ja“.

Als Ursache dieser und weiterer Schülerfehlvorstellungen sieht MAROHN, dass die Schüler zur Erklärung des *Ladungstransportes im Elektrolyten* nur den Mechanismus des *Ladungstransportes in Metallen* heranziehen können. Dieser wird im Physikunterricht ausführlich und sehr einprägsam in Analogie zum Wasserkreislauf behandelt.

Anmerkung des Autors: Im Chemieunterricht wird auf die Notwendigkeit von Ionen für die Leitfähigkeit von Elektrolyten und die unterschiedliche Verschiebungsrichtung von An- und Kationen hingewiesen. Die Ursache und der Mechanismus der Ionenverschiebung werden jedoch seltener behandelt, wodurch die Entwicklung eigener Erklärungsmodelle bei den Schülern gefördert werden könnte. Zusätzlich erschwerend ist die Tatsache, dass negative und positive Ladungen, sowie Ionen und Elektronen in ein Leitungs-konzept zusammen gebracht werden.

MAROHN stellte außerdem fest, dass bei Verwendung von Stromschlüsseln (besser Elektrolytbrücken genannt) und Diaphragmen in der Schul-Elektrochemie, mehr Schüler der Fehlvorstellung vom *Elektronenfluss durch den Elektrolyten* unterlagen, als ohne diese. Als Erklärung vermutet MAROHN die Ähnlichkeit des Stromschlüssels zu einem gebogenen, metallischen Leiter. Auch die Bezeichnung „Stromschlüssel“ stellt eher eine Analogie zum metallischen Leiter als zum Ionenleiter her. In ähnlicher Weise bleibt vielen Schülern die Funktion eines Diaphragmas unverständlich. Einerseits soll es die Durchmischung der Ionen der Halbzellen verhindern, andererseits soll durch die winzigen Poren die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhalten bleiben. Bei vielen Schülern verstärkt sich dadurch die Vorstellung, dass nur die kleinsten, bekannten Ladungsträger, eben die Elektronen, durch das Diaphragma und den Elektrolyten fließen können. MAROHN empfiehlt daher, wenn möglich im Unterricht auf die Nutzung von Diaphragma und Elektrolytbrücke zu verzichten [Marohn 1999, S. 154].

### **Fehlvorstellungen zur Elektrolyse** [Marohn 1999]

Über die Hälfte der von MAROHN befragten Schüler verstanden die Elektrolyse als „Spaltung“ des Elektrolyten in Ionen. Vor der Elektrolyse sind An- und Kationen als Verbindungen vereint und werden erst durch eine äußere Spannung „zerrissen“. Dieser Fehlvorstellung liegt eine unverständene Dissoziationstheorie<sup>3</sup> zu Grunde. Die Schüler können sich nicht vorstellen, dass positive und negative Ionen nebeneinander in einer Lösung „treiben“ ohne sich anzuziehen.

Anmerkung des Autors: Es ist vorstellbar, dass sich Schüler, welche dieser Fehlvorstellung unterliegen, sehr schwer damit tun, einen Leitungsmechanismus durch Ionen nachzu-

<sup>3</sup> gemeint ist die freiwillige Dissoziation von Salzen in Ionen

vollziehen und eher die Vorstellung von der Leitung „freier“ Elektronen durch den Elektrolyten bevorzugen.

Des Weiteren haben nach MAROHN viele Schüler Probleme, die Elektrolyse als Elektronenübertragung, sowie als räumlich getrennte Oxidations- und Reduktionsreaktion zu verstehen.

### **Fehlvorstellungen zu Anode und Katode** [Marohn 1999]

Die von FARADAY geprägten Elektrodenbezeichnungen *Anode* und *Katode* sind, wie MAROHN zeigen konnte, auch nicht frei von Fehlvorstellungen. Die Definitionen für *Anode* und *Katode* sehen häufig wie folgt aus:

*An der Anode findet die Oxidation statt.*

*An der Katode findet die Reduktion statt.*

Sehr viele Schüler können diese Definition wiedergeben und verstehen auch, dass die Oxidation mit einer Elektronenabgabe und die Reduktion entsprechend mit einer Elektronenaufnahme verbunden ist. Dieses Wissen führt bei Schülern jedoch nicht zwangsläufig zur richtigen Zuordnung der Elektrodenbezeichnungen in einer elektrochemischen Zelle, selbst wenn die Schüler die Reaktionen an den Elektroden kennen. Viele Schüler erkennen nicht, ob sich die Elektronenabgabe und -aufnahme auf den Elektrolyten oder die Elektrode bezieht. Werden beispielsweise an einer Elektrode Kupfer-Ionen reduziert, in dem sie Elektronen aufnehmen, so gibt die Elektrode in diesem Moment Elektronen ab. Nicht wenige Schüler interpretieren diesen Vorgang als Oxidation der Elektrode und bezeichnen sie folglich als Anode. Eine mögliche Ursache für dieses Problem sieht MAROHN in den Definitionen für Anode und Katode. Sie fordert die Definitionen auf „Teilchen“ zu beziehen, welche der Oxidation oder Reduktion unterliegen, um Verwechslungen auszuschließen. Die „Teilchen“ können natürlich auch aus der Elektrode stammen. Sie führt folgendes Beispiel für eine Definition an [Marohn 1999, S. 160].

*„An der Anode geben Teilchen Elektronen an den Leiterdraht ab.“*

*„An der Katode nehmen Teilchen Elektronen aus dem Leiterdraht auf.“*

Besonders hervorzuheben ist: *„... an und aus dem Leiterdraht ...“*, um der Fehlvorstellung *Elektronen fließen durch den Elektrolyten* vorzubeugen.

### **Fehlvorstellungen zu Minus- und Pluspol** [Marohn 1999]

Für viele Schüler ist es nach MAROHN sehr schwierig mit den Begriffen Minus- und Pluspol umzugehen, vor allem wenn sie mit den Begriffen Anode oder Katode gleichzeitig verwendet werden. Besonders der Pol-Wechsel von der Elektrolyse zur Galvani'schen Zelle bereitet große Schwierigkeiten. Als außerordentlich problematisch kommt hinzu, dass bei den Galvani'schen Zellen die positiven Kationen zum Pluspol und die negativen

Anionen zum Minuspol verschoben werden, was überhaupt nicht mit dem Vorwissen aus dem Physikunterricht und der Lebenswelt der Schüler zusammen passt. Für diesen Sachverhalt wird den Schülern selten eine Erklärung angeboten, wodurch sich Fehlvorstellungen verstärken können und die richtige Benennung der Elektroden erschwert wird.

### **Ziel und Grundsätze der Arbeit**

Das Erkennen von Fehlvorstellungen ist die Grundlage für die gezielte Optimierung des schulischen Lernprozesses von Schülern. Da dem Autor bislang keine Unterrichtskonzeption bekannt geworden ist, welche die Erkenntnisse von MAROHN und BURGER unterrichtspraktisch berücksichtigt, ist es das Ziel dieser Arbeit eine solche vorzustellen. Die nachstehenden Schlussfolgerungen aus den Erkenntnissen von MAROHN und BURGER bilden dabei einen Teil der 10 Grundsätze der erarbeiteten Konzeption.

1. Der Ladungstransport im Elektrolyten sollte deutlich thematisiert werden. Die Ursache und damit auch die Notwendigkeit der Ionenleitung muss den Schülern soweit verständlich sein, dass keine Notwendigkeit für ergänzende Theorien (evtl. Fehlvorstellungen, siehe oben) bleibt. Auch der Widerspruch, dass in den Galvani'schen Zellen positive Ionen zum Pluspol und negative zum Minuspol verschoben werden, fällt damit weg.
2. Auf die Verwendung von Elektrolytbrücken und Diaphragmen sollte zumindest bis zur vollständigen Aufklärung des *Leitungsmechanismus im Elektrolyten* konsequent verzichtet werden. Da aber im weiterführenden Unterricht nicht auf sie verzichtet werden kann, sollten dann ihr Aufbau und ihre Funktion detailliert besprochen werden, um auf diese Weise den oben erwähnten Fehlvorstellungen entgegen zu wirken.
3. Die Definition von *Anode* und *Katode* sollte allgemein genug sein, um die Vielfalt der Stoffumsätze an den Elektroden zuzulassen, es können z.B. Metalle, Gase, Flüssigkeiten und Ionen an den Elektroden reagieren. Sie sollte dabei aber auch die Adressaten für Elektronenabgabe und -aufnahme eindeutig benennen. Nur so ist es für die Schüler möglich, Anode und Katode zweifelsfrei zu identifizieren und die Elektrodenreaktionen sowie die Stromflussrichtung vorherzusagen.
4. Die Verwendung der Begriffe Minus- und Pluspol sollte auf ein notwendiges Maß, z.B. zum Aufbau von Schaltungen, reduziert und genau abgegrenzt werden. Die Begriffe stammen ursprünglich aus der Elektrotechnik und sind eigentlich als Anschlüsse einer Spannungsquelle definiert. In der Elektrochemie sollten die Begriffe *Anode* und *Katode* bevorzugt werden. Demzufolge sollten im Unterricht *Anode* und *Katode* einer Elektrolysezelle nicht als Pole sondern als *Kontakte vom Plus- oder Minuspol der Spannungsquelle* angesprochen werden. In Galvani-

schen Zellen hingegen können Anode und Katode mit Minus- und Pluspol bezeichnet werden, weil Galvani'sche Zellen Spannungsquellen sind.

5.

#### Definition Pol und Elektrode

Der Begriff „Pol“ entstammt der Elektrotechnik und bezeichnet die Anschlüsse einer Spannungsquelle (siehe Abbildung unten).

**Am Pluspol werden Elektronen in die Spannungsquelle „hineingezogen“.**  
**Am Minuspol werden Elektronen aus der Spannungsquelle „herausgedrückt“.**

Der Begriff „Elektrode“ hingegen stammt aus der Elektrochemie (siehe Abbildung 1 unten) und ist nach FARADAY ein Elektronenleiter, der in einem Elektrolyt hineinragt. Allgemeiner könnte man sagen:

**Elektroden sind Elektronenleiter, die in einen anderen Stoff hineinragen.**

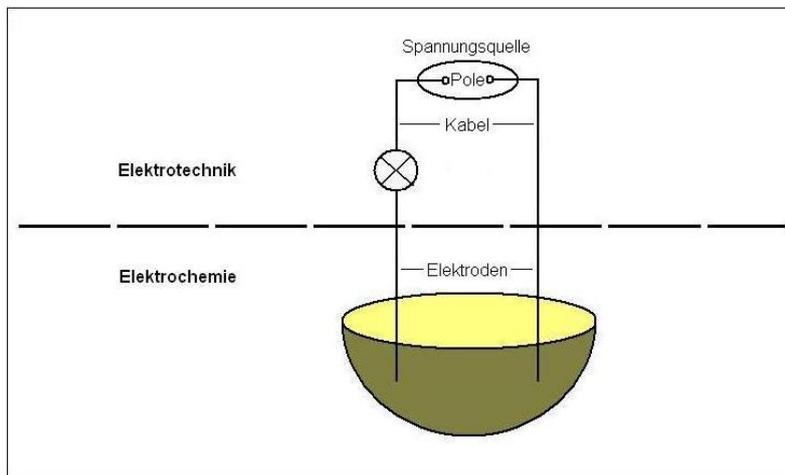


Abbildung 1: Unterscheidung Pol und Elektrode

Des Weiteren werden im vorgestellten Konzept die Grundsätze des Ansatzes „Chemie fürs Leben“ berücksichtigt. (Details siehe [Flint 2001]) Sie sollen die Akzeptanz bei den Schülern und die Lernwirksamkeit des Konzeptes erhöhen.

6. *Wir betrachten nicht die Alltagschemie als strukturierendes Element des Unterrichts, sondern Stoffe aus dem Alltag als Untersuchungs- und Anschauungsmaterial!*
7. *Wann immer es möglich und sinnvoll ist, wollen wir „Laborchemikalien“ durch Stoffe aus dem Alltag ersetzen!*
8. *Die Herausarbeitung grundlegender Prinzipien und auch ihre Verknüpfung zu systemhaften Kenntnissen soll zunächst auf phänomenologischer Ebene erfolgen!*
9. *Ein Übergang auf die formale Behandlung erfolgt erst dann, wenn das grundlegende Prinzip oder im kleinen Bereich die Reaktion bekannt ist!*

10. *Theorie wird nur dann vermittelt, wenn sie gebraucht wird, nur so viel wie nötig und vor allem nur so viel wie verständlich ist!*
11. *Schülerexperimente sollen so oft wie möglich durchgeführt werden, um die Motivation zu steigern, manuelle Fähigkeiten zu schulen und zum aktiven Handeln anzuregen!*

[Flint 2001, S. 71f]

Da die Elektrochemie ein relativ umfangreiches Teilgebiet der Chemie ist, muss für eine Unterrichtskonzeption eine sinnvolle Auswahl von Inhalten erfolgen, um sie für die Nutzung im Schulunterricht kompatibel zu gestalten. Dies geschah durch eine Analyse der bundesweiten curricularen Vorgaben.

Die Curricula der einzelnen Bundesländer unterscheiden sich in ihren Inhaltsvorgaben zum Thema Elektrochemie kaum. Demzufolge wurden die verbreitetsten Themen in das erarbeitete Unterrichtskonzept aufgenommen. Einige Themen, wie z.B. *die elektrolytische Leitfähigkeit, die Chlor-Alkali-Elektrolyse* und *die Grundlagen der Korrosion* werden nicht explizit im Konzept behandelt, denn ihre Einbindung hätte entweder den „roten Faden“ des Konzeptes verschleiert oder aufgrund ihres Umfangs den Rahmen der Arbeit gesprengt. Im Konzept sind jedoch Anknüpfungspunkte gekennzeichnet, an denen die Erarbeitung dieser Themen sinnvoll erfolgen kann. Die Behandlung der *elektrochemischen Doppelschicht* zur Erklärung der Entstehung des Elektrodenpotentials ist im Konzept nicht vorgesehen. Stattdessen wird ein *thermodynamisches Erklärungsmodell* genutzt, welches die Entstehung damit veranschaulicht, dass die Potentielle Energie (genauer die Freie Reaktionsenthalpie) der Halbzellen-Reaktion auf Ladungen (Elektronen) übertragen wird (siehe Kapitel 14 und 15). Der Autor entschied gegen das Doppelschichtmodell und für die thermodynamische Variante, weil das Doppelschichtmodell spätestens bei Nichtmetall-Elektroden, wie z.B. der Wasserstoffelektrode, unanschaulich wird und weil die thermodynamische Variante unter anderem sehr gute Anknüpfungsmöglichkeiten zur Schul-Thermodynamik (im Lehrplan meistens hinter der Elektrochemie) bietet. Außerdem erwächst es aus dem Physikunterricht (Definition der Spannung) und bereitet einen schlüssigen Weg zur Nernst'schen Gleichung. Es ist dennoch mit etwas Kreativität möglich, die entsprechenden Kapitel 14 und 15 zu Gunsten des Doppelschichtmodells umzumünzen. Beide Erklärungsmodelle im Unterricht nebeneinander einzusetzen hält der Autor allerdings für wenig sinnvoll.

## **Aufbau der Unterrichtskonzeption**

Die vorliegende Unterrichtskonzeption stellt einen möglichen Gang durch die Schul-Elektrochemie dar. Es war dem Autor nicht möglich und wurde auch nicht für notwendig erachtet, alle Unterrichtsinhalte, welche in die Schul-Elektrochemie insgesamt einfließen können, in der vorliegenden Unterrichtskonzeption zu „verbauen“. Vielmehr wurde eine

Auswahl der wichtigsten Inhalte getroffen. Diese orientierte sich, abgesehen von den Kerninhalten der Elektrochemie wie Elektrolyse, Galvani'sche Zelle, Nernst'sche Gleichung u. v. m., an den von MAROHN [Marohn 1999] und BURGER [Burger 2000] aufgedeckten Schülerfehlvorstellungen. Es wurde darauf geachtet, dass gerade diese Fehlvorstellungen durch die Inhaltsauswahl zumindest theoretisch vermieden werden können. In den Themen selbst wurde großer Wert auf Verallgemeinerungen gelegt. Es sollen Grundprinzipien herausgearbeitet werden, um den Schülern die Vernetzung der elektrochemischen Themen untereinander und den Überblick über die Vielzahl der Möglichkeiten in der Elektrochemie zu erleichtern. Außerdem steht die selbstständige Schülerarbeit im Vordergrund, weshalb die beschriebenen Experimente zum Großteil als Schülerexperimente ausführbar sind (siehe Ziel und Grundsätze der Arbeit).

Die gesamte Unterrichtskonzeption gliedert sich in vier Konzeptbausteine wie folgt:

1. Von der „Strom leitenden“ Kartoffel zur Elektrolyse - Einführung in die Elektrochemie
2. Vom „umgekehrten Hittorf“ zu Kiwi, Kohlrabi und Co - Die Erarbeitung der Grundprinzipien elektrochemischer Spannungsquellen
3. Electron meets energy - Einführung in die quantitativen Beziehungen der Elektrochemie
4. Großtechnische Prozesse, Korrosion und Korrosionsschutz - Erarbeitung ausgewählter großtechnischer Verfahren der Elektrochemie, der Korrosion und des Korrosionsschutzes

Die Abfolge der vier Bausteine ist nicht zwingend vorgeschrieben. Sie stellt in der vom Autor gewählten Reihenfolge aber eine sinnvolle Variante dar. Zusammen bilden alle vier Konzeptbausteine einen geschlossenen Unterrichtsgang durch die wichtigsten Themen der Elektrochemie. Nicht aufgeführte Themen können an passender Stelle in das Konzept eingewoben werden. Hinweise dazu finden sich an entsprechenden Stellen im Text.

### **Hinweise zum Text**

Ein Unterrichtskonzept / einen Unterrichtsgang im Fließtext übersichtlich darzustellen ist schwierig. Das folgende Konzept besteht im Wesentlichen aus einer logischen Abfolge von Schülerversuchen, deren Auswertungen/Schlussfolgerungen zu neuen Erkenntnissen auf Schülerseite führen sollen. Mit der Auswertung der Versuche ergeben sich immer wieder neue Problemstellungen/Fragestellungen, welche zu weiteren Untersuchungen überleiten und so das Unterrichtsgeschehen in Fluss bringen. Damit dieser logische Unterrichtsgang (der rote Faden) im Fließtext trotz zahlreicher, notwendiger Hinweise und Anmerkungen erkennbar bleibt, werden diese grau unterlegt.

## Elektrochemische Spannungsquellen

### 9. Umkehrung der Elektrolyse

Im folgenden Kapitel sollen den Schülerinnen und Schülern die Galvani'schen Zellen erläutert werden. Im 1. Konzeptbaustein haben die Schüler die Vorgänge während der Elektrolyse mit den dabei auftretenden Ionenverschiebungen hinreichend untersucht. Sie wissen, dass sie mittels elektrischen Stroms Elektrolytlösungen verändern können, und sie sind im Stande, dies mit den entsprechenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen zu erklären. Ihnen ist die Vielfalt der an Elektroden realisierbaren Stoffumwandlungen bewusst, sie können mit dem Effekt der Überspannung umgehen und das kombinierte Faraday'sche Gesetz auf einfache Elektrolysen anwenden.

In den nun folgenden Kapiteln 9 und 10 lernen die Schüler die freiwillige „Rück-Elektrolyse“ (Galvani'sche Zelle) kennen. Die Schüler erarbeiten, dass es sich um die sowohl stoffliche als auch energetische Umkehrung des Elektrolyse-Prozesses handelt. Damit die Schüler dieses Grundprinzip verinnerlichen, soll die „Rück-Elektrolyse“ als „Umkehrung“ bezeichnet werden, bis diese Bezeichnung in Kapitel 11 durch „Galvani'sche Zelle“ ersetzt wird.

Der zweite Konzeptbaustein startet mit den Versuchen 20 und 21. Diese Versuche sollen den Schülern auf überraschende Weise eine für sie neue Seite der vermeintlich, aufgeklärten Elektrolyse zeigen.

#### Versuch 20: Umkehrung der Elektrolyse einer Natriumsulfat-Lösung

(Versuch 6, nach [Obendrauf 1998])

Geräte: 2 Kohleelektroden (z.B. Bleistiftminen), 9-V-Batterie oder Gleichspannungsquelle, 2 Kabel mit 4 Klemmen, 250-mL-Becherglas oder kleine Kristallisierschale, Leichtlauf-elektromotor (Anlaufstrom max. 4 mA) oder Messmotor (siehe Anhang)

Chemikalien: 200 mL Natriumsulfat-Lösung  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$ , Universalindikator-Lösung (GHS02 , GHS07 )

Vorbereitung: Um die Stromflussrichtung anhand der Drehrichtung des Rotors identifizieren zu können, muss der zu verwendende Elektromotor vor dem Versuch an eine Spannungsquelle angeschlossen werden (maximal 2 V). Die Drehrichtung und der „Elektroneneingang“ des Motors (Minuspol der Spannungsquelle) werden notiert.

Durchführung:

1. Der Versuch wird entsprechend Abb. 44 aufgebaut. Die Kohleelektroden sollten einen Abstand von 2 - 3 cm haben. Die Natriumsulfat-Lösung wird mit einigen Tropfen Universalindikator-Lösung kräftig gefärbt. Anschließend wird die Lösung elektrolysiert und die Veränderungen an den Elektroden notiert.

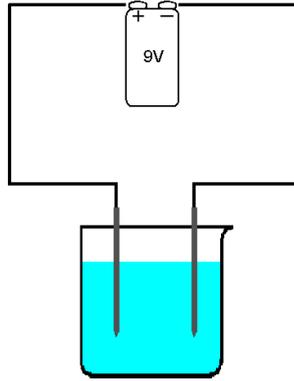


Abbildung 44: Aufbau Versuch 20

2. Nach etwa einer Minute wird die Elektrolyse beendet und die Spannungsquelle durch einen Elektromotor ersetzt. Die Zuordnung der Motoranschlüsse zu den Elektroden, sowie die Drehrichtung des Rotors werden notiert.

Beobachtungen:

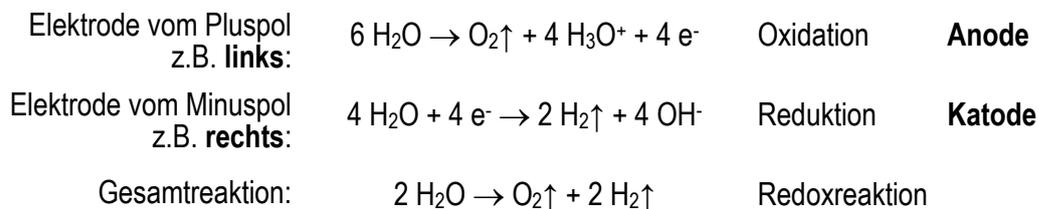
Zu 1. (Elektrolyse) An beiden Elektroden ist eine Gasentwicklung beobachtbar. Die mit dem Minuspol verbundene Elektrode zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die gegenüberliegende. Der Indikator im Elektrolyten um die mit dem Minuspol verbundene Elektrode zeigt einen basischen pH-Wert an. An der gegenüberliegenden Elektrode wird der Elektrolyt sauer.

Zu 2. (Umkehrung) Nach Anschluss des Elektromotors dreht der Rotor. Die Rotationsrichtung des Rotors zeigt eine Umkehrung der Stromflussrichtung in Bezug zur Elektrolyse an.

Deutung:

Zu 1. (Elektrolyse) An den Elektroden wird Wasser zersetzt. In Versuch 6 wurden die freiwerdenden Gase aufgefangen und identifiziert. Unter Beachtung der beobachteten pH-Werte können folgende Reaktionsgleichungen erarbeitet werden.

Elektrolyse:



Die Elektronen werden von der Sauerstoff-Elektrode durch die Spannungsquelle zur Wasserstoff-Elektrode verschoben.

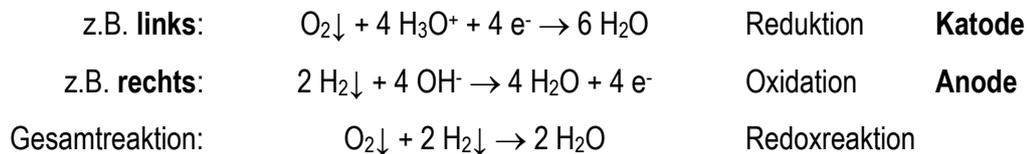
In der Lösung werden die Natrium-Kationen und die gebildeten Oxonium-Ionen zur Wasserstoff-Elektrode und die Sulfat-Anionen und die gebildeten Hydroxid-Ionen zur Sauerstoff-Elektrode verschoben. (**Animation zu Versuch 6**)

Zu 2. (Umkehrung) Die Drehung des Rotors des Elektromotors zeigt, dass elektrische Energie frei werden muss, welche den Motor antreibt. Anhand der Drehrichtung des Rotors ist erkennbar, dass die Elektronen nun in umgekehrter Richtung, von der Wasserstoff-Elektrode durch den Elektromotor zur Sauerstoff-Elektrode, verschoben werden.

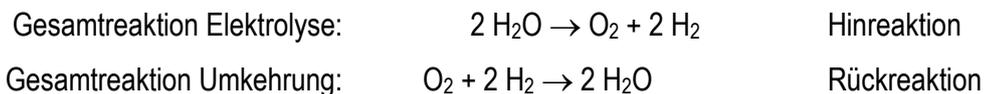
Analog werden nun in der Lösung die Natrium-Kationen und die Oxonium-Ionen zur Sauerstoff-Elektrode und die Sulfat-Anionen und die Hydroxid-Ionen zur Wasserstoff-Elektrode verschoben. (**Animation zu Versuch 6 Reverse**)

Die Reaktionsgleichungen können anhand der Stromflussrichtung wie folgt formuliert werden.

Umkehrung:



Die Schüler stellen fest, dass während der Elektrolyse und der Umkehrung die gleiche Gesamtreaktion in unterschiedlichen Richtungen abläuft.



Praktische Hinweise: Der zu verwendende Elektromotor sollte nach den im Versuch auftretenden Spannungen ausgewählt werden. Direkt nach der Elektrolyse ist eine Spannung von etwa 2 V messbar, die durch den Motorbetrieb aber schnell auf etwa 1,4 V abfällt. Die freiwerdenden Gase müssen nicht aufgefangen werden, da das den Spannungsabfall nicht verhindert und die durch den Versuchsaufbau bedingte geringe Stromstärke nicht steigert.

Die Umkehrung der Stromflussrichtung wäre deutlicher zu beobachten, wenn der zu verwendende Elektromotor bereits bei der Elektrolyse in den Stromkreis eingeschaltet wird (siehe Versuch 21). Bei der Verwendung von 9-V-Batterien im Schülerversuch ist davon allerdings abzuraten, da die Spannung auf diese Weise nicht regelbar ist. Dadurch könnte ein empfindlicher Elektromotor, der für den Betrieb an 1 – 3 V ausgelegt ist, Schaden nehmen.

Die Anfangsspannung von etwa 2 V liegt dicht an der theoretischen Standardspannung von 2,06 V zwischen einer Wasserstoff-Halbzelle ( $\text{H}_2, 2\text{OH}^-/2\text{H}_2\text{O}$ ) mit  $\text{pH}=14$  und einer Sauerstoff-Halbzelle ( $2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2, 4\text{H}_3\text{O}^+$ ) mit  $\text{pH}=0$ . [Handbook, S. 8-20 ff] Der Spannungsabfall auf etwa 1,4 V könnte mit den Überspannungen von Wasser- und Sauerstoff an den Kohleelektroden zusammenhängen [Flint 2010]. Es gibt jedoch einige Untersuchungen (im folgenden Absatz), die gegen die ausschließliche Wasserstoff/Sauerstoff-Entwicklung sprechen. Diese sind für die Auswertung des Versuches im Schulunterricht jedoch irrelevant und sollen lediglich dem interessierten Lehrer bei möglichen Veränderungen oder Erweiterungen des Versuches helfen.

Nach HOFFMANN [Hoffmann 1997] verläuft die Sauerstoff-Reduktion an Kohleelektroden immer über die Bildung von Wasserstoffperoxid. Die Oxidation des Wassers zu Sauerstoff, wie in diesem Versuch, ist über Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt ebenso denkbar. Da das Standardpotential der Wasserstoffperoxid-Halbzelle ( $2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2, 2\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{pH}=0$ ) mit +1,77 V [Handbook, S. 8-20 ff] vergleichsweise hoch liegt, könnte  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu der hohen Anfangsspannung beitragen.

Ein mit +2,12 V ebenfalls relativ hohes Standardpotential hat die Peroxodisulfat-Halbzelle ( $2\text{HSO}_4^-/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, 2\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{pH}=0$ ) [Handbook, S. 8-20 ff]. BREITER [Breiter 1963] und das „Handbook of Preparative Inorganic Chemistry“ [Brauer 1963] verweisen darauf, dass bei der anodischen Oxidation an Platin in  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltiger Lösung neben der Entwicklung von Sauerstoff auch Peroxodisulfationen ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) und geringe Stoffmengen an Ozon gebildet werden. Ob dies auch an den in diesem Versuch verwendeten Kohlenstoffanoden der Fall ist, ist fraglich, aber zumindest an Diamantanoden können Peroxodisulfat-Ionen ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) in großen Ausbeuten dargestellt werden [Michaud 2000], [Serrano 2002].

Nicht zu vergessen ist auch die Tatsache, dass an Kohleanoden immer auch Kohlenstoffdioxid neben Sauerstoff entwickelt wird.

Leider sind im 2. Teil des Versuches die für die Rückreaktion typischen Stoffumwandlungen nicht beobachtbar, weder eine Gasvolumenabnahme noch eine pH-Wert-Änderung in Richtung Neutralpunkt. Ursache dafür ist die geringe Stromstärke von wenigen Milliampere, hervorgerufen durch die geringe Leitfähigkeit des Elektrolyten und die relativ kleinen Elektrodenoberflächen. Die geringe Stromstärke führt nach dem Faraday'schen Gesetz zu einem sehr kleinen Stoffumsatz von nur  $0,0002 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$ <sup>4</sup> (bei einer Stromstärke von 5 mA). Selbst bei maximalem Stromfluss (Kurzschluss beider Elektroden) verhindern dichtebedingte Konvektion und Diffusion die Beobachtung der Rückreaktionen.

Da die Rückreaktionen wenigstens einmal exemplarisch aufgeklärt werden sollten, um schlüssig zu den Galvani'schen Zellen zu kommen, wurde alternativ zu Versuch 20 der folgende Versuch erdacht. Dieser zeigt in gleichem Maße wie Versuch 20 die Stoffum-

<sup>4</sup>  $\frac{0,005 \text{ C mol}}{96500 \text{ C s}} \approx 5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \approx 0,0002 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$

wandlungen der Elektrolyse und zusätzlich die Stoffumwandlung während der Umkehrung an immerhin einer Elektrode.

### Versuch 21: Umkehrung der Hittorf-Elektrolyse mit einer Zinksulfat-Lösung (alternativ zu Versuch 20)

(Die Versuchsbezeichnung ist vom Autor gewählt und soll lediglich einen Hinweis auf den historischen Ursprung ähnlicher Experimente geben!)

**Geräte:** 1 Reagenzglas ( $\varnothing = 16 \text{ mm}$ ), 2 isolierte Kupferkabel (jeweils ca. 23 cm lang, Kupferader mindestens  $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ), 2 Kabel mit Klemmen, Gleichspannungsquelle (mindestens 12 V), spitze Zange, Leichtlaufelektromotor (Anlaufstrom max. 4 mA), Kabel mit silberfarbener Ader (Aderleitung) oder Nickel-Spatel, der in das Reagenzglas passt, Klebeband

**Chemikalien:** Zinksulfat-Lösung  $c(\text{ZnSO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$  (GHS05 , GHS09 )  
(Verwendung aus Versuch 15 mgl.)

**Vorbereitung:** Zwei 23 cm lange Kupferkabel werden jeweils an beiden Enden auf einer Länge von 2 cm abisoliert. Anschließend wird je ein Ende der Kabel so halbkreisförmig umgebogen, dass es noch gerade in das 16er-Reagenzglas passt (Abbildung 45, Bild 1). Die gebogenen Enden werden um  $90^\circ$  nach oben geknickt (Bild 2). Eine der Elektroden wird oberhalb so umgebogen, dass der abisolierte Teil 1 cm über dem Reagenzglasboden hängt. Die andere Elektrode sollte ca. 3,5 cm über der unteren hängen (Bild 3). Die obere Elektrode darf die Isolierung der unteren nicht berühren!

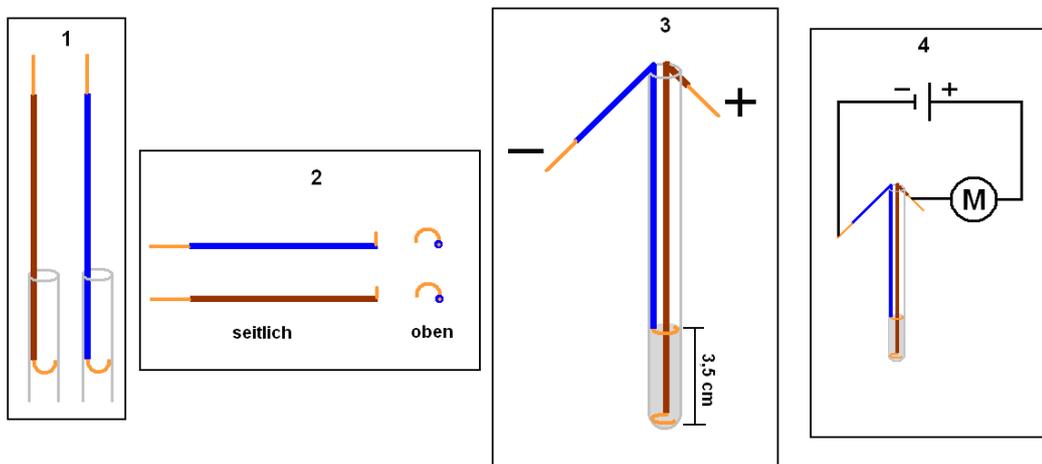


Abbildung 45: Aufbau Versuch 21

#### Durchführung:

1. In das mit Kupferdrähten präparierte Reagenzglas wird Zinksulfat-Lösung gefüllt, bis die obere Elektrode gerade bedeckt ist. Die Elektroden werden wie in Bild 4 dargestellt mit der Spannungsquelle und dem Elektromotor verbunden. Die Anschlüsse am Elektromotor werden markiert, um ihn später wieder genauso anschließen zu können. Anschließend

wird die Spannung so hoch geregelt, dass die Drehrichtung des Rotors des Elektromotors beobachtet und notiert werden kann.

Um den Versuch deutlich zu beschleunigen wird der Elektromotor ausgebaut, die Anschlusskabel direkt verbunden und die Spannung auf 20 V – 30 V hoch geregelt. Die Zinksulfat-Lösung und die Elektroden werden beobachtet.

**Vorsicht!** Die Zink-Bäume dürfen nicht so lang werden, dass sie die untere Elektrode berühren, denn dann droht ein Kurzschluss, der die Spannungsquelle beschädigen kann. Sollten die Zink-Bäume zu lang werden, genügt ein leichtes Rütteln an der oberen Elektrode, um sie abreißen zu lassen.

2. Ist die Lösung um die untere Elektrode deutlich gefärbt, wird die Spannungsquelle aus- und statt ihr der Kleinelektromotor wieder eingebaut. Die Drehrichtung des Rotors wird mit der des Vorversuches verglichen und notiert.

3. Um zu untersuchen, welche Reaktion an der unteren Elektrode abläuft, kann diese Elektrode durch einen nicht kupferfarbenen Metallstab ersetzt werden (siehe Abbildung 46).

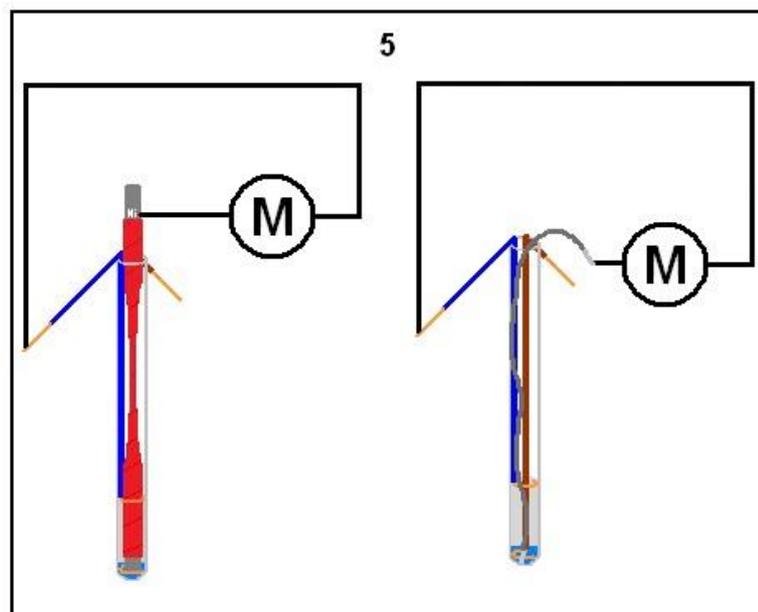


Abbildung 46: Identifizierung Rückreaktion Versuch 21

Dafür eignet sich besonders eine an den Enden abisolierte Aderleitung oder ein präparierter Nickelspatel (siehe Abbildung 46). Der Nickelspatel wird so mit Klebeband umwickelt, dass an beiden Enden noch 1 cm des Spatels frei bleibt. Der präparierte Spatel oder die Aderleitung wird zu den beiden Elektroden in die Lösung gestellt, mit dem Anschlusskabel der unteren Elektrode verbunden und nach wenigen Minuten aus der Lösung genommen und beobachtet.

4. Die untere Elektrode kann vorsichtig aus der unteren Lösung dicht an die obere Elektrode gehoben und der Elektromotor beobachtet werden. (Bis zum Eintreten des Effektes können 1-2 Minuten vergehen.)

Praktischer Hinweis: Es kann auch versucht werden, die untere Elektrode vorsichtig aus der Lösung zu entfernen, bevor sie durch den Metallstab ersetzt wird. Meistens führt dies jedoch zu einer unerwünschten Durchmischung der entwickelten Lösungen.

Beobachtungen:

Zu 1. (Elektrolyse): Der Rotor des Elektromotors dreht in eine Richtung. Nach wenigen Minuten bilden sich silberfarbene Metallbäume an der oberen Elektrode und eine lebhaft Gasentwicklung setzt ein. An der unteren Elektrode färbt sich die Lösung hellblau. Mit der Zeit werden die Metallbäume an der oberen Elektrode größer, reißen teilweise ab, fallen in die blaue Lösung um die untere Elektrode und werden augenblicklich rotbraun. Nach 5 - 10 Minuten ist die Lösung um die untere Elektrode deutlich blau gefärbt.

Zu 2. (Umkehrung): Der Rotor des Elektromotors dreht in die entgegengesetzte Richtung im Vergleich zur Elektrolyse.

Zu 3. (Umkehrung): Nach Anschluss des Metall-Stabes dreht der Elektromotor und auf dem Stab scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab. Lässt man den Motor bis zu 30 Minuten lang laufen, kann eine Aufhellung der unteren Lösung beobachtet werden. Dieser Vorgang kann durch Kurzschließen des Elektromotors beschleunigt werden.

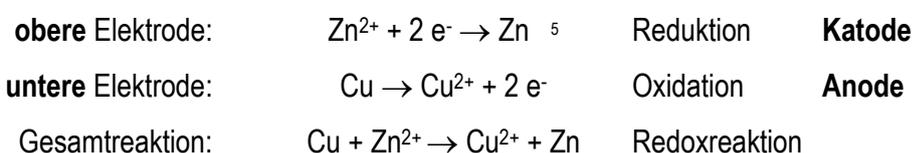
Zu 4. (Umkehrung): Wird die untere Elektrode aus der blauen Lösung gehoben, dann hört der Elektromotor nach kurzer Zeit auf zu drehen.

Deutung:

Zu 1. (Elektrolyse): Aus der unteren Elektrode werden Elektronen abgeführt (Anode). Dadurch wird das Kupfer zu Kupfer(II)-Ionen oxidiert. Die Konzentration an Kupfer(II)-Ionen in der Lösung nimmt zu, wodurch die Lösung eine zunehmend blaue Färbung bekommt.

Der oberen Elektrode werden von der Spannungsquelle Elektronen zugeführt, wodurch Zink-Ionen aus der Lösung zu Zink reduziert werden. Die Lösung verarmt an Zink-Ionen. Gleichzeitig wird Wasser zu Wasserstoff reduziert. Die Reaktionen können wie folgt zusammengestellt werden.

Elektrolyse:



Zu 2. (Umkehrung): Es muss auf eine Umkehrung der Stromflussrichtung geschlossen werden.

Während der Elektrolyse wurden aus der unteren Elektrode Elektronen abgeführt, während der Umkehrung werden sie ihr zugeführt. An ihr muss nun eine Reduktionsreaktion

---

<sup>5</sup> und  $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

stattfinden, bei der Elektronen aufgenommen werden. Der oberen Elektrode wurden während der Elektrolyse Elektronen zugeführt und während der Umkehrung werden sie abgeführt. An ihr muss eine Oxidationsreaktion stattfinden, bei der Elektronen frei werden. Die Anode und Katode haben demnach gewechselt!

Zu 3. (Umkehrung): Der Nickel-Stab überzieht sich sichtlich mit rotbraunem Kupfer. An der unteren Elektrode werden Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer reduziert. Die Rückreaktion an der oberen Elektrode ist in diesem Versuch nicht sichtbar. Da aber die obere Elektrode die Anode sein muss, kann vermutet werden, dass ebenfalls die entsprechende Rückreaktion abläuft.

Zu 4. (Umkehrung): Nur wenn sich die beiden gleichen Elektroden in unterschiedlichen Lösungen befinden, wird elektrische Energie frei. (Diese Erkenntnis ist wichtig für die spätere Definition der Galvani'schen Zelle!)

Zusammenfassend können mit den Erkenntnissen aus 2. bis 4. die folgenden Reaktionsgleichungen aufgestellt werden.

Umkehrung:

|                          |   |               |               |
|--------------------------|---|---------------|---------------|
| <b>obere</b> Elektrode:  | $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | Oxidation     | <b>Anode</b>  |
| <b>untere</b> Elektrode: | $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$               | Reduktion     | <b>Katode</b> |
| Gesamtreaktion:          | $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ | Redoxreaktion |               |

Während der Elektrolyse und der Umkehrung läuft die gleiche Gesamtreaktion in unterschiedlichen Richtungen ab.

|                             |   |              |
|-----------------------------|---|--------------|
| Gesamtreaktion Elektrolyse: | $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$ | Hinreaktion  |
| Gesamtreaktion Umkehrung:   | $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ | Rückreaktion |

**Zusammenfassung der Erkenntnisse aus Versuch 20 und 21:** Die Schüler können bei den Versuchen 20 und 21 beobachten und mit Hilfe des Lehrers schlussfolgern,

1. dass nach der Elektrolyse eine freiwillige Rück-Redoxreaktion (die Umkehrung) ablaufen kann, in deren Folge der Stromfluss in umgekehrter Richtung stattfindet. Das führt dazu, dass die Bezeichnungen der Elektroden mit Anode und Katode wechseln muss,
2. dass die Rückreaktionen an den Elektroden die umgekehrten Hinreaktionen sind und
3. dass die Umkehrung, im Gegensatz zu den bekannten Redoxreaktionen, keine Wärmeenergie, sondern elektrische Energie freisetzt.

**Überleitung zu Kapitel 10:** Falls die Schüler nicht von allein darauf kommen, sollten sie darauf hingewiesen werden, dass Versuch 21 eine sehr praktische Möglichkeit bietet elektrische Energie zu speichern, sie quasi mobil zu machen. Z.B. könnte man mit der elektrolysierten Lösung im Reagenzglas den Raum verlassen und die chemisch gespeicherte elektrische Energie wann und wo man möchte nutzen.<sup>6</sup> Die Schüler können sich vielleicht vorstellen, welche Faszination diese Möglichkeit vor über 200 Jahren, als ALESSANDRO VOLTA sie entdeckte, in den Menschen ausgelöst haben muss. Damals wusste man noch nicht viel über elektrische Energie und sah sie eher als ein natürliches Phänomen, welches in Form von Blitzen und als manchen lebenden Organismen (z.B. Zitteraal und Zitterrochen) innewohnende Kraft auftrat. Die elektrische Energie wurde durch VOLTA nutz- und untersuchbar<sup>7</sup> und beflügelte die technische Entwicklung der Menschheit ähnlich stark wie tausende Jahre zuvor die „Zähmung des Feuers“. Im heutigen Computerzeitalter, zweihundert Jahre nach VOLTA, ist ein Leben ohne die alltägliche Nutzung elektrischer Energie in großem Umfang undenkbar geworden.

Um nun herauszufinden, ob die Möglichkeit der freiwilligen Rückreaktion (der Umkehrung) nach jeder beliebigen Elektrolyse besteht und ob es Unterschiede zwischen den einzelnen Elektrolysen gibt, sollen im Folgenden ausgewählte, bekannte Elektrolysen aus dem 1. Konzeptbaustein daraufhin untersucht werden.

---

<sup>6</sup> Die Schüler werden sicherlich bemerken, dass es in ihrem Alltag bereits solche Vorrichtungen gibt, sogenannte Batterien und Akkus.

<sup>7</sup> Zuvor entwickelte und genutzte, elektrostatische Generatoren (Influenzmaschinen) erzeugten zwar hohe Spannungen aber sehr kleine, experimentell nicht studierbare Stromstärken.

## 10. Untersuchung bekannter Elektrolysen

Mit den folgenden Versuchen sollen die Schüler ihre gewonnenen Erkenntnisse aktivieren und festigen. Die Stoffumwandlungen bei der Umkehrung sind bei diesen Versuchen kaum beobachtbar. Ursachen sind wieder die geringen Stromstärken, sowie die starke Durchmischung von Edukten und Produkten, hervorgerufen durch dichtebedingte Konvektion und Diffusion. Die Versuche sollen den Schülern die Gelegenheit geben, über die Konsequenz nachzudenken, welche die freiwillige Rückreaktion auf die bekanntermaßen notwendige Ionenverschiebung hat. Außerdem wird der schlechte Wirkungsgrad der Elektrolyse in Bezug zur anschließenden Umkehrung besprochen, denn den Schülern wird an den Versuchen sicherlich auffallen, dass mit hoher Spannung und hohem Stromfluss relativ lange (also mit viel elektrischer Energie) elektrolysiert wird und die während der anschließenden Umkehrung freiwerdende elektrische Energie gerade so ausreicht, um einen kleinen Elektromotor zu betreiben. Mit der gezielten Thematisierung dieses Sachverhaltes soll der empirisch belegten Schülerfehlvorstellung von der *Energievernichtung bei der Elektrolyse* entgegen gewirkt werden. Versuch 24 ist durch die beobachtbare Erwärmung während der Elektrolyse im Besonderen für diese Problematik geeignet.

Didaktische Anmerkung: Für die folgenden Versuche 22, 23 und 24 bietet sich arbeitsteilige Gruppenarbeit mit anschließenden Schüler-Präsentationen unter Einsatz der entsprechenden Animationen an.

### Versuch 22: Umkehrung der Elektrolyse einer Natriumchlorid-Lösung

(Umkehrung von Versuch 7a)

Geräte: 2 Kohleelektroden (z.B. Bleistiftminen  $\varnothing = 2$  mm), 9-V-Batterie oder andere Spannungsquelle, 2 Kabel mit 4 Klemmen, 250-mL-Becherglas oder kleine Kristallisierschale, Leichtlaufelektromotor (Anlaufstrom max. 4 mA) oder Messmotor (siehe Anhang)

Chemikalien: gesättigte Natriumchlorid-Lösung, Kaliumiodid-Stärke-Papier

Vorbereitung: Um die Stromflussrichtung anhand der Rotationsrichtung des Rotors identifizieren zu können, muss der zu verwendende Elektromotor vor dem Versuch an eine Spannungsquelle angeschlossen werden (maximal 2 V). Die Drehrichtung und der „Elektroneneingang“ des Motors (Minuspol der Spannungsquelle) werden notiert.

Durchführung: 1. Der Versuch wird wie in Abb. 47 gezeigt aufgebaut. Die Elektroden sollten einen Abstand von mindestens 3 cm haben, um nicht zu viel Gas zu entwickeln. Eine Spannung von 9 V wird eingestellt. Der Geruch der Gase wird vorsichtig geprüft. An beide Elektroden kann feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier gehalten werden.

2. Nach etwa einer Minute wird die Elektrolyse beendet und die Spannungsquelle durch einen Elektromotor ersetzt. Die Zuordnung der Motoranschlüsse zu den Elektroden sowie die Drehrichtung des Rotors werden notiert.

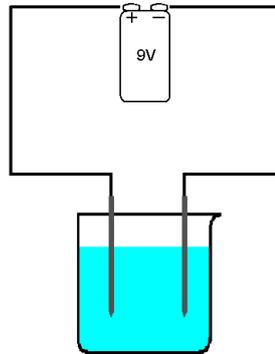


Abbildung 47: Aufbau Versuch 22

### Beobachtungen:

Zu 1. (Elektrolyse): An beiden Elektroden ist eine Gasentwicklung beobachtbar. Die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundene Elektrode zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die andere Elektrode. Über der Lösung riecht es nach „Schwimmbad“. An der mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbundenen Elektrode verfärbt sich das Kaliumiodid-Stärke-Papier violett. Beide Elektroden sind mit Gasblasen bedeckt.

Zu 2. (Umkehrung): Nach Anschluss des Elektromotors dreht der Rotor. Die Rotationsrichtung des Rotors zeigt eine Umkehrung der Stromflussrichtung in Bezug zur Elektrolyse an.

### Deutung:

Zu 1. (Wiederholung von Versuch 7a): An der Elektrode, welche mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist, zeigt das sich violett färbende Kaliumiodid-Stärke-Papier Chlor an. Es werden also Chlorid-Ionen zu Chlor oxidiert. An der mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundenen Elektrode wird Wasser zu Wasserstoff reduziert.

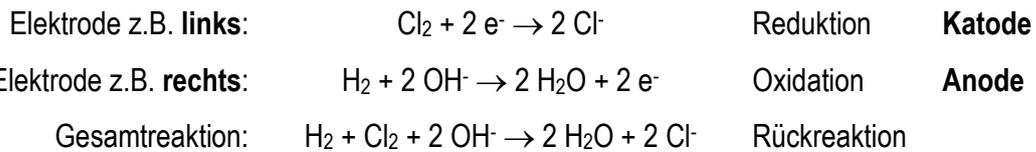
### Elektrolyse:

|                                |   |             |               |
|--------------------------------|---|-------------|---------------|
| Elektrode z.B. <b>links</b> :  | $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$                                      | Oxidation   | <b>Anode</b>  |
| Elektrode z.B. <b>rechts</b> : | $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$                | Reduktion   | <b>Katode</b> |
| Gesamtreaktion:                | $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^-$ | Hinreaktion |               |

Das Chlor oxidiert die Iodid-Ionen im Kaliumiodid-Stärke-Papier zu Iod, welches mit der in der Stärke enthaltenen Amylose einen violett-blauen Komplex bildet.  $\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{I}_2$

Zu 2. (Umkehrung): Vorausgesetzt, dass die Rückreaktionen wie in Versuch 21 die Umkehrungen der Hinreaktionen sind, findet an der z.B. linken Elektrode die Reduktion vorher gebildeten Chlors statt. Die Anode bei der Elektrolyse wird deshalb zur Katode bei der Umkehrung. An der z.B. rechten Elektrode findet entsprechend die Oxidation des vorher gebildeten Wasserstoffs statt, sie wird von der Katode zur Anode.

Umkehrung:



Praktische Hinweise: Die gelb-grüne Färbung der Lösung an der mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbundenen Elektrode wird durch die Bildung von Chlorwasser hervorgerufen. Durch die sehr große Wasserlöslichkeit des Chlors wird deutlich weniger gasförmiges Chlor als Wasserstoff frei.

Um die Auswahl des Elektromotors zu erleichtern, sollen die messbaren Spannungen genannt werden. Direkt nach der Elektrolyse ist eine Spannung von etwa 2 V messbar, die durch den Motorbetrieb schnell auf etwa 1,5 V abfällt. Die freiwerdenden Gase müssen nicht aufgefangen werden, da das den Spannungsabfall nicht verhindert und die durch den Versuchsaufbau bedingte geringe Stromstärke nicht steigert.

Die Stromflussrichtung bei der Umkehrung wäre deutlicher zu beobachten, würde der zu verwendende Elektromotor bereits bei der Elektrolyse in den Stromkreis eingeschaltet (siehe Versuch 21). Bei der Verwendung von 9-V-Batterien im Schülerversuch ist davon allerdings abzuraten. Da die Spannung auf diese Weise nicht regelbar ist, könnte ein empfindlicher Elektromotor, der für den Betrieb an 1 – 3 V ausgelegt ist, Schaden nehmen!

### Animation zu Versuch 7 verändert nach [Hittorf]

Um auch den Mechanismus des Ladungsausgleiches, die Ionenverschiebung, zeigen zu können, kann die Animation zu Versuch 7 (Abb. 48) eingesetzt werden.

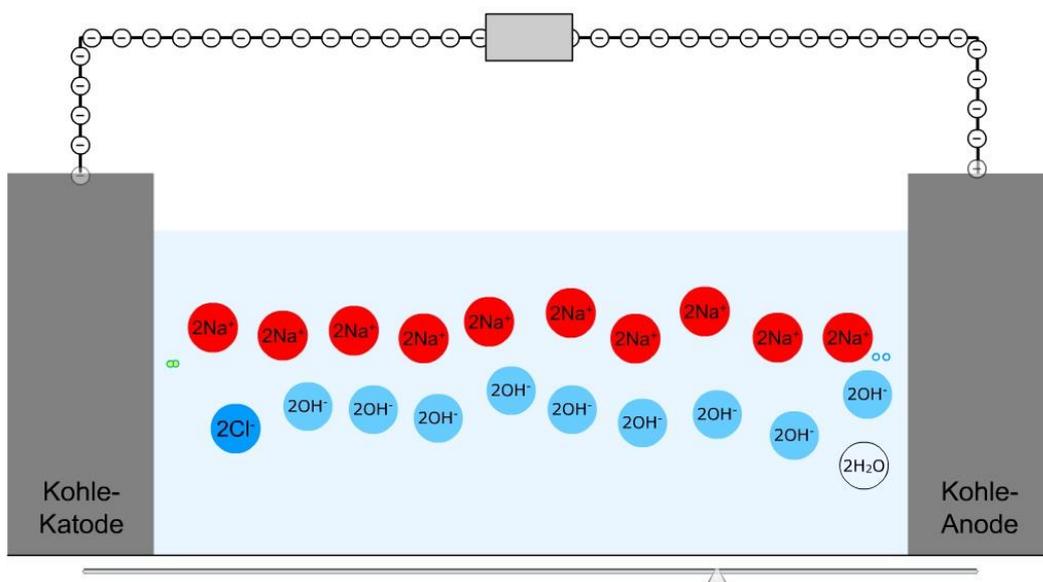


Abbildung 48: Standbild der Animation zu Versuch 7 während der Umkehrung einer Natriumchlorid-Lösung

Sie zeigt modellhaft die Reaktionen an den Elektroden und den Mechanismus der Ionenverschiebung im Elektrolyten während der Elektrolyse und im „Rückwärtsgang“ während der Umkehrung.

Didaktische Anmerkungen: Die Schüler wiederholen, dass die an den Elektroden umgesetzten Ionen zu einem „Ladungsungleichgewicht“ im Elektrolyten führen, welches augenblicklich durch die Ionenverschiebung ausgeglichen wird (siehe Kapitel 4 „Der Mechanismus der Ionenleitung“). Der Elektrolyt ist auf diese Weise überall und zu jedem Zeitpunkt elektroneutral. Die Schüler können mit Hilfe der Animation auch erkennen, dass sich bei der Umkehrung neben den Reaktionen und den Elektrodenbezeichnungen auch die Ionenverschiebung umkehrt.<sup>8</sup>

Hinweis: Die Animation sollte im „Vorwärtsgang“ nur so weit gezeigt werden, dass noch grüne Chlorblasen an der Elektrode vorhanden sind. Dadurch wird die Umkehrung sinnhafter und entspricht dem Experiment.

### Versuch 23: Umkehrung der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung

(Umkehrung von Versuch 9a)

Geräte: 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen), Petrischale  $\varnothing = 9$  cm oder Kristallisierschale, Gleichspannungsquelle oder 4,5 V-Batterie, 2 Kabel mit Klemmen, Leichtlaufелеktromotor (Anlaufstrom max. 4 mA) oder Messmotor (siehe Anhang)

Chemikalien: Kupfer(II)-chlorid-Lösung  $c(\text{CuCl}_2) = 0,1$  mol/L (GHS05 , GHS07 , GHS09 , Kaliumiodid-Stärke-Papier

Vorbereitung: Um die Stromflussrichtung anhand der Drehrichtung des Rotors identifizieren zu können, muss der Elektromotor vor dem Versuch an eine geeignete Spannungsquelle angeschlossen werden (maximal 2 V). Die Drehrichtung und der „Elektroneneingang“ des Motors (Minuspol der Spannungsquelle) werden notiert.

Durchführung:

1. Der Versuch wird wie in Abb. 49 gezeigt aufgebaut (4,5 V). Beide Elektroden werden an gegenüber liegenden Stellen am Rand der Petrischale in die Lösung getaucht und beob-

<sup>8</sup> Da die praktische Demonstration der Ionenverschiebung, wie sie in den Kapiteln 4 und 5 angestellt wurde, bei der Umkehrung der Elektrolyse (Galvani'sche Zelle) schwer zu realisieren ist, müssen die Schüler in diesem Fall dem Lehrer Glauben schenken oder eigene aufwendige Untersuchungen dazu in Form von z.B. AGs durchführen.

Dadurch, dass bei der Umkehrung (Galvani'sche Zelle) deutlich kleineren Spannungen vorliegen als bei der Elektrolyse, sind auch die entsprechenden Stromstärken deutlich kleiner, was zu einer sehr geringen Ionenverschiebung trotz langer Versuchszeit führt. Die Ionenverschiebung ist meist so gering, dass sie nicht mehr von der immer auftretenden Konvektion des Elektrolyten und der Diffusion der Ionen zu unterscheiden ist. Lediglich an Zellen mit extremer Spannung, z.B. der 5V-Monozelle von DIERKS und VENNEMANN [Dierks 2004], in Verbindung mit möglichst gut leitenden Elektrolyten, könnte die Ionenverschiebung groß genug sein, um sich von der Konvektion und Diffusion abzuheben.

achtet. Anschließend werden die Elektroden auf einen Abstand von 1 cm angenähert. Dicht über die Lösung wird feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier an die Elektroden gehalten.

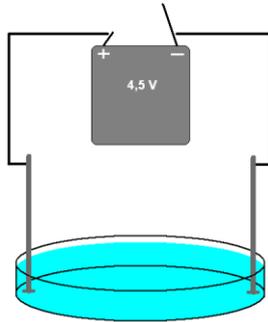


Abbildung 49: Aufbau Versuch 23

2. Nach etwa einer Minute wird die Elektrolyse beendet und die Spannungsquelle durch einen Elektromotor ersetzt. Die Zuordnung der Motoranschlüsse zu den Elektroden, sowie die Drehrichtung des Rotors, werden notiert.

#### Beobachtungen:

Zu 1. (Elektrolyse): Liegen die Elektroden weit auseinander, dann scheidet sich an der mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundenen Elektrode ein rötlich brauner Niederschlag ab. An der mit dem Pluspol verbundenen Elektrode ist eine sehr geringe Gasentwicklung beobachtbar. Liegen die Elektroden dicht zusammen, nimmt die Gasentwicklung deutlich zu und der Niederschlag wird schwarz. Das feuchte Kaliumiodid-Stärke-Papier färbt sich dann über der Gasentwicklung violett.

Zu 2. (Umkehrung): Nach Anschluss des Elektromotors dreht der Rotor. Die Drehrichtung des Rotors zeigt eine Umkehrung der Stromflussrichtung an.

#### Deutung:

Zu 1. (Wiederholung aus Versuch 9a): Der rote Niederschlag ist Kupfer, das freiwerdende Gas ist Chlor. Bei zu schneller Kupferabscheidung bildet sich ein Kupferschwamm statt einer Kupferschicht, dieser ist schwarz.

#### Elektrolyse:

|                                |  |             |               |
|--------------------------------|--|-------------|---------------|
| Elektrode z.B. <b>links</b> :  | $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$               | Oxidation   | <b>Anode</b>  |
| Elektrode z.B. <b>rechts</b> : | $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$                | Reduktion   | <b>Katode</b> |
| Gesamtreaktion:                | $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2$ | Hinreaktion |               |

Das Chlor oxidiert die Iodid-Ionen im Kaliumiodid-Stärke-Papier zu Iod, welches mit der in der Stärke enthaltenen Amylose einen violett-blauen Komplex bildet.  $\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{I}_2$

Zu 2. (Umkehrung): Da die Stoffumwandlungen bei der Rückreaktion nicht beobachtbar sind, kann nur angenommen werden, dass die Rückreaktionen wie in den vorherigen

Versuchen die Umkehrungen der Hinreaktionen sind. Dann findet an der z.B. linken Elektrode an Stelle einer Oxidation eine Reduktion statt. Die Anode bei der Elektrolyse wird deshalb zur Katode bei der Umkehrung. An der z.B. rechten Elektrode findet an Stelle einer Reduktion eine Oxidation statt, sie wird von der Katode zur Anode.

Umkehrung:

|                                |  |              |               |
|--------------------------------|--|--------------|---------------|
| Elektrode z.B. <b>links</b> :  | $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$               | Reduktion    | <b>Katode</b> |
| Elektrode z.B. <b>rechts</b> : | $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$                | Oxidation    | <b>Anode</b>  |
| Gesamtreaktion:                | $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ | Rückreaktion |               |

**Animation zu Versuch 9** verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang

Um auch die Ionenverschiebung zeigen zu können, kann die Animation zu Versuch 9 (Abb. 50) eingesetzt werden. Sie zeigt modellhaft die Reaktionen an den Elektroden und den Mechanismus der Ionenverschiebung im Elektrolyten während der Elektrolyse und im „Rückwärtsgang“ während der Umkehrung.

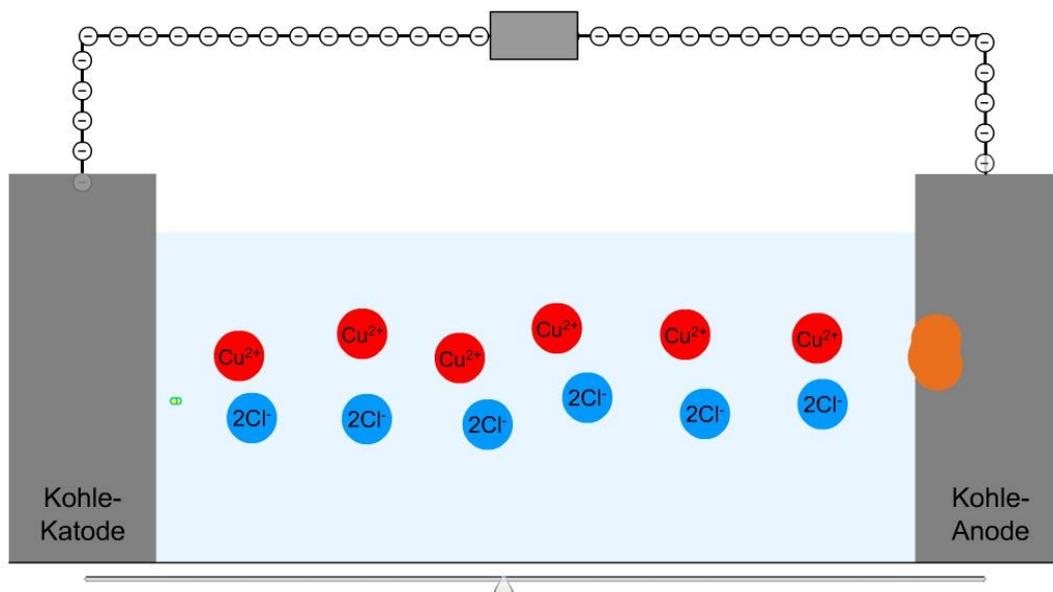


Abbildung 50: Standbild der Animation zu Versuch 9 während der Umkehrung einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung

Die Schüler kommen wie in Versuch 22 zu dem logischen Ergebnis, dass während der Umkehrung, neben den Teilreaktionen und den davon abhängenden Elektrodenbezeichnungen, auch die Ionenverschiebung umgekehrt zur Elektrolyse abläuft. Eine experimentelle Demonstration ist aus den in Fußnote 12 angeführten Gründen schwierig.

Der nachfolgende Versuch soll, wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, eine Diskussion zum Wirkungsgrad der Elektrolyse hervorbringen. Diese sollte gegebenenfalls vom Lehrer provoziert werden, um Energieverbrauchs-Vorstellungen der Schüler vorzubeugen.

### Versuch 24: Umkehrung der Hittorf-Elektrolyse

(Umkehrung von Versuch 13; Die Bezeichnung Hittorf-Elektrolyse ist vom Autor gewählt und soll lediglich einen Hinweis auf den historischen Ursprung ähnlicher Experimente geben!)

**Geräte:** 1 Reagenzglas ( $\varnothing = 16$  mm), 400-mL-Becherglas (hohe Form), 2 isolierte Kupferkabel (je ca. 23 cm lang, Kupferader mindestens  $\varnothing = 1$  mm), Wäscheklammer, Gummi, ein Stück Silikonschlauch, 2 Kabel mit Klemmen, Gleichspannungsquelle (mindestens 20 V), Voltmeter und/oder Messmotor (siehe Anhang), spitze Zange, Lupe

**Chemikalien:** Kupfer(II)-sulfat-Lösung,  $c(\text{CuSO}_4) = 0,3$  mol/L (GHS09 )

**Vorbereitung:** Um die Stromflussrichtung anhand der Drehrichtung des Rotors identifizieren zu können, muss der Messmotor vor dem Versuch an eine Spannungsquelle angeschlossen werden (max. 1 V). Die Drehrichtung und der „Elektroneneingang“ des Messmotors (Minuspol der Spannungsquelle) werden notiert.

**Durchführung:**

1. Zwei 23 cm lange Kupferkabel werden jeweils an beiden Enden 2 cm breit abisoliert. Anschließend wird je ein Ende der Kabel so halbkreisförmig umgebogen, dass es noch gerade in ein 16er-Reagenzglas passt (siehe Abb. 51, Bild 1). Die gebogenen Enden werden um  $90^\circ$  nach oben geknickt (Bild 2). Eine der Elektroden wird so umgebogen, dass der abisolierte Teil 1 cm über dem Reagenzglasboden hängt. Die andere Elektrode soll ca. 3,5 cm über der unteren hängen (Bild 3). Die obere Elektrode darf die Isolierung der unteren nicht berühren! Anschließend wird so viel Kupfer(II)-sulfat-Lösung in das Reagenzglas gefüllt, dass die obere Elektrode gerade in die Lösung taucht.

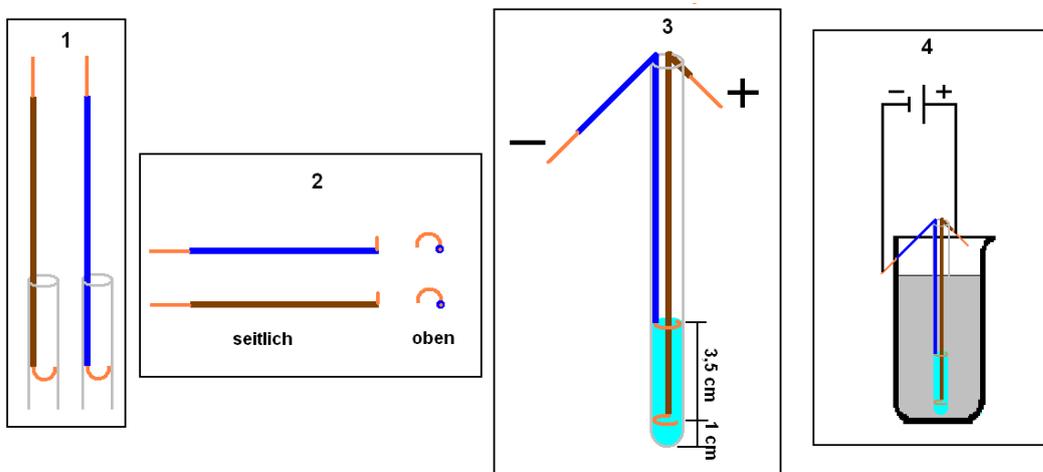


Abbildung 51: Aufbau Versuch 24

Die gesamte Konstruktion wird zur Kühlung in ein Becherglas mit Wasser gestellt und mit einem Gummi und einer Wäscheklammer am Becherglas befestigt. Die Elektroden werden wie in Bild 4 dargestellt mit der Spannungsquelle verbunden und die Spannung auf mindestens 20 V hoch geregelt. Nach wenigen Minuten wird das Reagenzglas vorsichtig aus dem Wasserbad gehoben und seine Temperatur mit der Hand befühlt. (Sollte sich die Temperatur aufgrund eines zu großen und/oder zu kalten Wasserbades nicht merklich erhöht haben, kann die Elektrolyse für kurze Zeit mit dem Reagenzglas in der Hand fortgesetzt werden. Anschließend wird es wieder in das Wasserbad gestellt. **Vorsicht!** Es ist unbedingt darauf zu achten, dass sich die relativ lockeren Anschlusskabel nicht berühren und so einen Kurzschluss hervorrufen.)

2. Wenn nach etwa 10 – 15 Minuten an der oberen Elektrode eine Gasentwicklung einsetzt, wird die Spannung herunter geregelt. Anschließend wird die Spannungsquelle durch einen Messmotor ausgetauscht und die Beobachtungen notiert. Ist das geschehen, kann zur genaueren Untersuchung der Messmotor durch ein Voltmeter ersetzt werden. Die Beobachtungen werden notiert.

#### Beobachtungen:

Zu 1. (Elektrolyse): Nach kurzer Zeit bilden sich rotbraune Metallbäume an der oberen Elektrode. An der unteren sind mit einer Lupe abwärts fallende Schlieren beobachtbar. Mit der Zeit werden die Metallbäume an der oberen Elektrode größer und reißen teilweise ab. Die Lösung um die obere Elektrode wird deutlich heller, um die untere deutlich dunkler blau. Nach etwa 10 - 15 Minuten ist die Lösung um die obere Elektrode farblos und eine Gasentwicklung setzt an den Metallbäumen ein. Die Lösung um die untere Elektrode ist dunkel blau geworden. Die Lösung zwischen den Elektroden hat ihre Farbe nicht verändert. Das Reagenzglas mit der Kupfer(II)-sulfat-Lösung wird während der Elektrolyse deutlich warm.

Zu 2. (Umkehrung): Nach Anschluss des Messmotors ist eine langsame Drehung des Rotors beobachtbar. Die Drehrichtung des Rotors lässt auf eine Umkehrung der Stromflussrichtung schließen. Bei Verwendung eines Voltmeters kann im mV-Messbereich eine Spannung von 30 – 100 mV abgelesen werden. Anhand der Anschlüsse des Voltmeters lässt sich eine Umkehrung der Stromflussrichtung in Bezug zur Elektrolyse feststellen.

#### Deutung:

Zu 1. (Wiederholung von Versuch 13): An der unteren Elektrode wird Kupfer zu Kupfer-Ionen oxidiert, die Konzentration an Kupfer-Ionen in der Lösung nimmt zu. An der gegenüberliegenden Elektrode werden Kupfer-Ionen aus der Lösung zu Kupfer reduziert, die Lösung verarmt an Kupfer-Ionen.

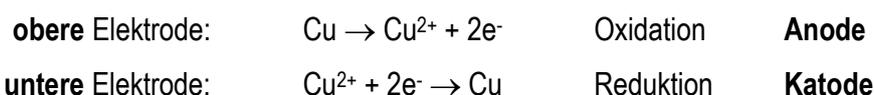
#### Elektrolyse:

|                          |  |           |               |
|--------------------------|--|-----------|---------------|
| <b>obere</b> Elektrode:  | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ | Reduktion | <b>Katode</b> |
| <b>untere</b> Elektrode: | $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ | Oxidation | <b>Anode</b>  |

Ein Teil der zugeführten elektrischen Energie muss zu Wärmeenergie<sup>9</sup> umgewandelt worden sein.

Zu 2. (Umkehrung): Es ist eine Umkehrung unter Freisetzung von elektrischer Energie analog den vorherigen Versuchen möglich. Da ein Teil der zugeführten, elektrischen Energie in Wärmeenergie umgewandelt wurde, kann nur noch der Teil, welcher als Chemische Energie „gespeichert“ wurde, zurückgewandelt werden. Die Rückreaktionen können wie folgt formuliert werden.

Umkehrung:



Nach jedem Versuch sollten die obere und untere Elektrode getauscht werden, so halten sie länger.

Die Ursache für die deutliche Temperaturerhöhung der Lösung im Reagenzglas kann von den Schülern nur vermutet werden. Die Schüler wissen, dass Metalle sich erwärmen, wenn sie von einem elektrischen Strom durchflossen werden. Dieser Effekt kann bildhaft durch die „Reibung“ der Elektronen an den starren Metallionen erklärt werden. Fachlich sagt man, dass das Metall den Elektronen einen elektrischen Widerstand entgegen setzt, durch den elektrische Energie in Wärmeenergie umgewandelt wird. Analog zu diesem bekannten Modell aus der Physik kann den Schülern mit Hilfe der bekannten Animation zu Versuch 13 (siehe Abb.52) modellhaft verdeutlicht werden, dass auch in Elektrolytlösungen während der Ionenverschiebung die Ionen an den Wassermolekülen „reiben“, sich durch die dichte „Masse“ von Wassermolekülen einen Weg „bahnen“ müssen.<sup>10</sup> Dabei wird die Bewegung der Ionen gebremst und Wärmeenergie frei. Wie groß der Anteil der elektrischen Energie ist, der während der Elektrolyse in Wärmeenergie umgewandelt wird, lässt sich erahnen, wenn die Elektrolyse im Reagenzglas ohne Wasserbad durchführt wird. Die Lösung kann je nach Stromstärke in kurzer Zeit sehr heiß werden, sogar sieden und

<sup>9</sup> Nach JOB und RÜFFLER [Job 2011] ist Wärme das alltäglich fühlbare Erscheinungsbild der Entropie (S). Demnach ist Wärme keine Energieform im physikalischen Sinne, erst das Produkt aus Temperatur und Entropie (Wärme) ist eine Energieform. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wählte der Autor dieser Arbeit den Begriff „Wärmeenergie“, wenn die Energieform gemeint ist.

<sup>10</sup> Natürlich führen auch die Reaktionsentropien der Elektrodenreaktionen zur Temperaturänderung des Elektrolyten. Diese Temperaturänderung ist aber im Verhältnis zur Temperaturänderung durch den elektrischen Widerstand der Lösung (Joule'sche Wärme o. Reibungswärme o. Widerstandswärme) und unter Berücksichtigung der meist nur sehr kleinen, elektrolytisch umgesetzten Stoffmengen häufig zu vernachlässigen. Didaktisch reduziert wird auf die Rolle der Entropie in der Elektrochemie nur phänomenologisch im 17. Kapitel dieser Arbeit eingegangen. Speziell in Versuch 24 heben sich die Reaktionsentropien der Elektroden auf, sodass ausschließlich die Temperaturänderung durch die Reibungswärme beobachtet wird.

aus dem Reagenzglas spritzen. **Vorsicht!** Sehr deutlich wird diese Wärmeenergieabgabe auch bei stark belasteten Batterien, oder im Extremfall bei kurzgeschlossenen.

**Animation zu Versuch 13** verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang

Die Animation zeigt modellhaft die Reaktionen an den Elektroden und die Ionenverschiebung im Elektrolyten während der Elektrolyse und im „Rückwärtsgang“ während der Umkehrung. Wie oben beschrieben, kann auch die „Reibung“ der Ionen an den Wassermolekülen thematisiert werden.

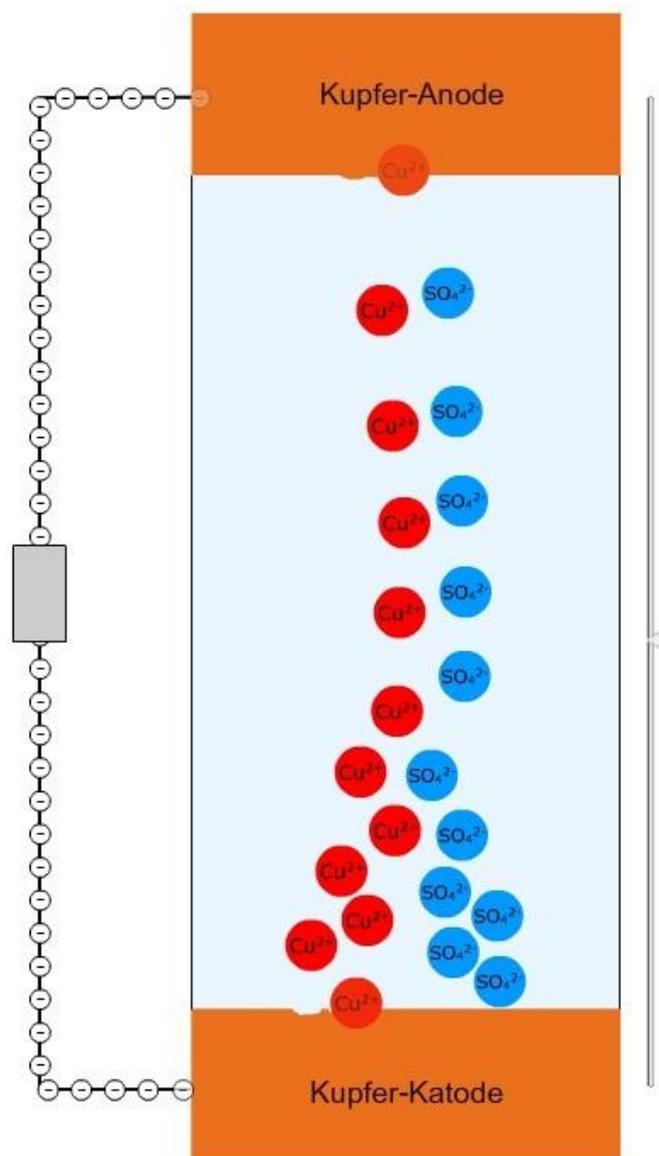


Abbildung 52: Standbild der Animation zu Versuch 13 während der Umkehrung einer Kupfer(II)-sulfat-Lösung an Kupfer

**Anknüpfung möglich:** An dieser Konzeptstelle könnte, angeregt durch genauere Betrachtungen der Umwandlung von elektrischer Energie in Wärmeenergie, die *elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten* tiefergehend thematisiert werden.

**Zusammenfassung:** Die Schüler verstehen nun, dass bei allen ihnen bekannten Elektrolysen auch Umkehrungen möglich sind. Dabei finden die umgekehrten Reaktionen der Elektrolyse statt und die Ionenverschiebung „läuft“ entgegengesetzt. Daraus folgt, dass auch die Elektrodenbezeichnungen mit Anode und Katode getauscht werden muss. Unabhängig davon, ob es sich um eine Elektrolyse oder deren Umkehrung handelt, wird bei der Umwandlung von elektrischer in Chemische Energie und umgekehrt immer auch Wärmeenergie frei.

**Überleitung zu Kapitel 11:** In den bisherigen Versuchen musste zur Nutzung von elektrischer Energie diese vorher durch eine Elektrolyse in chemischer Energie umgewandelt und „gespeichert“ werden. Das ist sehr umständlich. Daraus ergibt sich die Frage, ob es nicht möglich ist, die „Ausgangsstoffe“ für die Umkehrung direkt einzusetzen und sofort chemische in elektrische Energie umzuwandeln. Ob das geht und was dabei zu beachten ist, wird im folgenden Kapitel untersucht.

Zur Verdeutlichung der Fragestellung kann den Schülern Versuch 21 demonstriert werden, falls er nicht schon zu Beginn des Bausteins durchgeführt wurde. In Versuch 21 wird eine Zink/Kupfer-Zelle durch Elektrolyse geschaffen und diese anschließend „entladen“. Da im folgenden Kapitel die bautechnischen Grundlagen der Galvani'schen Zellen an der Zink/Kupfer-Zelle erarbeitet werden, kann Versuch 21 eine schöne Überleitung zur nächsten Thematik liefern.

## 11. Grundaufbau der Galvani'schen Zelle

Im 11. Kapitel werden die „Umkehr“-Zellen weiterführend thematisiert und für sie der Begriff „Galvani'sche Zelle“ eingeführt. Die Schüler lernen wichtige, bautechnische Grundlagen der Galvani'schen Zelle kennen. Besonderes Augenmerk wird der Funktion und dem Aufbau der häufig notwendigen Elektrolytverbindung wie Diaphragma und Elektrolytbrücke gewidmet. Gerade die konträren Funktionen des Diaphragmas, das Trennen der Halbzellen und die Durchlässigkeit für Elektrolyte, werden thematisiert, denn sie können nachweislich auf Schülerseite zu Missverständnissen führen (siehe [Burger 2000] und [Marohn 1999]). MAROHN empfiehlt auf Grundlage ihrer empirischen Untersuchung [Marohn 1999], im Chemieunterricht vollständig auf den Gebrauch von Diaphragmen und Elektrolytbrücken zu verzichten. Sie konnte zeigen, dass diese die Schüler-Fehlvorstellung vom *Elektronenfluss durch den Elektrolyten* deutlich fördern. Da aber aus Sicht des Autors nicht auf Elektrolytverbindungen verzichtet werden kann, soll den Schüler-Fehlvorstellungen dadurch entgegengewirkt werden, dass die schwerer verständlichen Sachverhalte ausführlich besprochen werden.

Um nun zu untersuchen, ob die Ausgangsstoffe für die Umkehrung der Elektrolysen nicht auch direkt eingesetzt werden können, bietet sich die bereits bekannte Umkehrreaktion von Versuch 21 an, in der Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer reduziert und Zink zu Zink-Ionen oxidiert wird.

Analog zu Versuch 21 braucht man also eine Zink- und eine Kupfer-Elektrode (kann evtl. sogar eine Kohle-Elektrode sein), sowie Kupfer(II)-Ionen in der Lösung, die reduziert werden können. Ob das so tatsächlich funktioniert, soll im folgenden Versuch geprüft werden.

### Versuch 25: Zink/Kupfer-Zelle ohne Trennwand

Geräte: 50-mL-Becherglas, 2 Kabel mit Klemmen, Leichtlaufelektromotor, Voltmeter

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung,  $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$  (GHS09 ) , Kupferblech, Zinkblech

Durchführung: Das Becherglas wird halb voll mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung gefüllt. Das Kupfer- und das Zinkblech werden, ohne sich zu berühren, in die Lösung gestellt und mit Hilfe des Kabelmaterials zuerst mit einem Voltmeter und anschließend mit einem Elektromotor verbunden. Die Elektroden und der Elektromotor werden beobachtet. Um die Beobachtungen an den Blechen zu verstärken, können beide Elektroden direkt mit einem Kabel verbunden werden.

Beobachtungen: Schon kurze Zeit nach dem Eintauchen der Zinkelektrode in die Kupfer(II)-sulfat-Lösung überzieht sich diese mit einem schwarzen Niederschlag, welcher

sich zunehmend kupferfarben färbt. Ebenso überzieht sich die Kupferelektrode. Das Voltmeter zeigt anfangs eine Spannung von maximal 1,1 V, welche aber schnell fällt. Der Rotor des Elektromotors dreht sich. Die Drehrichtung lässt auf einen Stromfluss vom Zinkblech kommend schließen.

Deutung: Anhand ihrer Vorkenntnisse und mit Hilfe der Stromflussrichtung können die Schüler auf folgende Elektrodenreaktionen schließen.

|                  |   |               |        |
|------------------|---|---------------|--------|
| Zinkelektrode:   | $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | Oxidation     | Anode  |
| Kupferelektrode: | $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$               | Reduktion     | Katode |
| Gesamtreaktion:  | $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ | Redoxreaktion |        |

Der Niederschlag an der Zinkelektrode ist mit hoher Wahrscheinlichkeit Kupfer. Dieses kann nur durch eine direkte Redoxreaktion des Zinks mit den Kupfer(II)-Ionen entstanden sein. Die Elektronen werden in diesem Fall nicht über den äußeren Leiter und den Elektromotor ausgetauscht. Die folgende Abbildung zeigt die zwei „Elektronenwege“ in grün und rot.

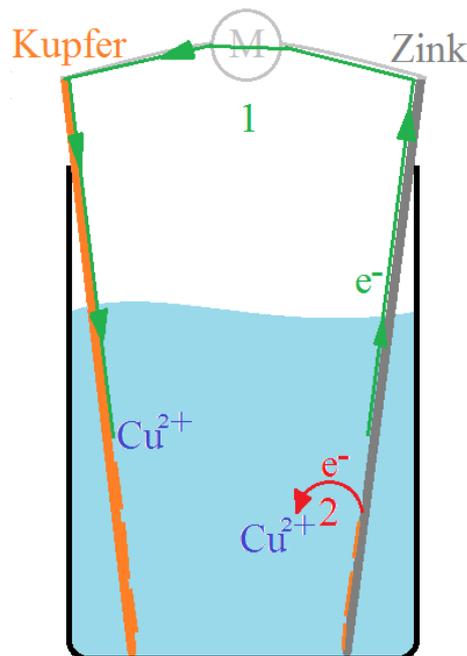


Abbildung 53: Deutung Versuch 25

Der 1. Elektronenweg (grün) führt über den äußeren Leiter und den Elektromotor, es findet die oben dargestellte Gesamtreaktion statt. Der 2. Elektronenweg (rot) kommt durch die gleiche Redoxreaktion zustande, die jedoch direkt am Zinkblech abläuft. Ein Teil der Elektronen wird also ungenutzt ausgetauscht. Der 2. Elektronenweg kommt einem „Kurzschluss“ der Elektronenleitung gleich.

**Überleitung zu Versuch 26a:** Ob der 2. Elektronenweg wirklich unabhängig vom Elektromotor und dem Kupferblech in der Lösung ist, kann in einem einfachen Versuch ohne Kupferelektrode verdeutlicht werden.

### Versuch 26a: Die direkte Reaktion von Zink und Kupfer(II)-Ionen

(Wiederholung aus dem Thema Redoxreaktionen)

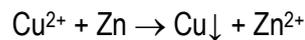
Geräte: 50-mL-Becherglas

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung,  $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$  (GHS09 ) , Zinkblech

Durchführung: Ein Becherglas wird halb voll mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung gefüllt. Das gereinigte Zinkblech wird in die Lösung gestellt und beobachtet.

Beobachtungen: Schon kurze Zeit nach dem Eintauchen des Zinkblechs in die Kupfer(II)-sulfat-Lösung überzieht es sich mit einem schwarzen Niederschlag, der mit zunehmender Abscheidedauer kupferfarben wird.

Deutung: Das Zink muss mit den Kupfer(II)-Ionen der Lösung nach folgender Gleichung reagieren.



Die direkte Abscheidung von Metallen aus ihren Ionen-Lösungen nennt man *Zementation des Metalls* oder *Zementationsreaktion*.

Da das abgeschiedene Kupfer sehr dunkel ist, kann man die *Zementation des Kupfers* auch auf künstlerische Weise nutzen (siehe Versuch 26b).

### Versuch 26b: Malen auf Zink

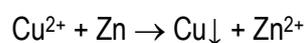
Geräte: 50-mL-Becherglas, dünner Pinsel, Scheuerschwamm

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung  $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$  (GHS09 ) , Zinkblech

Durchführung: Mit Hilfe eines mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung getränkten Pinsels kann auf einem gereinigten Zinkblech gemalt und geschrieben werden.

Beobachtungen: Der Pinsel hinterlässt bei Berührung des Zink-Blechtes einen schwarzen Strich (siehe Abbildung 54).

Deutung: Das Zink reagiert mit den Kupfer(II)-Ionen der Lösung nach folgender Reaktion.



Das abgeschiedene Kupfer ist schwarz.



Abbildung 54: Durchführung Versuch 26b

**Fachliche Hinweise:** Das abgeschiedene Kupfer sieht schwarz aus, weil es bei dieser sehr schnellen Abscheidungen in Form feiner Kristalle abgeschieden wird. Die Kupferkristalle bilden eine mikro- bis nanorau Oberfläche, welche das Licht stark streut und dadurch dunkel erscheint. Ob Metalle eher flächig (metallisch glänzend) oder rau abgeschieden werden, hängt von vielen Faktoren ab, z.B. der Art des Metalls, der Geschwindigkeit der Abscheidung und der Zusammensetzung des Elektrolyten.

**Zusammenfassung der Versuche 25 und 26:** Die Antwort der zu Beginn des 11. Kapitels gestellten Frage nach der Machbarkeit von Umkehr-Zellen direkt aus den Ausgangsstoffen muss also lauten:

Es ist möglich, die Ausgangsstoffe einer Umkehr-Zelle direkt einzusetzen, um chemische in elektrische Energie umzuwandeln. Es kann aber passieren, dass ein Teil der Ausgangsstoffe ungenutzt reagiert und damit die Effektivität der Zelle deutlich sinkt.

**Überleitung zu Versuch 27:** Im Unterrichtsgespräch kann mit den Schülern eine Strategie entwickelt werden, mit der verhindert werden soll, dass Ausgangsstoffe ungenutzt reagieren. Diese könnte wie folgt aussehen:

- Der Kontakt der Zinkelektrode zu den Kupfer(II)-Ionen muss verhindert werden, aber dennoch müssen
- beide Elektroden durch einen Elektrolyten verbunden sein, um die notwendige Ionenverschiebung zu ermöglichen.

Nun können die Schüler mögliche Verbesserungen der Zelle „erfinden“, um die Direktreaktion zu verhindern. Gegebenenfalls können die Schüler ihre Ideen in einem Wettbewerb praktisch testen und beurteilen. Sollten Schüler die Forderung b), trotz der ausführlich thematisierten Ionenverschiebung, nicht für notwendig halten (Fehlvorstellung

MAROHN), so kann sie mit Hilfe zweier Halbzellen ohne Elektrolytverbindung und einem Elektromotor leicht demonstriert werden.

Finden die Schüler keine Lösungswege, so könnte folgende Idee einen Denkanstoß geben: Die Schüler kennen schon mindestens einen Elektrolyten, mit dem die Zinkelektrode nicht reagiert, der also den Kurzschluss-Elektronenweg verhindert und dennoch eine Ionenverschiebung zulässt, z.B. die Natriumsulfat-Lösung. Da die Kupferelektrode in eine Kupfer(II)-Ionen-Lösung tauchen muss, bleibt dann aber noch folgende Fragestellung offen:

Wie kann man zwei Elektrolyte Kupfer(II)-sulfat und Natriumsulfat voneinander trennen und dennoch eine Ionenverschiebung zwischen den Elektrolyten zulassen? Diese Frage könnten die Schüler experimentell beantworten, indem sie einfach verschiedene Materialien testen. Vorgaben des Lehrers könnten Materialien wie Pappe, Folien u. s. w. sein (siehe Versuch 27a). Die Folie könnte z.B. mit einer Nadel perforiert werden.

### **Versuch 27a: Zink/Kupfer-Zelle mit Trennwand**

Geräte: 50-mL-Becherglas, 2 Kabel mit Klemmen, Leichtlaufelektromotor, Pappe, Schere, evtl. grobes Schleifpapier

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung  $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$  (GHS09 ) , Natriumsulfat-Lösung  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$ , Kupferblech, Zinkblech

Durchführung: Aus einem Stück Pappe wird mit einer Schere ein Streifen ausgeschnitten, der genau hochkant, mittig in das 50-mL-Becherglas passt und dieses in zwei Räume teilt. Damit sich die Unterkante des Pappe-Streifens dem unebenen Boden des Reagenzglases besser anpasst, kann die entsprechende Kante mit grobem Schleifpapier zerfasert werden. Ist das zweigeteilte Becherglas fertig, werden gleichzeitig beide Hälften halb hoch gefüllt, eine mit Natriumsulfat-Lösung und die andere gleich hoch mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung. In die Natriumsulfat-Lösung wird das Zinkblech und in die Kupfer(II)-sulfat-Lösung das Kupferblech gestellt. Beide Bleche werden mit Hilfe des Kabelmaterials mit einem Elektromotor verbunden. Die Elektroden und der Elektromotor werden beobachtet. Um die Veränderungen an den Blechen besser sehen zu können, kann man beide Elektroden direkt mit einem Kabel verbinden.

Beobachtungen: Die Zinkelektrode bleibt metallisch glänzend und überzieht sich nicht mit einem Niederschlag. Der Rotor des Elektromotors dreht sich.

Deutung: Die direkte Redoxreaktion zwischen Zink und Kupfer(II)-Ionen wird durch die Natriumsulfat-Lösung und die Papp-Trennwand wirksam verhindert. Die Papp-Trennwand trennt die Elektrolyte nicht vollständig. Sie ist etwas durchlässig und ermöglicht so die Ionenverschiebung.

Eine weitere Variante der Elektrolytverbindung zeigt Versuch 27b.

**Versuch 27b: Zink/Kupfer-Zelle mit Papier-Brücke**

Geräte: 2 50-mL-Bechergläser, 2 Kabel mit Klemmen, Voltmeter oder Messmotor (siehe Anhang), Filterpapier, Schere

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung,  $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$  (GHS09 ) , Natriumsulfat-Lösung,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$ , Kupferblech, Zinkblech

Durchführung: Zwei Bechergläser werden jeweils halb voll mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung und Natriumsulfat-Lösung gefüllt. Das Kupferblech wird in das Becherglas mit der Kupfer(II)-sulfat-Lösung und das Zinkblech in die Natriumsulfat-Lösung gestellt. Beide Bechergläser werden dicht nebeneinander gestellt und die Bleche mit Hilfe des Kabelmaterials mit dem Voltmeter (ggf. dem Messmotor) verbunden. Anschließend wird ein etwa 10 cm langer, trockener Filterpapierstreifen mit je einem Ende in die beiden Bechergläser gehängt. Das Filterpapier und das Voltmeter (ggf. der Messmotor) werden beobachtet.

Beobachtungen: Nach dem Eintauchen des Filterpapierstreifens in die Elektrolytlösungen steigen in ihm aufgrund des Kapillar-Effektes die Elektrolyte hoch und einander entgegen. Im Moment der Berührung beider Elektrolyte zeigt das Voltmeter einen Messwert von ca. 1,1 V an, ggf. läuft der Messmotor an.

Praktischer Hinweis: Diese Art der Elektrolytverbindung hat durch die kleine Kontaktfläche der Elektrolyte und ihre Länge eine sehr geringe, elektrolytische Leitfähigkeit. Aus diesem Grund sind nur Stromstärken von maximal 1 mA zu erwarten, welche für herkömmliche Leichtlaufelektromotoren nicht ausreichen.

Die Schüler erkennen, wie es auf einfache Art möglich ist, zwei Elektrolyte zu trennen und dennoch eine Ionenverschiebung zuzulassen. Sie formulieren folgendes Grundprinzip:

Grundprinzip der Elektrolytverbindung

**Die Elektrolyte dürfen nicht vollständig getrennt werden. Es muss genügend Durchlässigkeit für die Ionenverschiebung vorhanden sein und genügend Trennung, dass sich die Elektrolyte nicht zeitnah vermischen. Das bedeutet in kurzen Worten: Elektrolyte trennen, aber nicht vollständig!**

Es ist also immer ein Kompromiss zwischen den Maßen an Ionenverschiebung und Durchmischung der Elektrolyte notwendig. Das bedeutet auch, dass es immer eine Frage der Zeit ist, bis die Elektrolyte vollständig vermischt sind, denn sie dürfen nicht 100%ig getrennt werden.

Die grundlegenden Eigenschaften der für diese Aufgabe geeigneten Elektrolytverbindungen können daraus im Unterrichtsgespräch abgeleitet werden.

Die Trennwand, auch Diaphragma (griech.) genannt, muss:

- a) fest sein (unlöslich im Elektrolyten) und
- b) kleine Löcher oder Poren haben oder saugfähig sein.

Es kommen demzufolge Materialien wie Pappe, Papier, Stoff, Ton usw. in Frage.

**Überleitung zu Versuch 27c:** Den Schülern kann eine weitere Möglichkeit der Elektrolytverbindung gezeigt werden, indem man zwei Elektrolyte mit einem dritten Elektrolyten verbindet. Dieser kann in ein geeignetes Glasrohr gegossen oder auf einem saugfähigen Material zu einer „Brücke“ geformt werden. Diese Art der Elektrolytverbindung ist in der Elektrochemie am weitesten verbreitet, weil sie einfach ist und messtechnische Vorteile mit sich bringt.<sup>11</sup>

### **Versuch 27c: Zink/Kupfer-Zelle mit Elektrolyt-Brücke**

Geräte: 2 50-mL-Bechergläser, 2 Kabel mit Klemmen, Voltmeter oder Messmotor (siehe Anhang), Filterpapier, Schere, Petrischale, Lineal

Chemikalien: Kupfer(II)-sulfat-Lösung,  $c(\text{CuSO}_4) = 0,3 \text{ mol/L}$  (GHS09 ) , Natriumsulfat-Lösung,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$ , Natriumchlorid-Lösung,  $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L}$ , Kupferblech, Zinkblech

Durchführung: (wie Versuch 27b) Die Bechergläser werden jeweils halb voll mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung und Natriumsulfat-Lösung gefüllt. Das Kupferblech wird in das Becherglas mit der Kupfer(II)-sulfat-Lösung und das Zinkblech in die Natriumsulfat-Lösung gestellt. Beide Bechergläser werden dicht nebeneinander gestellt und die Bleche mit Hilfe des Kabelmaterials mit dem Voltmeter (ggf. dem Messmotor) verbunden. Anschließend wird ein etwa 10 cm langer, 2 cm breiter, trockener Filterpapierstreifen mit je einem Ende in die Bechergläser gehängt. Direkt nach dem Eintauchen des Filterpapiers wird das Voltmeter (ggf. der Messmotor) beobachtet. Bevor beide Elektrolyte zu hoch gestiegen sind, wird auf die Mitte des trockenen Filterpapierstreifens tropfenweise Natriumchlorid-Lösung gegeben, bis diese beidseitig die Elektrolyte berührt. Das Voltmeter (ggf. der Messmotor) wird beim Berühren der Elektrolyte beobachtet.

Beobachtungen: Im Moment des Eintauchens beider, trockener Filterpapierenden in die Elektrolyte zeigt das Voltmeter keinen Messwert an. Erst mit der Berührung der Elektrolyte durch die Natriumchlorid-Lösung zeigt es ca. 1,1 V an, ggf. läuft der Messmotor an.

Deutung: Ein Zwischen- oder Brückenelektrolyt gewährleistet eine Ionenverschiebung zwischen zwei Elektrolyten.

<sup>11</sup> Durch geeignete Wahl des Brückenelektrolyten (z.B. KCl oder  $\text{KNO}_3$ ) lassen sich immer vorhandene, messstörende Diffusionspotentiale deutlich verkleinern!

Die analoge Funktion einer mit Natriumchlorid-Lösung gefüllten Glasbrücke sollte den Schülern direkt im Anschluss im Lehrerdemonstrationsexperiment gezeigt werden.

Praktische Hinweise: Diese Art der Elektrolytverbindung hat durch ihre Länge, den geringen Querschnitt und den mäßig leitfähigen Elektrolyten Natriumchlorid eine sehr geringe Leitfähigkeit. Aus diesem Grund sind nur Stromstärken von maximal 1 mA zu erwarten, welche für herkömmliche Leichtlaufmotoren nicht ausreichen.

Statt Natriumchlorid-Lösung können für diesen Versuch natürlich auch andere Elektrolyte, wie Kaliumchlorid, -nitrat, -bromid usw. verwendet werden. In der quantitativen Elektrochemie verwendet man konzentrierte Elektrolyte, in denen die Anionen und Kationen ähnliche Ionenleitfähigkeiten/Ionenbeweglichkeiten haben, um dem Vordiffundieren einer Ionenart und dem dadurch auftretenden Diffusionspotential weitestgehend entgegenzuwirken.

Mit den beiden Elektrolytverbindungen

- a) Direktverbindung zweier Elektrolyte durch ein schwerdurchlässiges, poröses (saugfähiges) Material (Diaphragma) und
- b) der Verbindung durch einen Zwischenelektrolyten

haben die Schüler die beiden häufigsten Verbindungsprinzipien kennengelernt, um Elektrolyte soweit zu trennen, dass keine zeitnahe Durchmischung stattfindet, aber die Ionenverschiebung dennoch möglich ist. Die Abbildung 55 zeigt bautechnische Variationen dieser beiden Verbindungsprinzipien. Die Gemeinsamkeiten all dieser Zellen könnten im Unterrichtsgespräch „herauskristallisiert“ und diskutiert werden, um daraus mit Unterstützung der Lehrkraft den Grundaufbau der Umkehr-Zellen abzuleiten:

- Alle Zellen bestehen aus zwei halben Zellen, sogenannten **Halbzellen**, bestehend aus einem Elektrolyt und einer hineinragenden Elektrode.
- Beide Halbzellen sind doppelt miteinander verbunden.
  - o Die Halbzellen-Elektrolyte sind durch eine Elektrolytverbindung (Diaphragma oder Zwischenelektrolyt) für die Ionenverschiebung und
  - o die Halbzellen-Elektroden durch einen metallischen Leiter verbunden.

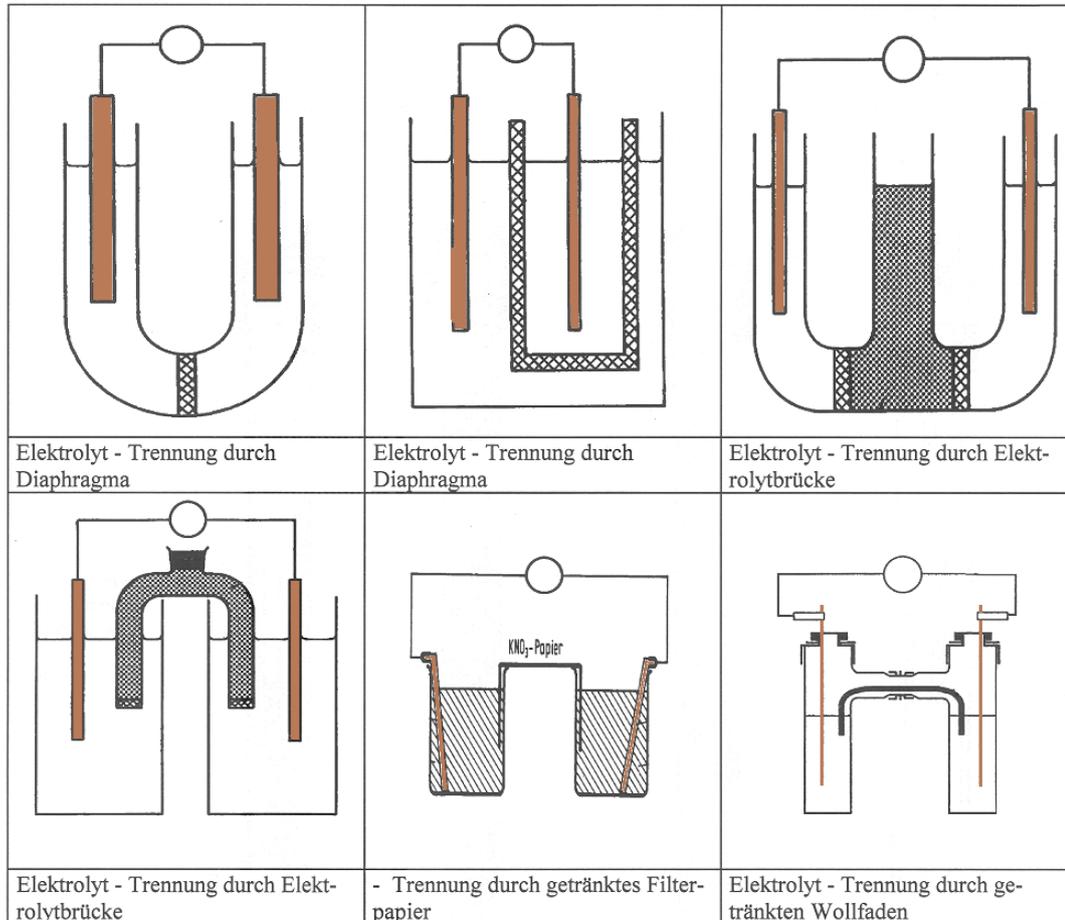


Abbildung 55: Elektrolytverbindungen (verändert nach [Kappenberg 2002])

### Namensgebung der Galvani'schen Zelle

Nur durch die beschriebene Konstruktion ist die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie möglich. Zu Ehren des frühen Elektrochemikers LUIGI GALVANI (1737 - 1798), welcher viel zum Verständnis dieser Prozesse beigetragen hat, nennt man heute diese Umkehr-Zellen, die aus zwei Halbzellen bestehen, **Galvani'sche Zellen**.

### Definition der Galvani'schen Zelle

Eine Galvani'sche Zelle ist die Verbindung zweier stofflich unterschiedlicher<sup>12</sup> Halbzellen durch einen Elektrolyten und einen metallischen Leiter zur Umwandlung chemischer in elektrische Energie.

Den Schülern sollte verständlich sein, dass eine Galvani'sche Zelle rein äußerlich auch als Spannungsquelle betrachtet werden kann. Nur Spannungsquellen haben definitionsgemäß

<sup>12</sup> *Stofflich unterschiedlich* bezieht sich auf das Elektrodenmaterial, den Elektrolyten, die Konzentration und das Gas an einer Inertelektrode.

Pole (siehe 1. Konzeptbaustein S. 6). Am Pluspol werden Elektronen in die Spannungsquelle „hineingezogen“. Am Minuspol werden Elektronen aus der Spannungsquelle „herausgedrückt“. In Kombination mit den an den Elektroden ablaufenden Reaktionen ergibt sich folgende Übersicht für Galvani'sche Zellen.

|           | <b>Reaktion</b>   | <b>Pol (als Spannungsquelle)</b> | <b>Bezeichnung</b> |
|-----------|-------------------|----------------------------------|--------------------|
| Elektrode | <b>O</b> xidation | <b>M</b> inuspol                 | <b>A</b> node      |
| Elektrode | Reduktion         | Pluspol                          | Katode             |

Tabelle 4: Übersicht der Elektrodenbezeichnungen

Als „Eselsbrücke“ können sich die Schüler **OMA** merken, Oxidation-Minuspol-Anode.<sup>13</sup>

Um Verwirrungen vorzubeugen sollte mit den Schülern vereinbart werden, dass die Bezeichnungen der Elektroden der Betrachtungsebene anzupassen sind. Ist von der Chemie der Galvani'schen Zelle die Rede, sollten die Begriffe An- und Katode verwendet werden. Liegt der Fokus auf der elektrotechnischen Verwendung Galvani'scher Zellen, dann können die Begriffe Plus- und Minuspol benutzt werden.<sup>14</sup>

**Überleitung zu Kapitel 12:** Da nun die Grundlagen der Funktion und des Aufbaus Galvani'scher Zellen verstanden sind, können diese nun in einem möglichst kreativen Workshop zum Selberbauen Galvani'sche Zellen aus Alltagsmaterialien, vertieft werden.

<sup>13</sup> Die Eselsbrücke ist allgemein bekannt und nicht vom Autor dieser Arbeit.

<sup>14</sup> Dadurch, dass im Gegensatz zur Elektrolyse nur bei den Galvani'schen Zellen Anode und Katode mit Polen bezeichnet werden dürfen, werden Schwierigkeiten bei der Begriffszuordnung von vornherein verringert.

## 12. Selbstbau-Zellen mit möglichst hoher Spannung

Im folgenden Kapitel werden die erworbenen Kenntnisse im Sinne einer Vertiefung und Festigung zum Bau Galvani'scher Zellen genutzt. Das Ziel ist es, die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten von Elektrodenmaterialien und Elektrolyten zu erkennen und diese unter Beachtung des prinzipiellen Aufbaus Galvani'scher Zellen praktisch umzusetzen.

Die Schüler wissen bereits, dass es Stoffe gibt, die sich eher reduzieren und andere, die sich eher oxidieren lassen. Aufgabe ist es, eine Halbzellen-Kombination mit möglichst hoher Spannung zu finden. Dabei sollen aber noch keine Metall-Metallionen-Halbzellen aufgebaut werden. Die ablaufenden Reaktionen sind diesmal unwichtig. Es soll die Halbzelle als Ganzes betrachtet werden.

Bei der anschließenden Bewertung der gebauten Zellen z.B. in einem Unterrichtsgespräch, sollen die Schüler das prinzipielle Problem erkennen, dass es unmöglich ist, verschiedene Halbzellen ohne eine vereinbarte Bezugshalbzelle zu bewerten. Nach der Wahl einer geeigneten, beliebigen Bezugshalbzelle erstellen die Schüler eine einfache, halbquantitative Spannungsreihe aus ihren untersuchten Materialien. Die Grundidee der elektrochemischen Spannungsreihe soll den Schülern auf diese Weise problemorientiert verständlich werden.

Die nachfolgenden Versuche unterliegen keiner Chronologie. Sie sollen in loser Reihenfolge Anregungen zum freien Basteln der Schüler geben.

### **Versuch 28: „Alltagsmetalle“ untersuchen** (verändert nach [Felber 1999])

Geräte: für jede zu untersuchende Halbzelle 1 50-mL-Becherglas, Kabelmaterial mit Klemmen, Voltmeter, Messmotor (siehe Anhang) alternativ Leichtlaufelektromotor

Chemikalien: Natriumchlorid- oder Kaliumchlorid-Lösung  $c(\text{Cl}^-) \approx 1 \text{ mol/L}$ , diverse Metallgegenstände aus dem Alltag, z.B.: Teelicht-Hülle (Aluminium), verchromter Kleiderhaken, Stahl-Blumenbindedraht, Schlüssel, Messing-Flaschen-Schraubverschluss, verzinkte Büroklammer, Nickel-Spatel, Kupfer-Blech, Stahlnagel, Magnesium-Anspitzer, Stahl-Löffel, u. v. a. m.

Durchführung: Für jede zu untersuchender Halbzelle wird ein Becherglas zu ca. 2/3 mit Natriumchlorid-Lösung gefüllt. Das jeweilige Metall wird über eine Klemme mit einem Kabel verbunden und in die Lösung getaucht, dabei muss die Klemme außerhalb der Lösung verbleiben. Nun schließt man zwei der Halbzellen mit Hilfe der Kabel an ein Voltmeter an und verbindet die beiden Halbzellen untereinander mit einem Natriumchlorid-Lösung-getränkten Filterpapier. Anschließend ersetzt man das Voltmeter durch einen Messmotor. Analog verfährt man mit den weiteren Halbzellen, die beliebig kombiniert werden können/sollen. Die Spannung, die Stromflussrichtung und die qualitative Rotorgeschwindigkeit werden notiert.

Beobachtungen: Bei allen Metallkombinationen ist eine Spannung messbar. Bei einigen dreht auch der Rotor des Elektromotors. (Der Messmotor dreht bei jeder Kombination unterschiedlich stark.)

Die Zusammenstellung einiger beispielhafter Messwerte könnte wie folgt aussehen:

| e-abgebende Halbzelle                              | e-aufnehmende Halbzelle                        | Spannung / V | Rotordrehung |
|--|--|--------------|--------------|
| Teelicht-Hülle/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$        | Kupfer-Blech/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$      | 0,51         | schnell      |
| verzinkte Büroklammer/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ | verchromter Haken/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ | 0,62         | schnell      |
| Magnesium-Anspitzer/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$   | Schlüssel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$         | 1,35         | sehr schnell |
| Stahl-Draht/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$           | Nickel-Spatel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$     | 0,08         | -            |
| Messing-Verschluss/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$    | Kupfer-Blech/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$      | 0,04         | -            |
| Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$           | Kupfer-Blech/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$      | 0,23         | -            |
| Kupfer-Blech/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$          | Stahl-Löffel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$      | 0,20         | -            |

Tabelle 5: Messwerte Versuch 28

Deutung: Es gibt Halbzellen, die eher Elektronen abgeben und andere, die Elektronen eher aufnehmen. In den abgebenden muss eine Oxidation und in den aufnehmenden Halbzellen eine Reduktion ablaufen.<sup>15</sup> Je nach Halbzellenkombinationen laufen verschiedene Redoxreaktionen ab, welche unterschiedlich viel chemische Energie als elektrische Energie freisetzen. Je mehr freiwerdende chemische Energie dabei auf die auszutauschenden Elektronen übertragen wird, desto höher ist die messbare Spannung. Aus den sehr unterschiedlichen gemessenen Spannungen kann geschlussfolgert werden, dass die verschiedenen Natriumchlorid-Halbzellen sehr verschieden gut oxidier- oder reduzierbar sind.

Didaktische Anmerkungen: Dieser Versuch ist bewusst sehr einfach gehalten. Alle Halbzellen haben den gleichen Elektrolyten. Grundsätzlich könnten die Metalle auch paarweise in ein Becherglas mit Natriumchlorid-Lösung gehalten werden. Da aber im vorherigen Kapitel gerade die grundlegenden Prinzipien des Aufbaus Galvani'scher Zellen erarbeitet wurden, sollten diese hier angewendet und immer zwei Halbzellen miteinander über eine Elektrolytbrücke verbunden werden.

<sup>15</sup> Welche Reaktionen das im Einzelnen sind soll nicht geklärt werden. In der Reduktionshalbzelle wird entweder Luftsauerstoff zu Hydroxid-Ionen, Wasser zu Wasserstoff oder Metalloxide zum Metall reduziert.

Auf der Suche nach der Halbzellen-Kombination mit der höchsten Spannung stellt sich die Frage, welche Halbzelle am besten oxidier- und welche am leichtesten reduzierbar ist. Ist die Magnesium-Halbzelle die am besten oxidierbare oder eher die Teelicht-Halbzelle? Die Lösung dieses Problems könnte im Unterrichtsgespräch mit den Schülern diskutiert werden. Die Frage könnte sofort beantwortet werden, wenn man die Oxidations- oder Reduktionsfähigkeit einer einzelnen Halbzelle (absolut) messen und dieser Fähigkeit einen Zahlenwert zuordnen könnte. Dies ist aber prinzipiell nicht möglich.

Eine andere sehr einfache Möglichkeit einzelne Halbzellen zu bewerten haben die Schüler bereits mehrfach durchgeführt. Man vergleicht einfach verschiedene Halbzellen mit einer konstanten Halbzelle und misst die dabei freiwerdende chemische Energie indirekt als Spannung an einem Voltmeter. Dadurch lassen sich dann die Redoxfähigkeiten aller Halbzellen in Bezug zu einer bestimmten Halbzelle vergleichen.

Die beschriebene Vorgehensweise lässt sich leicht an vielen Analogien verdeutlichen. So kann evtl. folgendes Tauzieh-Szenario das Verständnis der Schüler erleichtern:

Ein Sportlehrer möchte für einen Tauzieh-Wettkampf mit einer anderen Schule eine Mannschaft zusammenstellen. Dazu sucht er die 5 stärksten Schüler seiner Klasse. Es stehen ihm aber weder Kraftmesser noch Gewichte zur Verfügung, um die Kraft der Schüler zu beurteilen. Was kann der Sportlehrer tun? (Frage an die Klasse)

Mögliche Lösung: Er kann einen Schüler nach dem anderen gegen sich selbst tauziehen lassen und so die Kraft seiner Schüler vergleichen. Statt sich selbst könnte der Sportlehrer auch Bastian (oder irgendeinen seiner Schüler) wählen, der gegen jeden anderen Schüler tauzieht. Bei jedem Wettkampf befragt der Sportlehrer dann Bastian zur Kraft des jeweils anderen. Der Sportlehrer bekommt so eine (relative) Rangfolge aller Schüler zueinander, egal ob sie gegen ihn oder Bastian angetreten sind.

Das Prinzip ist bei beiden Varianten das gleiche: Der Vergleich vieler Einzelner mit einer Konstanten führt zu einer relativen Bewertung/Reihenfolge.

Ist die Idee verstanden, sollte sich die Lerngruppe für eine Halbzelle entscheiden, gegen die sie alle anderen, vorhandenen Halbzellen vermessen, um ein Ranking aufzustellen. Exemplarisch wird dies im Folgenden mit der Stahlnagel/ $\text{NaCl}_{(aq)}$ -Halbzelle als Bezugshalbzelle dargestellt:

| e-abgebende Halbzelle                              | e-aufnehmende Halbzelle                         | Spannung / V | Rotordrehung |
|--|---|--------------|--------------|
| Magnesium-Anspitzer/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$   | Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$        | 1,15         | sehr schnell |
| verzinkte Büroklammer/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ | Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$        | 0,50         | langsam      |
| Teelicht-Hülle/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$        | Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$        | 0,28         | -            |
| Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$           | Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$        | 0,00         | -            |
| Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$           | Stahl-Draht/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$        | 0,09         | -            |
| Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$           | verchromter Haken/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$  | 0,14         | -            |
| Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$           | Nickel-Spatel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$      | 0,19         | -            |
| Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$           | Schlüssel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$          | 0,20         | -            |
| Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$           | Messing-Verschluss/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ | 0,21         | -            |
| Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$           | Kupfer-Blech/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$       | 0,25         | -            |
| Stahl-Nagel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$           | Stahl-Löffel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$       | 0,55         | langsam      |

Tabelle 6: Messwerte gegen Stahlnagel-Halbzelle<sup>16</sup>

Anhand der Tabelle 6 können die Schüler die Galvani'sche Zelle mit der größten frei werdenden, chemischen Energiemenge (größter Spannung) aufbauen. Es hat sich gezeigt, dass tatsächlich die Anspitzer/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ -Halbzelle am besten zu oxidieren ist. Dass gerade die Stahl-Löffel/ $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ -Halbzelle in dieser Untersuchung am leichtesten Elektronen aufnimmt, könnte überraschen. Um die Sinnhaftigkeit der erstellten Tabelle zu unterstreichen, sollte zum Abschluss der Untersuchung die entsprechend beste Zelle gebaut werden. In diesem Fall zeigt die Anspitzer/Löffel-Zelle tatsächlich Spannungen zwischen 1,6 und 1,7 V.

Eine andere Untersuchung mit den gleichen Zielen wie die vorherige, in der jedoch eher die Halbzellen-Elektrolyte im Vordergrund stehen, zeigt der folgende Versuch. Die Verwendung von Früchten demonstriert dabei sehr lebensnah die Grundvoraussetzung einer Galvani'schen Zelle (Kapitel 11): *Eine Galvani'sche Zelle ist die Verbindung zweier stofflich unterschiedlicher Halbzellen ...* Da die Früchte alle unterschiedlich schmecken, wird der stoffliche Unterschied, sowohl in der Art der Inhaltsstoffe als auch deren Konzentrationen, den Schülern besonders deutlich. Der folgende Versuch 29 beschreibt die Vorgehensweise.

<sup>16</sup> Je nach verwendeten Alltagsgegenständen können die Messwerte extrem schwanken und völlig andere Reihenfolgen ergeben.

### Versuch 29: Die Frucht-Reihe

Geräte: Kabelmaterial mit Klemmen, Voltmeter, Messmotor (siehe Anhang), mehrere Graphitelektroden (z.B. Bleistiftminen HB), Stahlscheuerschwamm oder Eisenwolle, Küchenmesser mit Unterlage

Chemikalien: Diverse Früchte (z.B. Apfel, Birne, Kiwi, Avocado, Aubergine, Kohlrabi, Melone, Zitrone, Papaya...)

Durchführung: Die Früchte werden halbiert und mit Elektroden versehen. Die Elektroden sollten vor dem Gebrauch mit Stahlwolle gereinigt werden. Speziell Bleistiftminen können durch ihre Herstellung mit Öl überzogen sein, welches vorher entfernt werden muss.

Zwei verschiedene „Halbfrüchte“ können wie dargestellt (siehe Abb. 56) an den Schnittstellen in Kontakt gebracht werden. Die Elektroden werden mit dem Messmotor und anschließend dem Voltmeter verbunden.

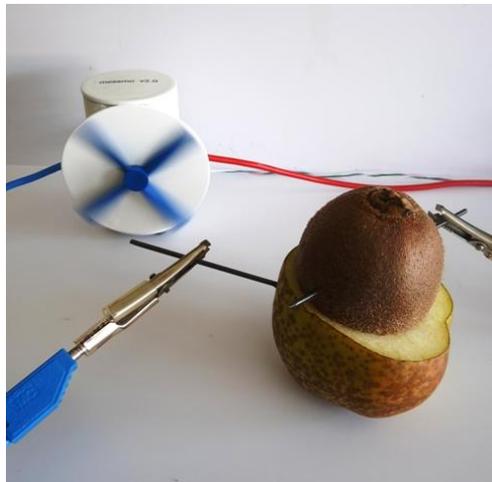


Abbildung 56: Aufbau Versuch 29 mit Kiwi und Birne (unten) und einem Messmotor

Beobachtungen: Je nach Fruchtkombination dreht der Rotor des Messmotors verschieden schnell. Auch die messbaren Spannungen können je nach Kombination zwischen wenigen mV und einigen 100 mV betragen.

Deutung: Durch den Messmotor und die messbare Spannung ist eindeutig festzustellen, dass bei der Kombination verschiedener Frucht-Halbzellen Redoxreaktionen ablaufen müssen, deren freiwerdende chemische Energie in elektrische umgewandelt wird. Die dabei im Einzelnen ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen sollen an dieser Stelle nicht weiter von Interesse sein.

Praktische Hinweise: Je nach Charge der Früchte können die messbaren Spannungen deutlich schwanken. Die im Einzelnen ablaufenden Redoxreaktionen können theoretisch sehr zahlreich sein. Es könnten z.B. funktionelle Gruppen organischer Inhaltstoffe ebenso wie anorganische Elektrolyte oxidiert bzw. reduziert werden. Auch der Umsatz des an den Graphitelektroden vorhandenen Luftsauerstoffs könnte bei verschiedenen pH-Werten zu

deutlich messbaren Spannungen führen. Die Aufklärung der genauen Redoxreaktionen ist nicht notwendig und könnte sich in der Schule als schwierig erweisen. Die Möglichkeit der Umsetzung organische Stoffe in Galvani'schen Zellen bietet aber eine gute Anknüpfungsmöglichkeiten zu modernen Energiekonzepten wie z.B. den Alkohol- und Zucker-Brennstoffzellen (siehe Versuch 36).

Bei der Untersuchung der Frucht-Halbzellen können teilweise moderate Spannungen von mehreren 100 mV gemessen werden. Die dabei auftretenden Stromstärken liegen jedoch weit im Mikroampere-Bereich, sodass der Betrieb herkömmlicher Leichtlaufelektromotoren nicht möglich ist.

Will man die einzelnen Frucht-Halbzellen bezüglich ihrer Oxidations- oder Reduktionsfähigkeit bewerten, um z.B. eine „Bio-Galvani'sche“ Zelle möglichst hoher Spannung aufzubauen, ergibt sich die zu Versuch 28 analoge Problemstellung: Es muss eine geeignete Bezugs-Halbzelle vereinbart werden. Durch entsprechende Messungen gegen z.B. die Kiwi-Halbzelle kann folgende einfache „Frucht-Spannungsreihe“ erhalten werden. (Die folgende Übersicht kann natürlich auch tabellarisch dargestellt werden.)

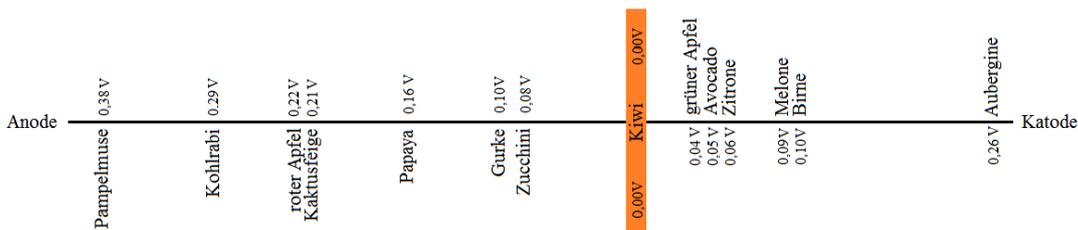


Abbildung 57: beispielhafte Frucht-Spannungsreihe

Die Spannungswerte können je nach verwendeten Bleistiftminen und Zustand der Früchte sehr stark abweichen!

Für den Bau weiterer kreativer Galvani'scher Zellen aus Alltagsmaterialien werden im Folgenden ausgewählte Literaturhinweise gegeben. In chemiedidaktischen Zeitschriften ([www.dchemlit.de](http://www.dchemlit.de)) finden sich zahlreiche Anregungen zum Bau Galvani'scher Zellen aus den ungewöhnlichsten Stoffen.

### Literaturhinweise zum Bau origineller Galvani'scher Zellen

- Bierdosen-Zelle, Flaschendeckel-Zelle, Glühlampensockel-Zelle, Coca-Cola-Dosen-Zelle, Münz-Zelle, Teelicht-Zelle, Magnesium/Iod-Zelle, Zitronen-Zelle u. v. a. m. findet sich unter [Parchmann]
- Die CD-ROM-Batterie findet man unter [Lühken 2009]
- Die Traubenzucker-Zelle findet man in [Pletz 1993]
- Die Haarbleiche-Zelle (5V Monozelle) findet man in [Dierks 2004]

**Überleitung zu Kapitel 13:** Nachdem die Schüler selber Galvani'sche Zellen gebaut haben und feststellen konnten wie unterschiedlich „spannungsstark“ ihre gebauten Zellen sind, wird es nun Zeit, die professionellen Zellen einmal genauer „unter die Lupe zu nehmen“. Wie haben es Ingenieure geschafft, solch winzige Batterien zu konstruieren, die je nach Anwendung mehrere Monate elektrische Energie liefern können?

### 13. Untersuchung alltagsrelevanter Batterien

nach [Rossow 2007]

Nachdem in den vorherigen Konzeptabschnitten die Funktion und der Grundaufbau Galvani'scher Zellen erarbeitet und diese Kenntnisse zum Bau einfacher Zellen aus Alltagsmaterialien genutzt wurden, werden nun handelsübliche Galvani'sche Zellen untersucht. Da diese sich gegenüber anderen Zellen durchgesetzt haben, müssen sie leistungstechnische und konstruktionsbedingte Vorteile anderen Zellen gegenüber mit sich bringen. Es kann interessant sein zu sehen, wie man ausgehend von nasschemischen, relativ großen Zellen zu kleinen, leistungsfähigen, sehr robusten Zellen gelangt. Die Schüler wiederholen und festigen dabei ihr Wissen aus Kapitel 11 „Grundaufbau der Galvani'schen Zelle“.

Im Folgenden sollen nur einige mögliche, alltagsrelevante Batterien exemplarisch untersucht werden. Es werden die Zink/Silberoxid-Batterie, die Zink/Luft-Batterie, die Zink/Iod-Batterie als Beispiel für Halogen-Zellen, der Blei-Akkumulator repräsentativ für die Akkumulatoren und die Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle thematisiert. Die Untersuchungen können durch zahlreiche weitere Batterien und Akkumulatoren ergänzt werden, wie z.B. die Zink/Braunstein-Batterie, die Alkali-Mangan-Batterie, diverse Lithium-Batterien, den Lithium-Ionen-Akkumulator, den Nickel/Cadmium-Akkumulator, den Nickel/Metallhydrid-Akkumulator u. v. a. m..

Dieses Kapitel wurden fast vollständig der Arbeit „*Chemie fürs Leben – eine neue Unterrichtskonzeption von der Einführung der Oxidationsreaktionen bis zur Erweiterung des Redox-Begriffes und Anknüpfungspunkte für die Sekundarstufe II*“ von Dr. MARCO ROSSOW (siehe [Rossow 2007] entnommen. Da sich die Arbeit von Herr Dr. ROSSOW sehr schlüssig in den 2. Konzeptbaustein einfügt, wurde darauf verzichtet, sie wesentlich zu verändern. Den Einstieg in die Untersuchungen bildet, wie von ROSSOW aufgrund ihrer Einfachheit vorgeschlagen, die Zink/Silberoxid-Batterie.

Um die Schüler nicht zu verwirren, sollte vor Beginn der Untersuchungen der Begriff „Batterie“ geklärt und mit dem bisher üblichen Begriff „Galvani'sche Zelle“ in Einklang gebracht werden.

**„Batterie“ ist die umgangssprachliche Bezeichnung einer nicht regenerierbaren Galvani'schen Zelle.** (sinngemäß nach [Jansen 1994, S. 46])

Ursprünglich war „Batterie“ die Bezeichnung des Zusammenschlusses mehrerer Galvani'scher Zellen.

**Versuch 30a: Zerlegen und Untersuchen einer frischen Zink-Silberoxid-Batterie**

[Rossow 2007, dort Versuch 62]

„Geräte: kleine Kneifzange, Spitzzange

Chemikalien: Zink-Silberoxid-Knopfzelle, Unitest-Papier

Durchführung: Mit Hilfe einer kleinen Kneifzange wird der Mantel der Batterie an mehreren Stellen am Rand auf gekniffen. Nun lässt sich die Batterie mit Hilfe der Spitzzange problemlos aufbiegen. Die beiden ineinander gestülpten Becher werden getrennt und die Membran wird entfernt. Die beim Öffnen der Batterie austretende Flüssigkeit wird mit Unitest-Papier auf ihren pH-Wert getestet.

Beobachtung: In der Zink/Silberoxid-Batterie findet man ein graues Pulver und einen schwarzen Feststoff. Beide Stoffe sind feucht und durch eine Kunststoffmembran (Diaphragma) [...] voneinander getrennt. Die in der Batterie enthaltene Flüssigkeit reagiert stark basisch.“ [Rossow 2007]

Der schwarze Feststoff befindet sich in dem mit einem „Plus“ gekennzeichneten Becher.

Deutung: „Bei den Inhaltsstoffen der Zink/Silberoxid-Batterie handelt es sich aller Voraussicht nach um Zink und Silberoxid.“ [Rossow 2007]

Beide Ausgangsstoffe sind von einem Elektrolyten (in diesem Fall einer Base) umgeben, um einen Ladungsausgleich durch Ionenverschiebung zu ermöglichen. Das Diaphragma verhindert die direkte Reaktion der Ausgangsstoffe Zink und Silberoxid miteinander.

**Überleitung zu Versuch 30b:** Um mit Sicherheit herauszufinden, welcher der Feststoffe Zink und welcher Silberoxid ist, kann folgender Versuch angestellt werden.

**Versuch 30b: „Nachweis von Zink und Silberoxid“**

[Rossow 2007, dort Versuch 63]

„Geräte: Magnesia-Rinne oder Verbrennungslöffel, Filterpapier, Reagenz-glas (10 x 100 mm), Reagenzglasklammer, ggf. Mörser und Pistill, Holzspan

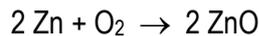
Chemikalien: getrocknetes Zink (GHS09 ) und Silberoxid (GHS03 , GHS05 , GHS09 ) aus der Knopfzelle

Vorbereitung: Zunächst ist es notwendig, Zinkpulver und Silberoxid zu trocknen. Dazu wird die geöffnete Knopfzelle einen Tag lang an einen warmen, trockenen Ort gelegt. Nachdem die Stoffe angetrocknet sind, kann man sie mit einem spitzen Spatel aus dem Metallbecher entfernen und ggf. mörsern. Man lässt sie anschließend auf dem Filterpapier vollständig trocknen.

Durchführung: Das trockene Zinkpulver wird auf die Magnesia-Rinne oder in den Verbrennungslöffel gegeben und in der oxidierenden Zone des Brenners erhitzt. Getrocknetes Silberoxid füllt man in das Reagenzglas, erhitzt dieses und prüft mit dem glimmenden Span auf Sauerstoff.

Beobachtung: Das Zinkpulver wird beim Erhitzen gelb und ist nach dem Abkühlen weiß. Beim Erhitzen von Silberoxid entzündet sich der glimmende Holzspan. Schwarzes Silberoxid wird weiß, es ist an einigen Stellen der Glaswand ein metallischer Glanz zu erkennen, der durch leichtes Reiben mit einem Glasstab an der Reagenzglaswand deutlich verstärkt wird.

Deutung: Bei den Inhaltsstoffen der Knopfzelle handelt es sich um Zink und Silberoxid. Zink reagiert zu Zinkoxid, welches in der Hitze gelb und in der Kälte weiß ist.



Silberoxid wird in der Hitze zu Silber und Sauerstoff zerlegt.“ [Rossow 2007]



**Überleitung zu Versuch 30c:** Ausgehend von den identifizierten Ausgangsstoffen, können die Schüler die während der Entladung der Zink/Silberoxid-Batterie ablaufende Redoxreaktion nur sinnvoll aufstellen, wenn auch die Reaktionsprodukte identifiziert wurden. Zu diesem Zweck soll eine vollständig entleerte Zink/Silberoxid-Batterie untersucht werden.

### **Versuch 30c: Zerlegen und Untersuchen einer entleerten Zink/Silberoxid-Batterie**

[Rossow 2007, dort Versuch 64]

„Geräte: kleine Kneifzange, Kleinmotor oder Glühlampe

Chemikalien: Zink/Silberoxid-Knopfzelle, Unitest-Papier

Vorbereitung: Zunächst muss eine Knopfzelle vollständig entleert werden. Dies sollte nicht durch einen Kurzschluss passieren, da in diesem Fall kein vollständiger Stoffumsatz stattfindet. Es bietet sich an, einen Kleinmotor oder eine sehr empfindliche Glühlampe zu betreiben, bis der Stromfluss auf ein Minimum absinkt. Wird das Entladen über mehrere Tage betrieben, so sind anschließend die Reaktionsprodukte sehr gut zu erkennen.

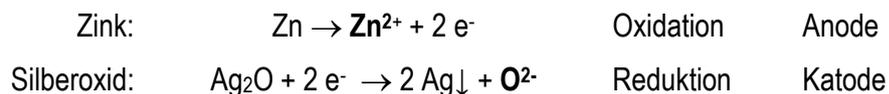
Durchführung: Man öffnet die entladene Knopfzelle wie in Versuch 30a beschrieben. Die beiden ineinander gestülpten Becher werden getrennt und die Membran wird entfernt. Die in der Batterie enthaltene Flüssigkeit wird mit Unitest-Papier auf ihren pH-Wert getestet.

Beobachtung: Das in der unbenutzten Batterie enthaltene graue Zinkpulver hat sich beim Stromfluss oberflächlich verändert. Es ist mit einer weißen Schicht belegt. Auch das schwarze Silberoxid hat während des Batteriebetriebes seine Farbe verändert. Es ist aufgehellt und sieht dem Silber ähnlich, das beim Erhitzen von Silberoxid entstanden ist. Der Unitest-Streifen färbt sich blau.

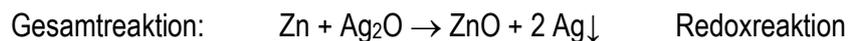


Abbildungen 58: Beobachtungen Versuch 30c [Rossow 2007]

Deutung: Während des Batterie-Betriebes reagiert Zink zu Zinkoxid und Silberoxid zu Silber.“ [Rossow 2007] Das schwarze Silberoxid befindet sich in dem mit einem „Plus“ gekennzeichneten Becher. Dieser Becher soll der Pluspol der Galvani'schen Zelle sein, also die Katode (siehe Kapitel 11). Folglich muss das Silberoxid die Elektronen aufnehmen, reduziert werden. Das graue Zink muss demnach Elektronen abgeben, oxidiert werden.



Die an den verschiedenen Elektroden frei werdenden Zink- und Oxid-Ionen machen deutlich, dass es einen Ladungsausgleich im Elektrolyten geben muss, um die Batterie vollständig zu entladen und Zinkoxid zu bilden. Die Oxid-Ionen müssen in Richtung Zink (Anode) und die Zink-Ionen in Richtung Katode verschoben werden.<sup>17</sup> Die Gesamtreaktion kann wie folgt aufgestellt werden:



Das Silberoxid liefert den Sauerstoff zur Bildung des Zinkoxides. Der Aufbau der Zink-Silberoxid-Batterie kann abschließend durch folgende Abbildung zusammengefasst werden (siehe Abb. 59).

<sup>17</sup> Dass die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen als  $\text{OH}^-$ -Ionen verschoben werden, kann mit Unterstützung der Lehrkraft diskutiert werden, ist aber nicht unbedingt notwendig, da die Ionenverschiebung hier nicht im Fokus steht.

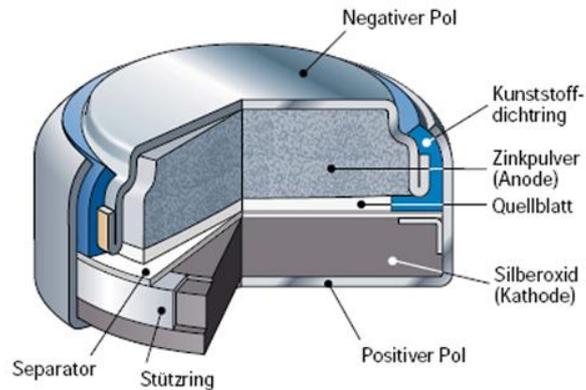


Abbildung 59: Aufbau Zink-Silberoxid-Zelle [Döhning-Nisar 2007]

Besonders interessant am Aufbau der Knopfzelle ist, dass sie nur so klein und kompakt sein kann, weil einige Bauelemente mehrere Aufgaben erfüllen. So sind z.B. die Ausgangsstoffe der Reaktion wie bei jeder Galvani'schen Zelle mit einem äußeren, metallischen Leiter (Ableitung) verbunden. Diese metallischen Leiter bilden gleichzeitig das luftticht abgeschlossene Gefäß der Zelle. Damit sich die Leiter nicht berühren und so die Redoxreaktion ungenutzt abläuft, müssen diese durch einen Kunststoffdichtring voneinander elektrisch isoliert werden. Dieser Dichtring verhindert zusätzlich auch das Auslaufen des flüssigen Elektrolyten.

**Überleitung zu Versuch 31a:** „Dass Silber ein Edelmetall und sein Preis demzufolge hoch ist, wissen die Schülerinnen und Schüler aus dem Alltag. Daraus können sie schlussfolgern, dass auch das Silberoxid relativ viel Geld kostet. Aus diesem Grunde wird es sie auch nicht verwundern, dass man in den vergangenen Jahren nach Alternativen zu den preisintensiven Zink/Silberoxid-Batterien gesucht hat. Beim Stöbern in Elektronikläden oder -katalogen kann man drei weitere Typen von Knopfzellen finden. Neben Alkali-Mangan- und Lithium-Knopfzellen werden auch Zink/Luft-Knopfzellen angeboten. Da das Prinzip „Zink-Luft“ schon vom Namen her auf die größte Ähnlichkeit mit den bisher behandelten Knopfzellen vermuten lässt, soll dieser Batterietyp das nächste Untersuchungsobjekt sein.“

Rein äußerlich sieht die Zink/Luft-Batterie der Zink/Silberoxid-Batterie sehr ähnlich. Eine frische Zink/Luft-Batterie ist jedoch am Pluspol mit einem Aufkleber versehen. Dieser trägt die Aufschrift „vor Gebrauch entfernen“. Im nächsten Versuch soll geprüft werden, wie sich die Batterie verhält, wenn man den Aufkleber nicht entfernt und damit die Luftzufuhr zum Pluspol verhindert.“ [Rossow 2007]

**Versuch 31a: „Verhalten einer Zink/Luft-Batterie mit und ohne Luftzutritt“**

[Rossow 2007, dort Versuch 66]

„Geräte: Leichtlaufelektromotor, Kabelmaterial mit Krokodilklemme“

Chemikalien: Zink/Luft-Batterie

„Aufbau: Die Knopfzelle wird, wie in der Abbildung dargestellt, an ihrem Pluspol (dem Mantel) in eine Krokodilklemme eingespannt. Dabei ist darauf zu achten, dass der Aufkleber problemlos entfernt und wieder angebracht werden kann. Nun sind die Kabel mit dem Leichtlaufelektromotor zu verbinden. Das zweite Kabelende, an dem sich keine Krokodilklemme befindet, ist so einzuspannen, dass es den Minuspol der Knopfzelle berührt.“ [Rossow 2007]

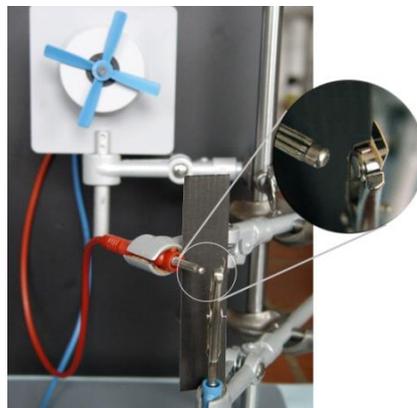


Abbildung 60: Aufbau Versuch 31a [Rossow 2007]

Durchführung: „Der Leichtlaufelektromotor wird mit den Polen der noch immer mit dem Aufkleber versehenen Knopfzelle verbunden. Ist der Motor stehen geblieben, wird der Aufkleber entfernt.“

Beobachtung: Nach kurzer Zeit bleibt der Motor stehen. Nachdem der Aufkleber abgezogen wurde, läuft er langsam wieder an.

Deutung: Die Batterie liefert nur dann elektrische Energie, wenn der Aufkleber entfernt wird und Luft Zutritt zum Pluspol hat.“ [Rossow 2007]

**Überleitung zu Versuch 31b:** „Offensichtlich ist ein Bestandteil der Luft „aktiv“ an der Reaktion beteiligt. Es bietet sich nun an, erneut eine Batterie zu öffnen und sich mit den Inhaltsstoffen und den ablaufenden Vorgängen auseinanderzusetzen.“ [Rossow 2007]

### Versuch 31b: Zerlegen und Untersuchen einer frischen Zink/Luft-Batterie

[Rossow 2007, dort Versuch 67]

„Geräte: kleine Kneifzange, kleine Spitzzange

Chemikalien: Zink/Luft-Knopfzelle, Unitest-Papier

Durchführung: Zunächst entfernt man den Aufkleber, der sich auf dem Pluspol befindet. Wie schon bei der Zink/Silberoxid-Knopfzelle wird der Metallmantel der Zelle an der Überlappung auf gekniffen und die beiden ineinander gepackten Becher werden voneinander getrennt.

Die Flüssigkeit, die beim Öffnen der Zelle austritt, prüft man mit Unitest-Papier auf ihren pH-Wert.

Beobachtung: Der innere Becher der Zelle, auch als Minuspol gekennzeichnet, enthält ein feuchtes, graues Pulver. Am Pluspol befindet sich eine schwarze Platte, die auf ein Drahtnetz gepresst ist. Das Ganze ist einseitig mit einem Kunststoff belegt. Das Pulver und die Platte sind durch einen Separator (Diaphragma) voneinander getrennt.“ [Rossow 2007]



Abbildungen 61: Beobachtungen Versuch 31a [Rossow 2007]

„Außerdem ist erkennbar, dass der äußere Becher (Pluspol, Katode) ein winziges Loch hat. Weitere Stoffe sind in der Zelle nicht zu finden.

Durch die in der Batterie enthaltene Flüssigkeit wird das Unitest-Papier blau gefärbt.

Deutung: In der Zink/Luft-Batterie befindet sich wie in der Zn/Ag<sub>2</sub>O-Zelle Zinkpulver als Ausgangsstoff für die Redoxreaktion. Außerdem kann man auch in dieser Batterie einen Separator (Diaphragma) finden und Hydroxid-Ionen nachweisen.

Dass es sich bei dem im Becher befindlichen Pulver um Zink handelt, kann man nachweisen, indem der Becher in der Brennerflamme erhitzt wird. Zink wird zu Zinkoxid oxidiert, welches in der Hitze gelb und in der Kälte weiß ist.

Die am Pluspol befindliche Graphit-Elektrode ist in unmittelbarer Nähe des Loches im Becher der Zelle. Die folgende schematische Abbildung bestätigt die Beobachtung.“ [Rossow 2007]

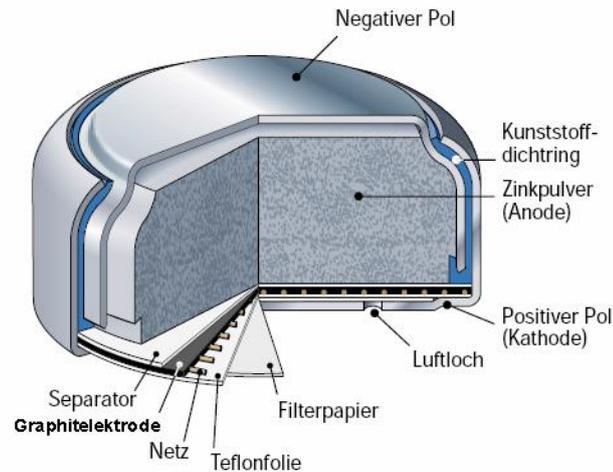


Abbildung 62: Aufbau Zink-Luft-Zelle [Döhring-Nisar 2007]

**Überleitung zu Versuch 31c:** „Es stellt sich nun die Frage, ob in dieser Batterie ähnliche Vorgänge wie in der Zink/Silberoxid-Batterie ablaufen. Um dies zu klären, ist es sinnvoll, analog zur Zink/Silberoxid-Batterie die Stoffe in einer leeren Zink/Luft-Batterie zu untersuchen.“ [Rossow 2007]

### **Versuch 31c: Zerlegen und Untersuchen einer entleerten Zink/Luft-Batterie**

[Rossow 2007, dort Versuch 68]

„Geräte: Stromabnehmer z.B. Elektromotor oder Glühlampe, kleine Kneifzange, Spitzzange

Chemikalien: Zink/Luft-Knopfzelle

Vorbereitung: Die Zelle wird, wie in Versuch 30c beschrieben, entleert.

Durchführung: Nun öffnet man die Knopfzelle analog Versuch 30a.

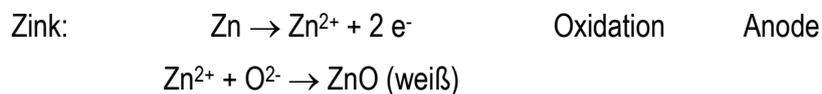
Beobachtung: Im Zink-Becher befindet sich ein weißer, feuchter Feststoff. Es ist kaum noch Zink zu finden. Der Pluspol (Graphitplatte mit Drahtnetz und Kunststoff) hat sich nicht verändert. Die Flüssigkeit, die nach wie vor in der Zelle vorhanden ist, färbt das Indikatorpapier blau.

Deutung: Zink wurde offensichtlich zu Zinkoxid oxidiert. Die Graphitplatte war nicht direkt an der Reaktion beteiligt und die Feuchtigkeit zeigt nach wie vor eine alkalische Reaktion.“ [Rossow 2007]

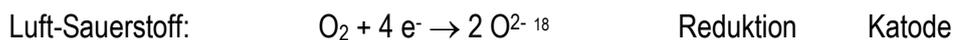


Abbildung 63: Beobachtungen Versuch 31c [Rossow 2007]

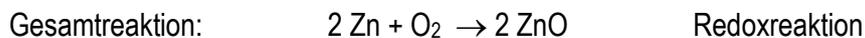
„Die alkalische Reaktion und die Oxidation von Zink deuten darauf hin, dass die gleiche Reaktion abläuft wie in der Zink/Silberoxid-Zelle. Am Minuspol (Anode) müsste also folgende Reaktion stattfinden.“ [Rossow 2007]



Doch woher kommen die Oxid-Ionen zur Bildung von Zinkoxid? In der Zink/Silberoxid-Zelle lieferte das Silberoxid die Oxid-Ionen. „Da ein Bestandteil der Luft für die Reaktion erforderlich ist (wenn die Löcher am Pluspol der Batterie nicht offen sind, fließt kein Strom) kommt eigentlich nur der Sauerstoff als weiteres Edukt in Frage.“ [Rossow 2007] Da der Sauerstoff an der Katode in die Zelle eintritt, müsste er reduziert werden. Folgende Reaktion wäre denkbar.



Die ausgeglichene Gesamtreaktion kann schließlich folgender Maßen formuliert werden:



Zusammenfassend können die Gemeinsamkeiten und Unterschiede beider untersuchten Zellen genannt werden.

Gemeinsamkeiten: In beiden Zellen wird an den Anoden Zink zu Zinkoxid oxidiert. Die zur Bildung des Zinkoxides notwendigen Oxid-Ionen werden an den Katoden frei und (als Hydroxid-Ionen) durch den bekannten Mechanismus der Ionenverschiebung in Richtung

<sup>18</sup> Dass die Oxid-Ionen eigentlich als Hydroxid-Ionen vorliegen und verschoben werden ist an dieser Stelle, wie auch in Versuch 30c, für das Grundverständnis der Reaktion nicht unbedingt notwendig, kann aber genannt werden.

Anode verschoben. Die Zink-Ionen werden ihrerseits in Richtung Katode verschoben. Treffen sich beide Ionen bildet sich Zinkoxid.

Unterschiede: An der Katode der Zink/Silberoxid-Zelle wird Silberoxid zu Silber reduziert und liefert gleichzeitig die Oxid-Ionen für das Zinkoxid. In der Zink/Luft-Zelle wird dagegen Luft-Sauerstoff zu den erwähnten Oxid-Ionen reduziert.

**Überleitung zu Versuch 32:** „Nachdem die Zink-Silberoxid- und Zink/Luft-Batterien betrachtet wurden, kann man sich nun die Frage stellen, ob es noch weitere Batterietypen gibt, bei denen Zink eine Rolle spielt. Dabei wird man sicher auf Zink/Manganoxid-Batterien treffen, die an dieser Stelle jedoch noch nicht behandelt werden sollen. Wenn bei einer Internet-Recherche nach Zink-Batterie-Systemen gesucht wird und dabei die Begriffe „Kohle“, „Luft“ und „Alkaline“ ausgeschlossen werden, trifft man relativ schnell auf Zink/Chlor- und Zink/Brom-Zellen. Warum sich diese Batterietypen trotz ihrer guten Leistungsmerkmale nicht durchsetzen konnten, beschreibt der folgende Text [Trueb 1998, S. 125].“ [Rossow 2007]

### Kompliziert, störungsanfällig und gefährlich

In New York wurde 1980 eine für die Traktion von Elektromobilen entwickelte Zink-Chlor-Batterie vorgeführt. Sie war unter dem Boden des Fahrzeugs untergebracht, wog 540 kg und umfaßte 60 in Serie geschaltete Zellen mit einer Klemmenspannung von 127 V. Damit konnten 36 kWh gespeichert werden, die Spitzenleistung betrug 40 kW; eine Bleibatterie der gleichen Leistung hätte 1 800 kg gewogen. Ein auf Elektrotraktion umgebauter Probewagen der Marke Volkswagen hatte mit einer voll geladenen Zink-Chlor-Batterie eine Reichweite von 240 km.

Die Euphorie war jedoch von kurzer Dauer. Die Zink-Chlor-Batterie erwies sich als zu kompliziert, zu störungsanfällig, zu umständlich und zu gefährlich, um sich im rauen Alltagsbetrieb eines Motorfahrzeugs durchsetzen zu können.

„Der zweite kurze Textausschnitt berichtet über ein weiteres System, das sich für die Praxis als untauglich erwiesen hat [Trueb 1998, S. 128].“ [Rossow 2007]

Ein Unfall mit Bromaustritt während einer Demonstrationssfahrt hat dem Ruf des Zink-Brom-Systems sehr geschadet.

„Offensichtlich waren auch Zink/Chlor- und Zink/Brom-Zellen als Spannungsquellen in der Erprobung. Aus den Ausschnitten ist aber schon zu entnehmen, warum sich diese trotz hervorragender Leistungsmerkmale nicht durchgesetzt haben.

Sollten die Lernenden noch keine Stoffkenntnisse über die Halogene haben, muss man sie nun thematisieren. Dabei ist herauszustellen, dass es sich bei den Halogenen zwar um sehr reaktionsfreudige, leider aber auch sehr giftige Zellen handelt. Die einzige Ausnahme stellt das Iod dar, welches darum auch dazu dienen soll, eine Zink/Halogen-Batterie als Modell-Knopfzelle nachzubauen.“ [Rossow 2007]

**Versuch 32: „Die Zink/Iod-Batterie“**

[Rossow 2007, dort Versuch 69]

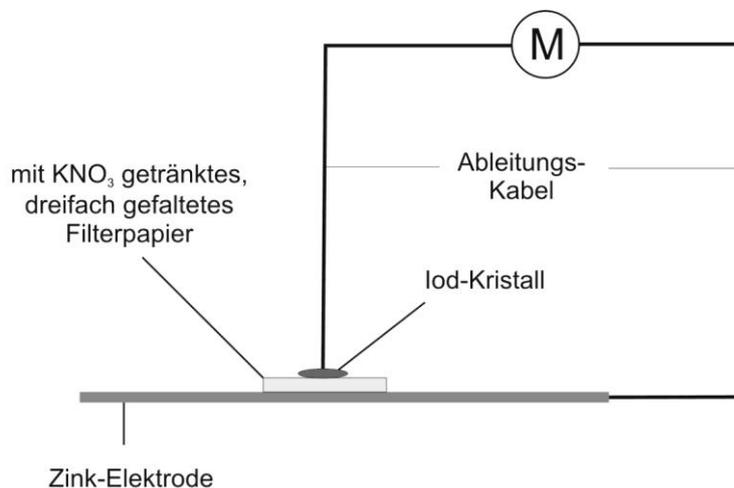
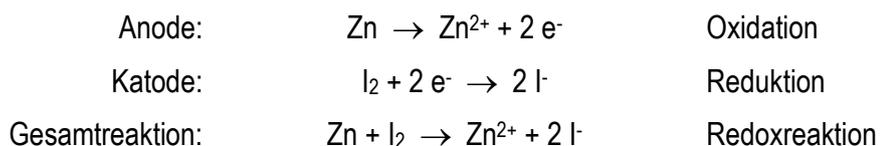
„Geräte: Leichtlaufelektromotor, Kabelmaterial mit Krokodilklemmen, FilterpapierChemikalien: Zinkelektrode (Zinkblech), Iod (fest; GHS07 , GHS08 , GHS09 , Kaliumnitratlösung  $c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$  (GHS03 )Versuchsaufbau: siehe Abb. 64Durchführung: Zunächst schmirgelt man das Zinkblech an zwei Stellen blank. An einer wird das Kabel mit der Krokodilklemme angeschlossen, auf die andere das mit Kaliumnitrat getränkte und dreifach gefaltete Filterpapier gelegt. Nun gibt man einen Iodkristall mit einer Größe von ca. 5 x 5 mm auf das Filterpapier, verbindet das Zinkblech mit dem Minuspol und das Iod mit dem Pluspol des Leichtlaufelektromotors.Beobachtung: Der Motor beginnt sofort, sich zu drehen.

Abbildung 64: Aufbau Versuch 32 [Rossow 2007]

Deutung: Die beschriebene Apparatur ist eine modellhafte Zink/Iod-Batterie.“ [Rossow 2007] Das Zink ist, ähnlich den bereits untersuchten Batterien, die Anode. Es wird oxidiert und gibt die Elektronen in einer räumlich getrennten Redoxreaktion an das Iod ab. Dieses wird zu Iodid-Ionen reduziert. Die Reaktionsgleichungen können wie folgt aufgestellt werden:

Die an den verschiedenen Elektroden frei werdenden Ionen werden durch die Ionenverschiebung des Kaliumnitrates ausgeglichen.

**Überleitung zu Versuch 33:** Die bisher untersuchten Galvani'schen Zellen waren allesamt Batterien, d.h. sie sind laut ihrer Definition nicht regenerierbar (siehe Anfang Kapitel 13). Gemeint ist damit die Möglichkeit die „abreagierte“ Galvani'sche Zelle wieder aufzuladen, indem die zugrundeliegende Redoxreaktion per Elektrolyse zurück zu den Ausgangsstoffen verschoben wird. Es gibt jedoch Galvani'sche Zellen bei denen das möglich ist. Man nennt sie Akkumulatoren.

„Akkumulator“ ist die umgangssprachliche Bezeichnung einer (im Gegensatz zur Batterie) regenerierbaren Galvani'schen Zelle. (sinngemäß nach [Jansen 1994, S. 46])

1859 erfand der französische Physiker GASTON PLANTÉ eine solche Zelle, die noch heute, 150 Jahre später, in jedes Kraftfahrzeug eingebaut wird. Es ist der sogenannte Blei-Akkumulator. Der folgende Versuch bietet die Möglichkeit einen solchen Akkumulator modellhaft nachzuempfinden.

### Versuch 33: Modellversuch zum Blei-Akkumulator

(nach [Jansen 1994, S. 178])

Geräte: 250-mL-Becherglas, 2 Bleibleche, Voltmeter, Gleichspannungsquelle (oder 4,5-V-Batterie), Glühlampe (70 mA; 3,8V), Kabelmaterial mit Krokodilklemmen, Küchenscheuerschwamm

Chemikalien: Schwefelsäure,  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 20\%$  (GHS05 )

Durchführung:

1. Ein Becherglas wird etwa zur Hälfte mit Schwefelsäure gefüllt und die zuvor mit einem Scheuerschwamm gründlich gereinigten Bleibleche hineingestellt. Man verbindet die Bleibleche mit einer Spannungsquelle und regelt diese auf 4 – 6 V ein. Die Anschlüsse der Elektroden an den Polen der Spannungsquelle werden notiert und die Bleche genau beobachtet.

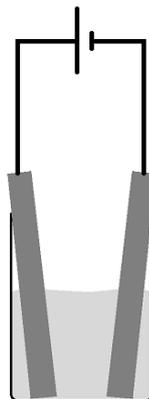


Abbildung 65: Aufbau Versuch 33

2. Sobald sich die Oberfläche der Bleche sichtbar verändert, wird die Elektrolyse abgebrochen (spätestens nach 2 Minuten) und die Spannungsquelle aus dem Stromkreis

entfernt. Man misst die Spannung zwischen beiden Blechen und ermittelt die Stromflussrichtung anhand der Anschlüsse des Voltmeters und des angezeigten Spannungsvorzeichens. Anschließend schaltet man eine Glühlampe in den Stromkreis und beobachtet die Lampe sowie die Bleche. Die Beobachtungen werden notiert.

#### Beobachtungen:

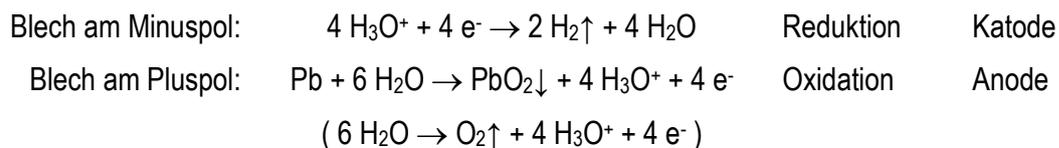
Zu 1. Am Bleiblech, das mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist, kann man eine deutliche Gasentwicklung beobachten. Das mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbundene Blech zeigt eine deutlich geringere Gasentwicklung und überzieht sich schnell mit einer dunkelbraunen Schicht.

Zu 2. Nach Beendigung der Elektrolyse ist eine Spannung von ca. 2,1 V zwischen den Blechen messbar. Die Elektronen fließen zum dunkelbraunen Blech. Die Glühlampe leuchtet deutlich. Nach kurzer Zeit erlischt sie und das dunkelbraune Blech wird mit der Zeit hellgrau. Das Elektronen abgebende Blech überzieht sich teilweise mit einer weißen Schicht.

#### Deutung:

Zu 1. (Elektrolyse)<sup>19</sup>: Am Bleiblech, das mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist, findet eine Reduktion statt. Es wird Wasserstoff aus Wasser entwickelt. Am Blech, das mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist, findet eine Oxidation statt. Die dunkelbraune Schicht muss eine Bleiverbindung höherer Oxidationszahl sein. Es handelt sich dabei um PbO<sub>2</sub>. Außerdem wird in geringem Maße ein Gas abgeschieden. Dabei kann es sich nur um das gasförmige Oxidationsprodukt des Wassers, den Sauerstoff, handeln. Die Reaktionsgleichungen lauten wie folgt:

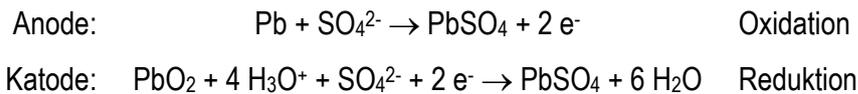
#### Elektrolyse:



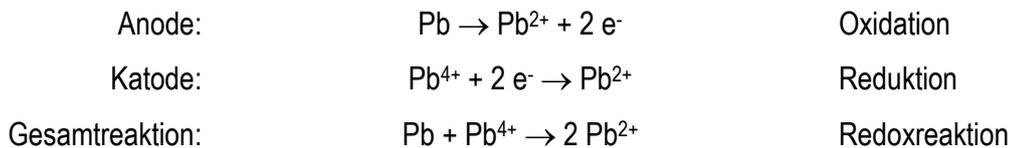
Zu 2.: (Galvani'sche Zelle) Beobachtet wurde die Elektronenabgabe des beim Laden unverändert gebliebenen Bleibleches, es wird oxidiert und bildet somit die Anode. Die entstehende weiße Schicht muss eine Bleiverbindung höherer Oxidationszahl sein. Es handelt sich um Blei(II)-sulfat. Der dunkelbraune Bereich auf dem anderen Blech wurde heller, erreichte aber nicht die ursprüngliche Farbe des Bleis.

<sup>19</sup> Der Versuch kann vom Schüler nur durch unterstützende Infomaterialien (Schulbuch) oder mit Hilfe der Lehrkraft gedeutet werden.

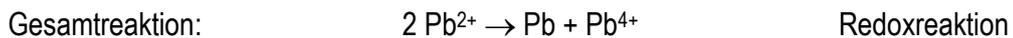
Galvani'sche Zelle:



Die prinzipiellen Reaktionen des Bleis lassen sich sehr einfach wie folgt darstellen:



Diese Gesamtreaktion ist ein Spezialfall der Redoxreaktionen, eine sogenannte *Synproportionierung*. Das bedeutet, dass das Produkt eine Oxidationszahl zwischen den Oxidationszahlen der Edukte aufweist. Sie lässt sich beliebig oft umkehren. Würde man den Bleiakкумуляtor erneut elektrolysieren (aufladen) fände die umgekehrte Reaktion, eine *Disproportionierung* statt.



Auf diese Weise ist diese Galvani'sche Zelle sehr oft auf- und entladbar.

Praktischer Hinweis: Nur bei kurzer Elektrolysedauer und einer dünnen  $\text{PbO}_2$ -Schicht ist eine deutliche Aufhellung dieser Schicht während der „Entladung“ beobachtbar.

**Überleitung zu Versuch 34:** Ein anderer sehr leicht zu bauender Akkumulatortyp kann im folgenden Versuch untersucht werden.

### Versuch 34: Ein einfacher $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Akkumulatortyp (Vorbereitung auf Versuch 35)

Geräte: kleine Kristallisierschale, Stahl-Scheuerschwamm, Gleichspannungsquelle (20 V), 2 Kabel mit 4 Klemmen, Schere, Leichtlaufmotor oder Messmotor

Chemikalien: Kaliumhydroxid-Lösung  $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$  (GHS05 )

Vorbereitung: Um die Stromflussrichtung anhand der Drehrichtung des Rotors des zu verwendenden Elektromotors identifizieren zu können, muss der Motor vor dem Versuch an eine Spannungsquelle angeschlossen werden (maximal 1 V). Die Drehrichtung und der „Elektroneneingang“ des Motors (Minuspol der Spannungsquelle) werden notiert.

Durchführung:

1. Ein Stahl-Scheuerschwamm wird mit einer Schere halbiert und beide Hälften auf gegenüberliegenden Positionen in einer Kristallisierschale befestigt. Zur Befestigung und gleichzeitig leitenden Verbindung eignen sich Krokodilklemmen (siehe Abb. 66). Anschließend wird die Spannungsquelle angeschlossen und die Kristallisierschale zu 2/3 mit Kaliumhydroxid-Lösung gefüllt. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass sich die Stahl-Schwämme nicht berühren. Man schaltet die Spannungsquelle ein und regelt die Spannung so, dass eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet. Die Stromflussrichtung wird notiert.

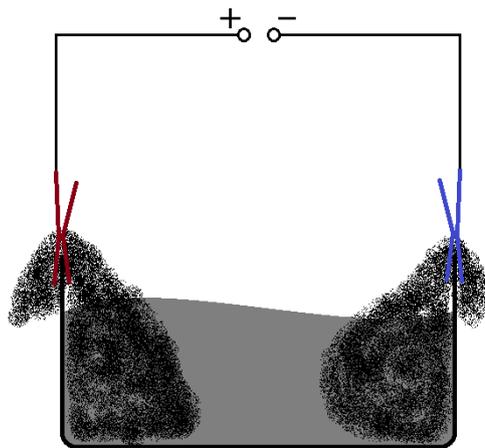


Abbildung 66: Aufbau Versuch 34

2. Nach 1 bis 2 Minuten wird die Spannungsquelle durch einen Leichtlaufelektromotor ersetzt. Aus den Anschlüssen der Elektroden und der Drehrichtung des Rotors wird auf die Stromflussrichtung geschlossen.

Beobachtung:

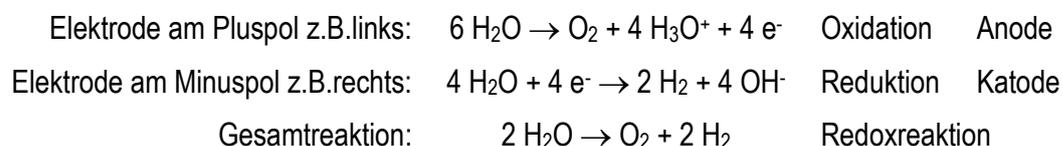
Zu 1.: Eine lebhafte Gasentwicklung kann an beiden Elektroden festgestellt werden. Die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundene Elektrode zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die andere Elektrode.

Zu 2. Nach Anschluss des Elektromotors dreht der Rotor. Die Stromflussrichtung ist umgekehrt in Bezug zur vorherigen Elektrolyse.

Deutung:

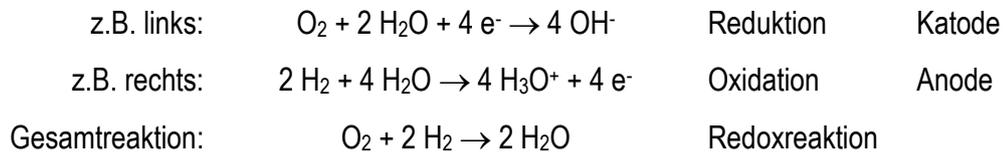
Zu 1. (Wiederholung von Versuch 16, 17 und 18): An der Anode wird Wasser zu Sauerstoff oxidiert und an der Katode Wasser zu Wasserstoff reduziert. Die Reaktionen können wie folgt aufgestellt werden.

## Elektrolyse:



Zu 2. Die Gase Sauerstoff und Wasserstoff werde teilweise als Gasblasen im Stahl-Schwamm „gefangen“ und bilden eine Galvani'sche Zelle, in der Sauerstoff reduziert und Wasserstoff oxidiert wird. Die Elektronen strömen vom Wasserstoff zum Sauerstoff.

Galvani'sche Zelle:



Praktische Hinweise: Während der Elektrolyse findet an der Anode mit Sicherheit auch die Oxidation der Hydroxid-Ionen nach folgender Reaktion statt:  $4 OH^- \rightarrow O_2 + 2 H_2O + 4 e^-$ . Da aber die Konzentration der Wassermoleküle deutlich höher ist als die der Hydroxid-Ionen, ist die Oxidation von Wasser zumindest nicht unwahrscheinlich. Für das Verständnis der prinzipiellen Vorgänge sind die vom Wasser ausgehenden Reaktionen besser geeignet. Die Base wird nur verwendet, um die Stahl-Elektroden zu passivieren. Es ist mit einer Spannung von ca. 1 V und Stromstärken zwischen 50 und 150 mA, je nach Oberfläche der Stahl-Schwämme, zu rechnen.

**Überleitung zu Versuch 35:** Einen ähnlichen Versuch wie Versuch 34 führte 1838 der deutsche Chemiker CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN durch und kam dabei auf die Idee, die Elektroden (damals Platin in Salzsäure) kontinuierlich von außen mit den Gasen Wasserstoff und Sauerstoff zu begasen. Er erfand damit die erste kontinuierlich arbeitende Galvani'sche Zelle. Heute nennt man solche Zellen „Brennstoffzellen“.

„Brennstoffzelle“ ist die Bezeichnung für eine kontinuierlich arbeitende Galvani'sche Zelle. (sinngemäß nach [Hamann 2005, S. 483])

In Versuch 35 kann eine solche Brennstoffzelle untersucht werden.

### Versuch 35: Stoffumwandlungen in der H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Brennstoffzelle

[Rossow 2007]

Geräte: PEM-Brennstoffzelle mit Gaseinlässen und Gasauslässen, 2 Kolbenprober, 2 kurze Schlauchstücken, Kabelmaterial, Stopfen

Chemikalien: Wasserstoff (GHS02 , GHS04 ) , Sauerstoff (GHS03 , GHS04 )

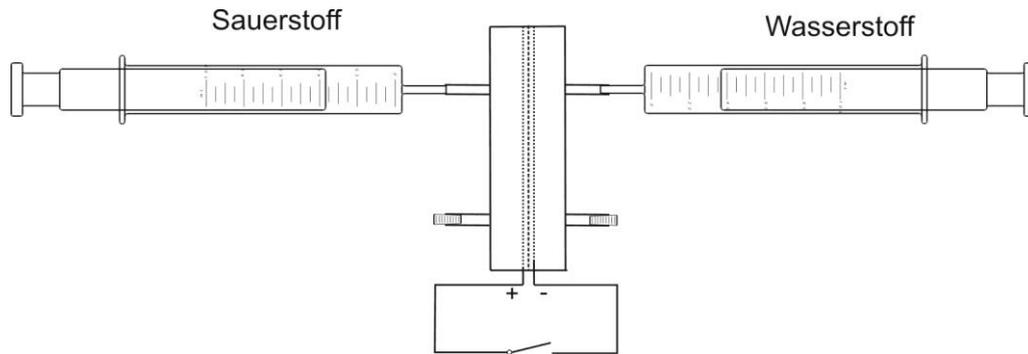
Versuchsaufbau:

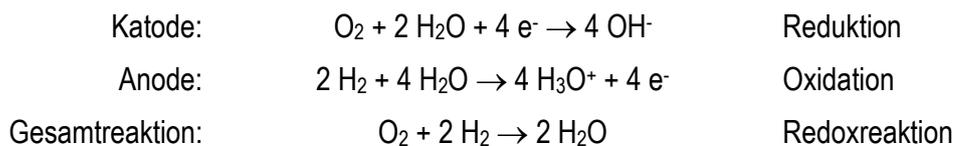
Abbildung 67: Aufbau Versuch 35 [Rossow 2007]

Durchführung: „Nachdem die Apparatur wie abgebildet aufgebaut wurde, füllt man die Kolbenprober mit den entsprechenden Gasen. Bei geöffnetem Schalter und geöffneten Gasauslässen spült man nun zunächst die Gaskammern mit dem jeweiligen Gas. Nun werden die Auslässe mit passenden Stopfen verschlossen. Nachdem die Kolbenprober etwa 30 s beobachtet wurden, schließt man den Schalter bzw. stellt mit Hilfe des Kabelmaterials einen Kurzschluss her.“

Beobachtung: Bei offenem Stromkreis verändert sich die Stellung der im Kolbenprober befindlichen Stempel nicht. Schließt man den Stromkreis, so beginnen sich die Stempel zu bewegen. Ein Gasverbrauch ist zu erkennen.“ [Rossow 2007]

Deutung: (Wiederholung Versuch 34) Es werden Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser redoxiert.

Galvani'sche Zelle:



**Überleitung zu Versuch 36:** Durch die geschickte Konstruktion moderner Brennstoffzellen sind diese prinzipiell unendlich arbeitsfähig, solange immer Edukte zu- und Produkte abgeführt werden. In diesem Fall müssen Wasserstoff und Sauerstoff zugeführt und das gebildete Wasser abgeführt werden. Moderne Brennstoffzellen arbeiten aber nicht nur mit Gasen. Es gibt auch eine ganze Reihe von Brennstoffzellen, die mit flüssigen Edukten arbeiten. Dass heutzutage sogar schon kontinuierlich arbeitende Galvani'sche Zellen mit Trinkalkohol als Edukt realisiert sind, zeigt der folgende Artikel.

**Brennstoffzelle läuft mit Wodka und Gin**

Handys und Laptops könnten künftig mit einem Schluck Wodka laufen. US-Forscher haben eine Bio-Brennstoffzelle entwickelt, die mit Hilfe von Alkohol elektrischen Strom produziert. Die enzymkatalysierten Brennstoffzellen sollen Tests mit Gin, Wodka bereits bestanden haben ... .

[Bild d. W. 2003]

Der folgende Versuch ist ein Beispiel dafür, dass auch ohne High-Tech-Materialien und aufwendige Enzymkatalyse ein Modell einer Bio-Brennstoffzelle in der Schul-Elektrochemie realisierbar ist.

**Versuch 36: Modell einer Ethanol/Luft-Brennstoffzelle**

Geräte: 2 Platin-Elektroden (dünnste Drähte sind ausreichend), 2 50-mL-Bechergläser, 2 Kabel mit 4 Klemmen, Schere, Filterpapier ( $\varnothing$  mind. 10 cm), Messmotor (siehe Anhang), Pinzette, Pipette, Voltmeter (mV-Messbereich)

Chemikalien: konz. Natriumhydroxid-Lösung oder konz. Kaliumhydroxid-Lösung (GHS05 ) , konz. Schwefelsäure (GHS05 ) , Trinkalkohol (z.B. Wodka oder Korn)

Vorbereitung: Zwei 50-mL-Bechergläser werden dicht nebeneinander positioniert und mit jeweils 5 Tropfen konz. Lauge versehen. Anschließend werden sie mit jeweils 20 mL Wasser gefüllt.

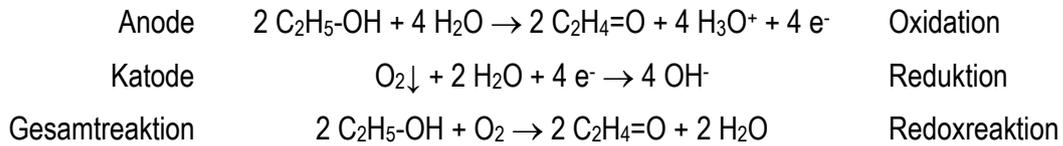
Aus Filterpapier wird ein Streifen geschnitten, der etwa 2 cm breit und mindestens so lang ist, dass er beide Lösungen in den Bechergläsern verbinden kann. Der Filterpapierstreifen wird in eines der Bechergläser eingelegt.

Beide Platin-Elektroden werden in ein (gemeinsames) Becherglas getaucht und mit dem Voltmeter verbunden. Zeigt dieses eine Spannung von mehr als 20 mV zwischen den Elektroden an, müssen diese gründlich mit Säure gereinigt und gegebenenfalls ausgeglüht werden.

Durchführung: Beide Bechergläser werden mit einer gereinigten Platin-Elektrode versehen. Das Filterpapier wird mittels Pinzette aus dem Becherglas „gefischt“ und so über beide Becherglasränder gelegt, dass beide Lösungen verbunden sind. Nun schließt man einen Messmotor an die Platin-Elektroden und regelt die Empfindlichkeit so, dass sich der Rotor gerade nicht mehr dreht (muss ggf. vorher getestet werden). Anschließend wird in ein Becherglas tropfenweise Trinkalkohol gegeben bis sich der Rotor des Messmotors dreht. Die Stromflussrichtung wird durch die Anschlüsse des Messmotors identifiziert und notiert.

Beobachtung: Bei Zugabe weniger Tropfen Wodka (38 vol% Ethanol) fängt der Rotor an zu drehen. Die Stromflussrichtung zeigt, dass die Ethanol-Halbzelle Elektronen abgibt.

Deutung: Ethanol wird oxidiert, da die entsprechende Halbzelle Elektronen abgibt und dies vor der Ethanol-Zugabe nicht getan hat. In der Ethanol-freien Halbzelle wird höchst wahrscheinlich<sup>20</sup> Luft-Sauerstoff reduziert. Die Reaktionsgleichung könnte dann wie folgt lauten:



Praktische Hinweise: Der Versuch kann auch mit einem Voltmeter statt eines Messmotors durchgeführt werden. Die messbare Spannung liegt je nach Ethanol-Konzentration zwischen 300 mV und 400 mV. Statt Ethanol kann auch Glucose verwendet werden. Mit Glucose sind Spannungen um 800 mV messbar. Ein qualitativer Vergleich der „Energieinhalte“ von Ethanol zu Glucose ist denkbar. Der Versuch kann auch als qualitative Konzentrationszelle durchgeführt werden, indem zusätzlich in der Luft-Halbzelle Ethanol aufkonzentriert wird bis sich die Rotationsrichtung des Messmotors umkehrt. Leider lassen sich dabei keine Spannungen in Übereinstimmung mit der Nernst'schen Gleichung messen, da sich vermutlich Mischpotentiale und Lokalelemente mit dem Luft-Sauerstoff ausbilden.

Dass sich aus Früchten, Trinkalkohol und sogar stark zuckerhaltigen Erfrischungsgetränken elektrische Energie freisetzen lässt, kann nun zu folgenden Fragen führen: Woher genau kommt die bei den Reaktionen freigesetzte Energie und lässt sich vorher-sagen wie viel Energie eine theoretische Galvani'sche Zelle liefert würde?

Diese Fragen werden im 3. Konzeptbaustein „Electron meets energy - Einführung in die quantitativen Beziehungen der Elektrochemie“ beantwortet.

<sup>20</sup> Mit 100%iger Sicherheit lässt sich das nicht klären, da durch die geringe Stromstärke keine Produkte der Redoxreaktion analysiert werden können. Das Standardpotential (Ethanol/Ethanal; pH 14) liegt theoretisch bei etwa -0,60 V. (nach [Berg 2007])

## Zusammenfassung

Die Elektrochemie zählt zu den anspruchsvollsten Themen des Chemieunterrichtes. Es ist daher nicht verwunderlich, dass es vielen Schülerinnen und Schülern schwer fällt die anerkannten elektrochemischen Theorien und Modelle zu verstehen. MAROHN und BURGER haben zu den Lernschwierigkeiten im Bereich der Elektrochemie im deutschen Schulsystem die aktuellsten Studien durchgeführt und zahlreiche Fehlvorstellungen und Lernschwierigkeiten aufdecken können. Ausgehend von der kompakten Darstellung ihrer wichtigsten Forschungsergebnisse wird ein ausführliches Unterrichtskonzept vorgestellt, dass unter Berücksichtigung dieser aufgedeckten Lernschwierigkeiten und der Grundsätze des Unterrichtsansatzes „Chemie fürs Leben“ einen modernen „Gang“ durch die Elektrochemie der gymnasialen Oberstufe in vier Konzeptbausteinen darstellt.

Der zweite Konzeptbaustein bietet, ausgehend von der Umkehrung bereits behandelter Elektrolysen, Vorschläge zur Erarbeitung des Aufbaus und der Funktion Galvani'scher Zellen. Da die Vorgänge im Elektrolyten bereits im ersten Konzeptbaustein ausführlich behandelt wurden, können diese Kenntnisse unproblematisch auf die Galvani'schen Zellen angewendet werden. Im Fokus steht dabei die *Elektrolytverbindung* (Diaphragma, Elektrolytbrücke), denn sie wurde von MAROHN und BURGER als Quelle von Schüler-Fehlvorstellungen identifiziert. Es wurden **Experimente zur Elektrolytverbindung** entwickelt, die deren Aufbau und Funktion erschließen helfen. Im Zusammenhang mit den Galvani'schen Zellen wird zur Bewertung einzelner Halbzellen die Spannungsreihe problemorientiert eingeführt. Dazu wird ein Vorschlag unterbreitet, wie dies mit Materialien des Alltags, z.B. mit Früchten (**die Fruchtreihe**), originell geschehen kann. Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit der von Schülerinnen und Schülern oder dem Lehrer gebauten Galvani'schen Zellen kann häufig nur das Voltmeter eingesetzt werden, der Einsatz von Elektromotoren wäre aber im Unterricht häufig wünschenswert. Sie sind anschaulicher und verdeutlichen besser die Energieumwandlung. Weil aber die von herkömmlichen, preiswerten Elektromotoren benötigten Stromstärken von üblichen, selbstgebauten Zellen nicht geliefert werden können, ist die Demonstration mit einem Elektromotor meistens nicht möglich. Alternativ muss auf den Betrieb von Taschenrechnern, Uhren oder LEDs zurückgegriffen werden. Da aber diese Geräte statt einer höheren Stromstärke eine höhere Spannung benötigen, sind häufig Reihenschaltungen von mehreren Zellen notwendig. Um diese allgemeine Schwierigkeit der Schul-Elektrochemie zu lösen, wurde ein **messverstärkter Elektromotor** (Messmo) ersonnen. Seine Einsatzmöglichkeiten, wie z.B. der Vergleich von Galvani'schen Zellen (Spannungsreihe/Fruchtreihe), die Verdeutlichung der Umkehrung der Stromflussrichtung und allgemein die Veranschaulichung auch geringster Energieumwandlungen in elektrische Energie, werden im zweiten und dritten Konzeptbaustein z.B. an einer **Trinkalkohol-Zelle** vorgestellt. Sein Bau wird im Anhang beschrieben. Der Einsatz des Messmos ist jedoch nicht auf den Chemieunterricht beschränkt, vielmehr zeigte sich in der Schulpraxis, dass er vielfältig auch im Physik- und Biologieunterricht zur Demonstration von Energieumwandlungen gewinnbringend einsetzbar ist.

## Anhang

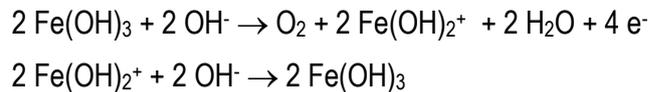
### Allgemeine Hinweise

Für die beschriebenen Versuche werden lediglich Kohle-, Eisen- und Kupferelektroden benötigt. Vor allem die Eisenelektrode in Form eines blanken Stahlnagels ist eine sehr nützliche und preiswerte Elektrode. Sie kann für viele Elektrolysen als Katode eingesetzt werden, denn auf Eisen sind durch seine helle und glatte Oberfläche Niederschläge und abgeschiedene Metalle sehr deutlich wahrnehmbar, im Gegensatz zur Kohlelektrode. Außerdem sind die Überspannungen von Wasserstoff und Sauerstoff an Eisen sehr klein, so dass die Gase auch mit kleineren Spannungen von Batterien mit hohem Stoffumsatz entwickelt werden können.

Als Anode ist Eisen trotz seines unedlen Charakters in basischem Milieu, z.B. zur Sauerstoffentwicklung im Hofmann'schen Wassersetzer, sehr gut einsetzbar. In basischem Milieu schützt sich Eisen vor der Eigenoxidation durch eine passivierende, äußerst schwerlösliche Eisenhydroxidschicht.



Die anodische Sauerstoffentwicklung vollzieht sich durch Oxidation und Neubildung der Hydroxidschicht nach folgendem Schema.



Im Gegensatz zur Kohlelektrode wird an der Eisenelektrode anodisch nur Sauerstoff entwickelt und keine Mischung aus Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid!

Auch in neutralem und leicht saurem Milieu ist Eisen als Anode einsetzbar. Allerdings kann sich dort keine passivierende Hydroxidschicht ausbilden, so dass die Eisenelektrode ohne großen Aufwand vorher „von Hand“ passiviert werden muss (siehe passivierte Eisenelektrode unten).

## Die passivierte Eisenelektrode

Geräte: Brenner, eventuell Tiegelzange, Wasserkocher, feuerfeste Unterlage, z.B. Porzellanschale, Stahlwolle

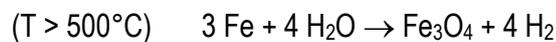
Chemikalien: Stahlnagel blank, Salzsäure  $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$  (GHS05 , GHS07 )

Reinigung: Der Stahlnagel sollte sauber sein, ggf. sollte er mit Stahlwolle poliert und mit Salzsäure gereinigt werden. Anschließend muss er gründlich mit Wasser gewaschen werden, um anhaftende Chlorid-Ionen zu entfernen.

Schnelle Durchführung (dafür weniger stark passiviert): Der Stahlnagel wird senkrecht (Spitze unten) direkt über den „Innenkegel“ einer Brennerflamme gehalten, um ihn möglichst gleichmäßig bis zur Gelbglut zu erwärmen. Danach muss der Stahlnagel an der Luft abkühlen. Folgende Reaktionen laufen wahrscheinlich beim Abkühlen an Luft ab.



Durchführung für eine stärker passivierte Eisenelektrode: Für eine stärkere, resistenter Oxidschicht wird der gelb glühende Nagel in heißem Wasserdampf abgekühlt. Z.B. indem man den gelb glühenden Nagel über einen offenen Wasserkocher mit kochendem Wasser hält. Folgende Reaktion läuft wahrscheinlich beim Abkühlen in Wasserdampf ab.



| Glühfarben      |   | Glüh-<br>temp.<br>°C |
|-----------------|---|----------------------|
| Dunkelbraun     |  | 550                  |
| Braunrot        |  | 630                  |
| Dunkelrot       |  | 680                  |
| Dunkelkirschrot |  | 740                  |
| Kirschrot       |  | 780                  |
| Hellkirschrot   |  | 810                  |
| Hellrot         |  | 850                  |
| Gut Hellrot     |  | 900                  |
| Gelbrot         |  | 950                  |
| Hellgelbrot     |  | 1000                 |
| Gelb            |  | 1100                 |
| Hellgelb        |  | 1200                 |
| Gelbweiß        |  | >1300                |

Glühfarben von Stahl (nach [Fischer 1990])

Beobachtungen: Der Nagel ist nach der Abkühlung nicht mehr metallisch glänzend, sondern matt grau-schwarz.

Deutung: Der Stahlnagel überzieht sich mit einer matten grau-schwarzen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht. Diese  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht ist ein guter, elektrischer Leiter und chemisch relativ beständig, der Stahlnagel ist auf diese Weise künstlich passiviert. Bei der schnellen Passivierung wird die Eisenoberfläche jedoch nicht vollständig durch die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht „versiegelt“ (siehe Reaktionsgleichung oben).

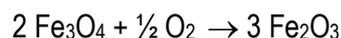
Nagel ist nicht gleich Nagel: Für die beschriebenen Versuche eignen sich die *Drahtstifte-Stauchkopf-blank* und die *Drahtstifte-Senkopf-blank* sehr gut. Beide mit einem Durchmesser von 2,8 mm und einer Länge von 65 mm. Die *Drahtstifte-Stauchkopf* haben sich gegenüber den *Drahtstifte-Senkopf* als vorteilhaft erwiesen, weil sie einen schmaleren Kopf haben und so z.B. in Versuch 6 mehr Platz für die Spanprobe in einer 2-mL-Spritze lassen.

Bei Versuchen mit unterschiedlichen Stahlnägeln (Marke und Typ) haben sich deutliche Unterschiede in der Beständigkeit der Passivierung herausgestellt. Der Chromanteil im Stahl scheint durch die Ausbildung einer Chromoxid-Schicht einen starken Einfluss auf die Beständigkeit der Passivierung zu haben. Die getesteten Nägel waren wahrscheinlich aus unterschiedlichem Stahl. Es kann somit hilfreich sein, die zu verwendenden Nägel vor dem Einsatz zu prüfen, z.B. durch Versuch 6: Nach 5 Minuten Elektrolyse mit einem stark passivierten Stahlnagel als Anode, einer frischen 9-V-Batterie und einem Elektrodenabstand von etwa 1 cm, sollte die Lösung kaum gelblich gefärbt sein.

Außerdem zeigten die schlechteren Stahlnägel in Salzsäure [ $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$ ] eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die besseren.

#### Hinweise zur Handhabung der passivierten Eisenelektrode:

1. Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ist ein chemisch relativ stabiles Material. Die passivierte Eisenelektrode ist hauptsächlich dadurch gefährdet, dass durch Risse oder Brüche in der Magnetitschicht Wasser oder Säure gelangt, das blanke Eisen oxidiert und so die Magnetitschicht ablöst.
2. Bei starker, lang andauernder Sauerstoff-Entwicklung in saurem Elektrolyten kann es zur teilweisen Oxidation des Magnetits ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) zu Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) kommen, gut erkennbar durch die rotbraune Farbe des Hämatits.



Das macht die Elektrode nicht unbrauchbar. Die Elektrolyse kann für gewöhnlich zu Ende geführt werden. Doch Hämatit ist chemisch weniger stabil als Magnetit. Eine oxidierte Elektrode kann einfach durch starkes Ausglühen repariert werden.



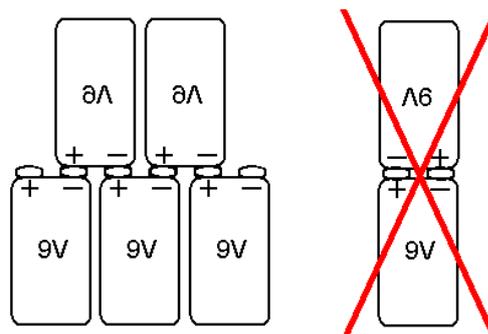
3. Durch zu häufiges Ausglühen einer bereits Magnetit-beschichteten Elektrode kann die Magnetitschicht Risse und Brüche bekommen oder sogar abplatzen (gut sichtbar). In diesem Fall sollte die Magnetitschicht mit Salzsäure [ $c(\text{HCl}) \geq 2 \text{ mol/L}$ ] abgelöst und wie oben beschrieben neu aufgebracht werden.

4. Für die Chlor-Entwicklung ist die passivierte Eisenelektrode nur sehr bedingt geeignet. Es kommt nach wenigen Minuten zur Oxidation und Bildung des gut löslichen gelb/grünen Eisen(II)-chlorids ( $\text{FeCl}_2$ ). Aber für kurze Elektrolysen, wie z.B. in Versuch 6 und 7, ist die passivierte Eisenelektrode gut zu gebrauchen.

5. Sollte es bei komplizierter geformten Eisenelektroden direkt nach dem Aufbringen der Magnetitschicht noch Bereiche auf der Elektrode geben, die rotbraun gefärbt sind ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), so ist der Vorgang zu wiederholen.

### Reihenschaltung von 9-V-Batterien

Für viele Versuche sind höhere Spannungen notwendig, als sie gebräuchliche Schul-Spannungsquellen liefern. Als kostengünstige, praktische Alternative können mehrere 9-V-Batterien in Reihe geschaltet werden. Einzelne 9-V-Batterien sind schon für 50 Cent erhältlich.



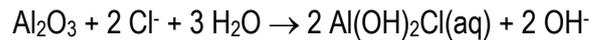
mehrere 9-V-Batterien zusammengesteckt

VORSICHT: Die in Deutschland maximal zulässige Berührungsspannung für Gleichstrom liegt zwar bei 120 V, dennoch sollten niemals mehr als **5** 9-V-Batterien (45 V) zusammengesteckt werden!

Zwei Batterien dürfen niemals so aufeinander gesteckt werden, dass sie sich kurz schließen. Die Batterien würden in kurzer Zeit sehr heiß werden und können explosionsartig platzen! Deshalb sollte die Reihenschaltung nur für Lehrer-Demonstrationsexperimente benutzt werden. Die Schüler sollten auf die Gefahren hingewiesen werden.

### Lagerung polierter Eisenelektroden

Eisenelektroden korrodieren sehr schnell und es kann sehr mühsam sein, diese wieder sauber zu bekommen. Gerade für die Überspannungsversuche sollten die Elektroden vor dem Einsatz von Korrosionsspuren befreit und poliert werden. Um einmal polierte Elektroden für einen längeren Zeitraum vor Korrosion zu schützen, empfiehlt es sich, diese unter Lösung mit einer Opferanode zu lagern. z.B. unter Natriumchlorid-Lösung [ $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L}$ ] mit auf dem Gefäßboden ausgelegter Aluminiumfolie. Das Chlorid ist notwendig, um die Aluminiumoxidschicht nach folgender Reaktion zu lösen.

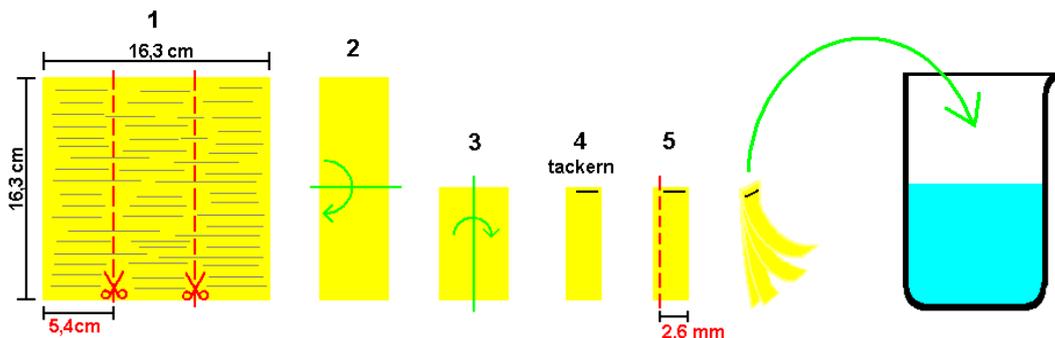


So lange noch Aluminiumfolie vorhanden ist, sind die Eisenelektroden vor Korrosion geschützt.

### Präparation von Einmachfolie

Für den Demonstrationsversuch 4d wird ein dünnes, durchsichtiges, Elektrolyt aufsaugendes Material benötigt. Es hat sich gezeigt, dass Einmachfolie (Zelluloseacetat-Folie) diese Anforderungen erfüllt. Da aber Einmachfolie viel dünner und leider nicht ganz so saugfähig wie Filterpapier ist, sollten vier Lagen übereinander gelegt werden, um ähnlich viel Elektrolyt zu binden wie herkömmliches Filterpapier. Einmachfolie wird gewöhnlich in 16,3 x 16,3 cm großen Quadraten verkauft. Diese können durch folgende Anleitung schnell und einfach vierlagig präpariert werden.

Hält man eine Einmachfolie gegen Licht, kann man eine „Maserung“ erkennen. Quer zur Maserung quillt die Folie sehr stark, längs zu ihr kaum. Die Folie sollte quer zur Maserung in Streifen geschnitten werden (Schritt 1).



Präparation der vierlagigen Einmachfolie

Die Einmachfolie sollte nicht länger als wenige Stunden im Elektrolyten aufbewahrt werden, denn die Tackerklammer rostet sehr schnell.

Um störenden Effekten an den Rändern vorzubeugen, sollte die vierlagige Einmachfolie mindestens auf Objektträgerbreite (2,6 cm, etwas breiter als Objektträger) zugeschnitten werden.

### Materialquellen

| Art   | Sorte  | Quelle  |
|---|--|---|
| Stahlnagel  | Drahtstifte-Stauchkopf-blank ( $\varnothing = 2,8$ mm;<br>L = 65 mm)<br>Drahtstifte-Senkopf-blank ( $\varnothing = 2,8$ mm;<br>L = 65 mm)  | Hagebau-Markt<br>300 Stück ca. 5€   |
| Lebensmittelfarbe<br>E 124 (Cochenillerot)        | Als Lebensmittelfarbstoffe zum Backen<br>(häufig deklariert als echtes Karmin)   | Internet und<br>Apotheken   |
| Einmachfolie<br>(Zelluloseacetat)                 |  | Marktkauf und<br>Baumärkte  |
| Metalldrähte für<br>Überspannungs-<br>Petrischale | - etwa gleich starke ( $\varnothing = 0,3$ mm) Eisen-,<br>Kupfer-, Messing- und Nickeldrähte<br>- Platindraht ( $\varnothing = 0,3$ mm)<br>- Silberdraht ( $\varnothing = 0,3$ mm) | ELWE Didactic<br>Klüver und Schulz<br>Winlab oder<br>Cornelsen Experimen-<br>ta |

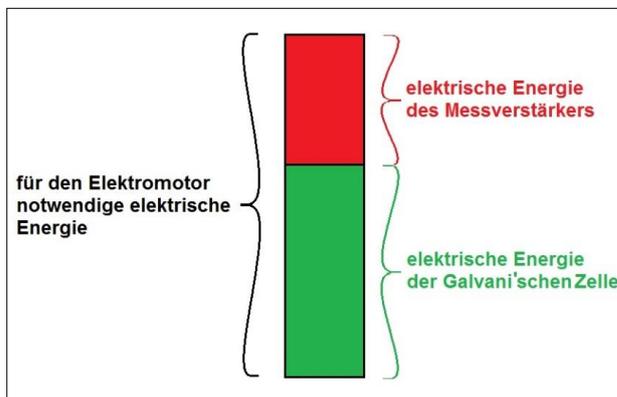
### Bezugsquellen der Animationen

Alle Computeranimationen können unter [www.chemie-fuers-leben.de](http://www.chemie-fuers-leben.de) bezogen werden. Sie dürfen nur zu Ausbildungszwecken und dem privaten Gebrauch verwendet werden.

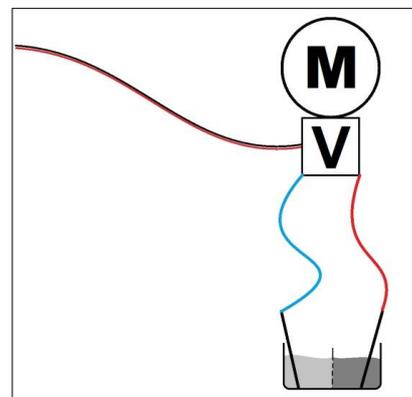
### Der Messmotor „Messmo“ (messverstärkter Elektromotor)

In der Schul-Elektrochemie ist es wünschenswert, dass Schüler die Funktion von Galvani'schen Zellen durch ein direkt wahrnehmbares Phänomen erleben, z.B. durch den Betrieb eines Elektromotors. Dabei zeigt der Betrieb des Elektromotors an, dass elektrische Energie von der Zelle abgegeben wird. Leider tut sich dabei häufig ein allgemeines Problem der Schul-Elektrochemie auf: Viele Galvani'sche Zellen liefern nicht genug elektrische Energie, um einen handelsüblichen Elektromotor für kurze Zeit zu betreiben. Diese benötigen häufig mind. 300 mV und vor allem Ströme von mind. 2 mA bei Leichtlaufelektromotoren! Da aber sehr viele Elektrodenreaktionen kinetisch gehemmt sind, z.B. in modernen Brennstoffzellen-Systemen, liefern viele Galvani'sche Zellen nur Ströme im  $\mu$ A-Bereich. Es besteht einfach eine deutliche Diskrepanz zwischen den Anforderungen der Elektromotoren und den Leistungen vieler im Schulunterricht realisierbarer Galvani'scher Zellen. Das führt dazu, dass die Funktionsfähigkeit vieler

Zellen nur mit einem Voltmeter demonstriert werden kann. Dem fachkundigen Lehrer ist die Bedeutung einer Spannungsanzeige verständlich, Schülern häufig jedoch nicht. Nun ist es nicht Sinn und Zweck der Schul-Elektrochemie, nach geeigneten Katalysatoren oder hochempfindlichen Elektromotoren zu suchen, um diese Diskrepanz zu überwinden. Stattdessen sollen den Schülern faszinierende, moderne Möglichkeiten der Elektrochemie auch mit schultechnischen Mitteln erlebbar gemacht werden, die sie motivieren, sich in die häufig schwer verständliche Theorie hineinzudenken. Statt der üblichen Strommaximierungsmaßnahmen, wie große Elektrodenflächen, kleine Abstände, hohe Elektrolytleitfähigkeiten, große Diaphragmenflächen und hohe Konzentrationen, gibt es noch eine andere Möglichkeit, die für die Schul-Elektrochemie sehr hilfreich sein kann. Zwischen die Galvani'sche Zelle und den Elektromotor wird ein Messverstärker geschaltet, der die fehlende elektrische Energie zum Betrieb des Elektromotors liefert (siehe Abbildungen unten).



Funktionsprinzip des Messmotors



Aufbauprinzip des Messmotors

Der Messverstärker hat eine eigene Energieversorgung, um die fehlende Energie beizutragen. Da der messverstärkte Motor nur läuft, wenn die Galvani'sche Zelle elektrische Energie liefert, behält er die Aussagekraft eines „normalen“ Motors. Im Gegensatz zum „normalen“ Motor läuft der Messmotor aber schon bei Strömen im  $\mu\text{A}$ -Bereich und Spannungen ab 10 mV, was alle Strommaximierungsmaßnahmen erübrigt und kinetische Reaktionshemmungen für die Demonstration von Zellen bedeutungslos macht. Auf diese Weise ergeben sich viele neue Möglichkeiten in der Schul-Elektrochemie (siehe 2. und 3. Konzeptbaustein) und auch anderen Fächern wie Biologie und Physik. Denn immer dann, wenn ein prinzipieller Stromfluss (z.B. bei Redoxreaktionen und Elektrochemie), Potentialunterschiede (z.B. Membranpotentiale) oder allgemein Energieumwandlungen (z.B. Thermoelemente, Photoelement, Grätzel-Zelle) demonstriert werden sollen, kann der Messmotor bequem eingesetzt werden.

## Bauanleitung für den Messmo auf einem Bierdeckel

Die Idee, Messverstärker im naturwissenschaftlichen Unterricht einzusetzen, ist nicht neu. Sie werden bislang hauptsächlich für den Physikunterricht genutzt. Zu diesem Zweck sind im Lehrmittelhandel diverse Messverstärker erhältlich, z.B. der *Elektrometermessverstärker* von Leybold Didactic [ArtikelNr.: 532 14] für über 100 €. Diese Kosten können deutlich gesenkt werden, wenn der Messverstärker selbst gebaut wird, was aufgrund nur weniger notwendiger Bauteile relativ einfach ist. Der Bau von Messverstärkern kann auf diversen Webseiten und in zahlreicher Fach- und Bastlerliteratur studiert werden. So finden sich gerade auf Elektrotechnik-Lehrstuhl-Webseiten deutscher Hochschulen diverse Anleitungen, denn Experimente mit einfachen Messverstärker-Schaltungen gehören heute zur Grundausbildung jedes Elektrotechnikers. Besonders hervorzuheben ist die Hochschul-Webseite des Physikers Prof. Dr. Zeitnitz (siehe [Zeitnitz]). Prof. Dr. Zeitnitz konzipiert u. a. Messverstärker für den Physikunterricht. Er empfiehlt den Operationsverstärker-Baustein TL081 für den Bau eines einfachen Messverstärkers.

Inzwischen (November 2014) ist dieser Operationsverstärker kaum noch zu bekommen. Viel gravierender aber ist die Tatsache, dass man den in diesem Skript bisher angegebenen Solarmotor nicht mehr zu einem günstigen Preis erhalten kann. Deshalb haben wir inzwischen erfolgreich nach neuen Bauteilen gesucht und in diesem Zug auch die Bauanleitung bzw. den Schaltplan ein wenig überarbeitet. Ein besonderer Dank zum einen Herrn Christoph Pasch für seine Anregungen und die Übersendung mehrerer alternativer Bauteile, Platinen und Vorschläge. Zum anderen gilt er Herrn Dipl.-Ing. Harald Grabow, ohne dessen Hilfe die Überarbeitung nicht möglich gewesen wäre!

### Sachinformation für „Insider“:

Nach wie vor besteht die Schaltung aus einem Operationsverstärker (OPV) mit äußerer Beschaltung und einem kleinen Motor, welcher durch Drehsinnwechsel die veränderte Polarität des Eingangssignals anzeigt. Durch den Einsatz eines Potentiometers 4,7 MOhm in Reihe mit der Messzelle lassen sich die Eigenschaften des Messmo an die jeweilige Aufgabenstellung anpassen: Bei einem Potentiometerwiderstand von 0 Ohm stellt die Schaltung einen Strom-Spannungswandler dar. Die Wandlungsrate beträgt  $U_a = I_{\text{mess}} \times 4,7 \text{ MOhm}$ . Ein Messstrom von 1  $\mu\text{A}$  erzeugt also ein um 4,7 V verändertes Ausgangssignal. Wird das Potentiometer in seine andere Endlage gestellt, so stellt die Schaltung einen invertierenden Verstärker mit einem Verstärkungsfaktor von  $R_f / R_{\text{pot}} = 1$  bei einem theoretischen Eingangswiderstand von 4,7 MOhm dar.

Durch das Anheben des nichtinvertierenden Eingangs auf  $U_b / 2$  (beide Spannungsteilerwiderstände sollten etwa gleich groß sein!) steuert ein entsprechend gepoltes Eingangssignal den OPV-Ausgang entweder gegen die positive Betriebsspannung oder 0 Volt. Da der Motor mit seinem anderen Anschluss auf  $U_b/2$  fixiert ist, erfolgt eine entsprechende Drehrichtungsumkehr. Die obere Grenzfrequenz ergibt sich aus der Zeitkonstanten  $\tau = R_f \times C_f = 4,7 \text{ MOhm} \times 10\text{nF} = 47 \text{ ms}$ , damit liegt die Grenzfrequenz  $f_g = 1/\tau$  bei etwa 20 Hertz. Somit können schnelle Veränderungen am Eingang noch

übertragen werden und netzseitige aus dem uns überall umgebenden 50-Hz- Stromnetz einstreuernde Störungen werden ausreichend unterdrückt.

Für alle:

Im Folgenden werden die für die Schaltung benötigten Bauteile aufgelistet. Wichtig sind die Stückzahl und die Bezeichnung. Die meisten dieser Teile erhalten Sie von einer ganzen Reihe von Anbietern, oft auch in lokalen Elektronik-Shops. Insofern ist der aufgelistete mögliche Lieferant nur einer von vielen und stellt keine besondere Empfehlung dar. Lediglich bei den Flach-Motoren ist die Auswahl vor allem in dem Preissegment sehr begrenzt. Auch die genannten Preise dienen nur als Anhaltswerte und eventuell zur besseren Identifizierung des Bauteils. Zudem sind Rabatte oder Aufschläge bei großen oder kleinen Stückzahlen sowie Lieferkosten zu berücksichtigen.

Der Bestückungsplan sollte in der richtigen (möglichst genau auf den Bierdeckel passenden) Größe ausgedruckt und aufgeklebt werden.

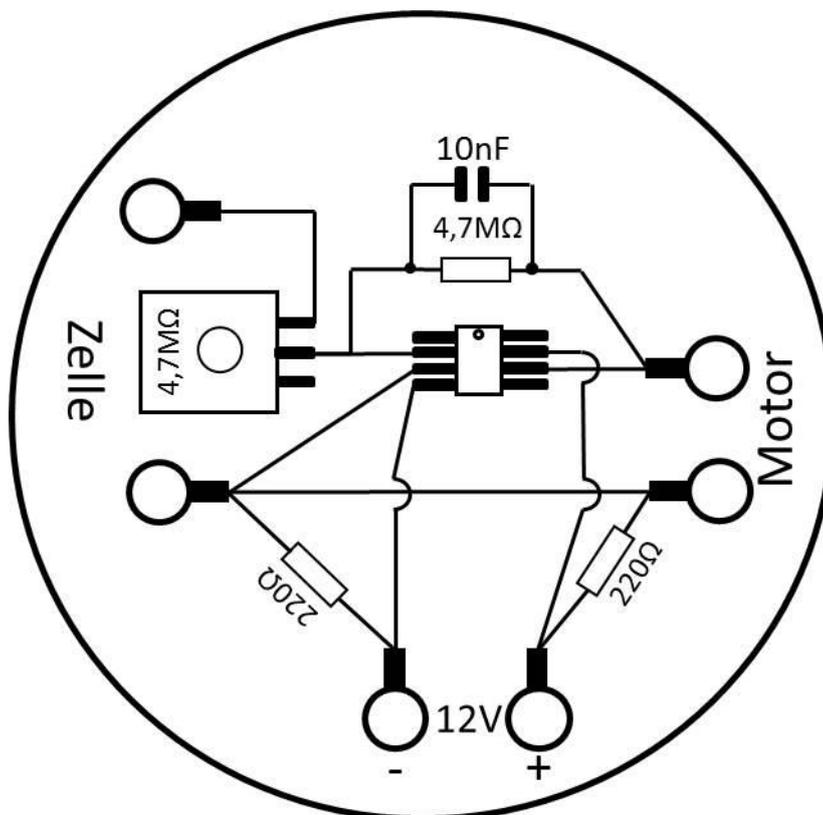
**Teilleiste:**

| Stückzahl | Bezeichnung  | Mögl. Lieferant  | Preis ca. pro Stück |
|-----------|--|------------------|---------------------|
| 2         | Widerstand 220 $\Omega$ / 2 W                          | Reichelt         | 0,11 €              |
| 1         | Widerstand 4,7 M $\Omega$                              | Reichelt         | 0,09 €              |
| 1         | Drehpotentiometer 4,7 M $\Omega$ linear                | Reichelt         | 1,15 €              |
| 1         | (Keramik-)Kondensator 10 nF                            | Reichelt         | 0,07 €              |
| 1         | Operationsverstärker OP07                              | Reichelt         | 0,25 €              |
| 1         | Flachmotor RF 300                                      | Sol-Expert-Group | 1,95 €              |
| 3         | Bananen-Einbaubuchsen<br>4,0 mm rot, mit Lötflanke     | Kab24 GmbH       | 0,20 €              |
| 3         | Bananen-Einbaubuchsen<br>4,0 mm schwarz, mit Lötflanke | Kab24 GmbH       | 0,20 €              |
| 1         | Luftschraube   | Sol-Expert-Group | 0,40 €              |
| 1         | Steckernetzteil 12 V, mind. 150 mA,<br>Gleichspannung  | Pollin           | Ab 3,95 €           |
| 3         | Bananenstecker SW4 vollkontakt, rot                    | Conrad           | 1,- €               |
| 3         | Bananenstecker SW4 vollkontakt,<br>schwarz             | Conrad           | 1,- €               |

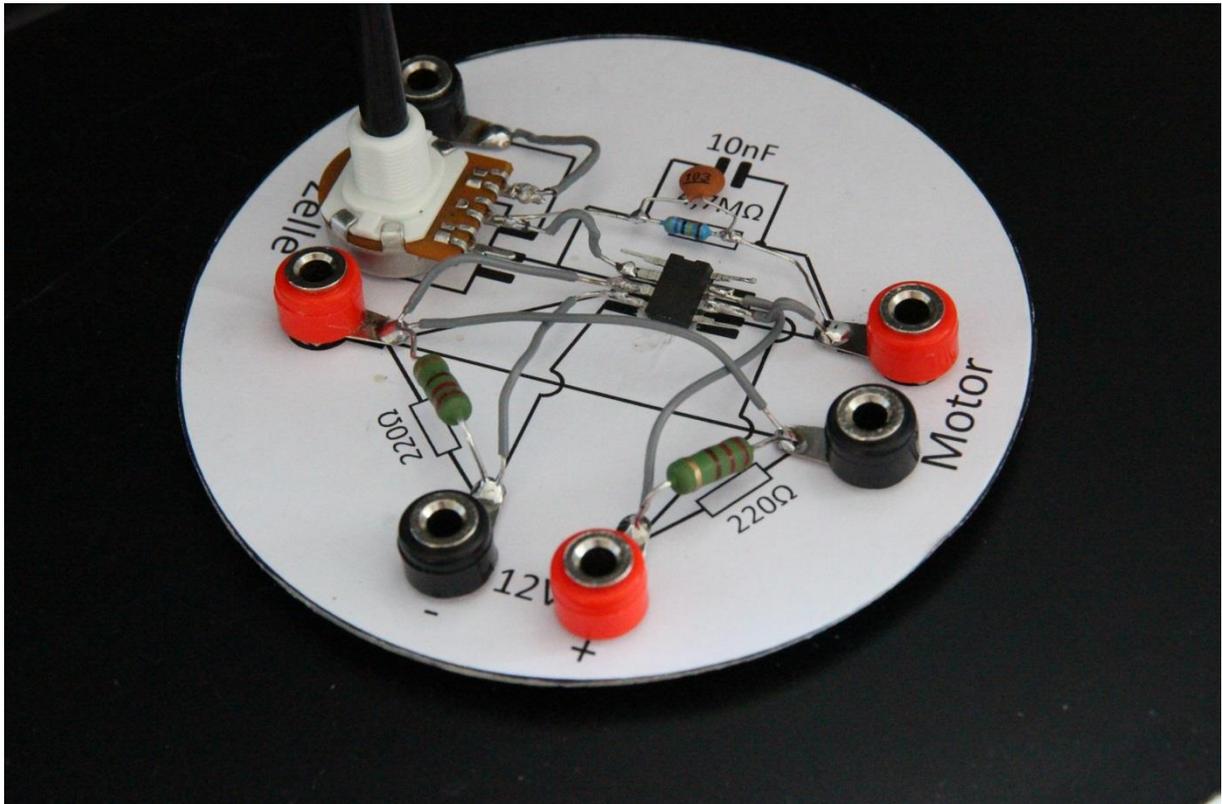
Außerdem werden für den Bau benötigt:

- Heißklebepistole
- LötKolben, Lötzinn
- Kleine Flachzange
- Abisolierzange
- Ca. 25 cm Schaltdraht,  $\varnothing$  ca. 1 – 1,2 mm
- Kleiner Schraubendreher
- 10er-Maulschlüssel
- Bohrer oder Lochzange zur Erzeugung von Löchern im Bierdeckel mit einem Durchmesser von ca. 4 mm

**Bestückungsplan:**



## Foto eines Nachbaus:

Empfohlene Vorgehensweise beim Bau:

1. Schaltplan mit Klebestift auf Bierdeckel kleben.
2. Beim OPV die „Füße“ vorsichtig mit einer Flachzange in die Waagerechte biegen.
3. OPV mit kleinem Tropfen Heißkleber auf dem Bierdeckel auf die eingezeichnete Position kleben, dabei auf die richtige Ausrichtung anhand der Markierung auf dem OVP achten.
4. Alle für den OPV vorgesehenen Anschlusskabel vom Schaltdraht entsprechend dem Schaltplan abmessen, zuschneiden und jeweils an beiden Enden ca. 5 mm abisolieren.
5. Alle Anschlusskabel mit einem Ende an den OPV an das jeweilige „Bein“ anlöten.

**Achtung:** Kontrollieren, ob irgendwo durch Lötbrücken oder den Kleber versehentlich „Beine“ miteinander in Kontakt gebracht wurden. Falls das der Fall ist, müssen diese Brücken auf jeden Fall unterbrochen werden!

6. Für die Achse des Potentiometers an entsprechender Stelle ein Loch in den Bierdeckel stanzen, dann das Potentiometer an der eingezeichneten Stelle auf den Schaltplan aufkleben (**Achtung:** Den Kleber außen kreisförmig auf die Fassung des Potentiometers auftragen, nicht die Achse festkleben!). Wichtig ist,

- dass sich die drei Anschlüsse des Potentiometers möglichst in der auf dem Schaltplan eingezeichneten Position befinden.
7. Den Verbindungsdraht zwischen OPV und Potentiometer am Potentiometer anlöten.
  8. Die Drähte am Widerstand  $4,7\text{ M}\Omega$  entsprechend dem Schaltplan biegen.
  9. Den Widerstand an der einen Seite an das Potentiometer anlöten.
  10. Die vorgesehenen Löcher für die Buchsen „Motor“ stanzen.
  11. Die Buchsen (eine rot oben und eine schwarze unten) auf den Bierdeckel befestigen (**Achtung:** Die Lötflanke muss mit der Mutter festgezogen werden, damit auf jeden Fall ein elektrisch leitender Kontakt zwischen Lötflanke und dem Innenteil der Buchse besteht!). Die Farbwahl für die Buchsen ist an dieser Stelle im Grunde genommen egal, sorgt in der angegebenen Anordnung nur für Symmetrie bei der gesamten Schaltung.
  12. Zweites Ende des Widerstands  $4,7\text{ M}\Omega$  und Kabel vom OPV an der vorgesehenen Buchse „Motor“ anlöten.
  13. Anschlussdrähte vom Kondensator  $10\text{ nF}$  biegen und den Kondensator parallel zum Widerstand anlöten.
  14. Löcher für die Buchsen bei „Zelle“ und „ $12\text{ V}$ “ stanzen.
  15. Buchsen (eine rote unten und eine schwarze oben) bei „Zelle“ anbauen (**Achtung:** siehe Punkt 11!) Die Farbwahl für die Buchsen ist auch an dieser Stelle im Grunde genommen egal, sorgt in der angegebenen Anordnung nur für Symmetrie bei der gesamten Schaltung.
  16. Verbindungsdraht zwischen Potentiometer und Buchse „Zelle“ entsprechend dem Schaltplan zuschneiden, abisolieren und anlöten.
  17. Kabel von Buchse „Zelle“ nach Buchse „Motor“ abmessen und abisolieren.
  18. Drähte der  $220\ \Omega$  - Widerstände entsprechend dem Schaltplan kürzen, die abgeschnittenen Drahtstücke **aufbewahren!**
  19. In das Loch der Lötflanke der Buchse „Zelle“ das Kabel vom OPV, ein Ende des in 17 vorbereiteten Verbindungskabels und einen Draht vom Widerstand stecken und anlöten.
  20. In das Loch der Lötflanke der Buchse „Motor“ das andere Ende des in 17 vorbereiteten Verbindungskabels und einen Draht vom anderen Widerstand  $220\ \Omega$  stecken und anlöten.
  21. Buchsen (eine rote und eine schwarze) bei „ $12\text{ V}$ “ anbauen (**Achtung:** siehe Punkt 11! **Außerdem:** Um später Verwechslungen und die mögliche Zerstörung des OPV zu vermeiden, sollte bei „+“ die rote und bei „-“ die schwarze Buchse angebaut werden).
  22. Jeweils in die Löcher der Lötflanken der beiden Buchsen die Drähte vom OPV sowie die anderen Enden von den Widerständen stecken und anlöten.

#### Präparieren des Motors:

1. Die beiden längsten der in 18 abgeschnittenen Drähte in je einen roten und einen schwarzen Bananenstecker einführen und festschrauben. Das andere Ende des Drahtes sollte noch mindestens etwa  $4 - 5\text{ mm}$  herausragen.

2. Die jeweils herausragenden Drahtstücke an je ein Anschlusskabel am Motor anlöten.

Prinzipiell können die beiden Drähte vom Motor auch direkt an die entsprechenden Lötflächen der Buchsen „Motor“ angelötet und der Motor an einer beliebigen Stelle auf dem Bierdeckel befestigt werden. Es ist nur zu beachten, dass der Rotor sich frei drehen kann.

#### Präparieren des Netzteils:

1. Den Hohlstecker abkneifen.
2. Die beiden Kabelenden ca. 8 mm abisolieren.
3. An beide Kabelenden je einen Bananenstecker anschrauben. **Achtung:** Es ist wichtig, den Plus- und den Minuspol vom Steckernetzteil eindeutig zu identifizieren! Üblicher Weise ist das Kabel, welches vom Pluspol der Spannungsquelle kommt, mit einer weißen Markierung versehen. Sicherheitshalber auf jeden Fall prüfen!! An das vom Pluspol kommende Kabel den roten Bananenstecker befestigen, an das vom Minuspol kommende Kabel den schwarzen!

Da ein einmaliges Vertauschen der Pole beim Anschluss der Spannungsquelle in der Regel sofort den OPV zerstört, können die beiden vom Steckernetzteil kommenden Kabel auch direkt an die Lötflächen der Buchsen „12 V“ angelötet werden. Es empfiehlt sich dann, die Kabelenden im isolierten Bereich mit etwas Heißkleber zu fixieren.

Wenn nun die Betriebsspannung und der Motor angeschlossen sind, sollte der Messmo II betriebsbereit sein!

**Fehlersuche:** Sollte ein aufgebauter Messmo nicht wie gewünscht funktionieren, sind folgende Messungen sinnvoll:

1. Betriebsspannungskontrolle: vom Netzteil müssen ca. 10 – 12 V Gleichspannung geliefert werden, diese Spannung muss an Pin 7 (+) und Pin 4 (-) messbar sein. Falls das nicht der Fall ist, die Spannung unmittelbar an die vom Netzteil kommenden Kabeln prüfen, dann die Spannung an den Lötflächen prüfen. Eventuell hat sich ein Kontakt-Problem ergeben.
2. Über den Spannungsteilerwiderständen von 220  $\Omega$  sollte jeweils etwa die halbe unter 1. nachgewiesene Spannung anliegen. Falls das nicht der Fall ist, Lötkontakte und eventuell die Widerstände prüfen.
3. Ist diese halbe Betriebsspannung ohne angeschlossene Messzelle am Pin6 vorhanden? Wenn nicht, OPV prüfen, vermutlich defekt.
4. Bei allen Buchsen den Widerstand zwischen dem Inneren der Buchse und der Lötfläche messen. Er sollte nahe 0 liegen, sonst Kontakt überprüfen.

#### **Wichtiger Hinweis:**

Die vorstehende Bauanleitung ist ausschließlich für den Zweck entwickelt und beschrieben worden, in der im Skript „Vom „umgekehrte Hittorf“ zu Kiwi, Kohlrabi und Co“ beschriebenen Weise in Experimenten zu einfachen elektrochemischen Elementen

eingesetzt zu werden. Ein möglicher Nachbau und die Verwendung erfolgen in eigener Verantwortung. Alle dazu erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen sind zu beachten.

## Literaturverzeichnis

- [Atkins 1997] D.F.Shriver, P.W.Atkins, C.H.Langford, Anorganische Chemie, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [Berg 2007] J.M.Berg, J.L.Tymoczko, L.Stryer, Biochemie, Elsevier Spektrum Akademie Verlag, 6. Auflage, München, 2007, S. 565
- [Bild d. W. 2003] H.Groth, Strom aus Wodka und Gin, Bild der Wissenschaft, Ausgabe 6, 2003, S. 9
- [Bodenstein 2001] W.Bodenstein, Wasserstoffreferenzelektrode mit interner Wasserstoffversorgung, CHEMKON, 2001, Ausgabe 1, S.22ff
- [Brauer 1963] G.Brauer (Hrsg.), Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd Edition, Vol. 1, Academic Press 1963, S. 389 ff
- [Breiter 1963] M.W.Breiter, Anodische Bildung von Perverbindungen am Platin, Chemie Ingenieur Technik, Ausgabe 5, 1963, S. 373 f
- [buntes] <http://www.buntesweb.de/technik-genial/bleistiftspitzmaschine/index.htm>  
(Stand: 26.08.2012)
- [Burger 2000] N.Burger, Vorstellungen von Schülern über Elektrochemie – eine Interviewstudie, Dissertation Dortmund, 2000, S. 136
- [chem. Exp.] <http://www.chemische-experimente.com/Alkalimetalle.htm>  
(Stand: 25.08.2012)
- [Chemie 8 MV Gym] G.-D.Schmidt, A. Wehser, Chemie 8 Mecklenburg-Vorpommern · Gymnasium, paetec Gesellschaft für Bildung und Technik mbH, 1. Auflage, Berlin, 2003
- [Chemie heute T1] W.Asselborn, M.Jäckel, K.T.Risch, Chemie heute Teilband 1, (für Klasse 7 und 8), Bildungshaus Schulbuchverlage Westermann

- Schroedel Diesterweg Schöningh Winklers GmbH, Braunschweig, 2007
- [Chemie heute SekII] M.Jäckel, K.T.Risch, Chemie heute – Sekundarbereich II, Schroedel Schulbuchverlag GmbH, Hannover, 1993
- [deBethune 1955] A.J.deBethune, The Electrochemical Thermodynamics of J. Willard Gibbs and the Stockholm Conventions, Journal of the Electrochemical Society, Vol.102, No. 12, p. 289C
- [Dierks 2004] W.Dierks, H.Vennemann, Mit Peroxodisulfat zu extremen Potentialdifferenzen - eine 5V-Monozelle, CHEMKON, 2004, Heft 4, S 197 f
- [Döhring-Nisar 2007] E.Döhring-Nisar, Die Welt der Batterien, Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien; Hamburg, 2007, S. 11
- [electronic] <http://www.electronic-things.de/de/eloxieranleitung.html>  
(Stand: 20.08.2012)
- [EutecticFinder] <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/KCl-LiCl.jpg>  
(Stand: 20.08.2012)
- [Felber 1999] W.Felber, D.Lohmann, I.F.Müller, G.Röhbisch, Chemie - Physikalische Chemie / Chemie und Umwelt, Lehrbuch für Sekundarstufe II Gymnasium / Gesamtschule, Volk und Wissen Verlag GmbH, 1999, S. 148
- [Forum 1] <http://www.talkteria.de/forum/topic-86228.html> (Stand 31.03.2012)
- [Forum 2] <http://www.forum-3dcenter.org/vbulletin/showthread.php?t=158699>  
(Stand 31.03.2012)
- [Fischer 1990] U.Fischer (Hrsg.), Tabellenbuch Metall, 41. Auflage, Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co., Haan Gruiten 1999, S. 128 B

- [Flint 2005] A.Flint, M.Rossow, Natrium aus Natriumhydroxid und Magnesium – ein Widerspruch zur Spannungsreihe?, CHEMKON, 2005, Ausgabe 3, S. 129 ff
- [Flint 2010] A.Flint, A.Witt, L.Wille, Überspannung „sichtbar“ gemacht, CHEMKON, 2010, Ausgabe 1, S. 7 ff
- [Forker 1989] W.Forker, Elektrochemische Kinetik, Akademie-Verlag Berlin 1989, S.178 f
- [Gruß 2007] A.Gruß, U.Hänsler, Knallraketen und Gummigeister, Fischer Schatzinsel, Frankfurt am Main, 1. Auflage, 2007, S. 74
- [Hamann 2005] C.H.Hamann, W.Vielstich, Elektrochemie, 4. Auflage, 2005, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [Handbook] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89<sup>th</sup> Edition, 2008-2009
- [Heinzerling 2010] P.Heinzerling, Elektrochemie - Von Nernst über Batterien zur Korrosion, Präsentation und Handout, MNU-Tag Hannover, 15.09.2010, 13:30 Uhr, S.29ff
- [Hittorf] W.Hittorf, Über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse, Reprint der 2. erw. Aufl. [d. Ausg.] Leipzig, Engelmann, 1903 bzw. 1891, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig, 1986
- [Holleman 2007] A.F.Holleman, N.Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, 2007, Walter de Gruyter & Co, Berlin, S. 1447
- [Holze 2003] R.Holze, Eine einfache Wasserstoffbezugselektrode, CHEMKON, 2003, Ausgabe 2, S.87f
- [Jansen 1994] W.Jansen (Hrsg.), Handbuch der experimentellen Chemie – Sekundarbereich II, Band 6, Elektrochemie, Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln, 1994

- [Jansen 1986] W.Jansen, et al, Geschichte der Chemie im Chemieunterricht - das historisch-problemorientierte Unterrichtsverfahren Teil1&2, Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht (MNU), 1986, Ausgabe 39, S.321 ff
- [Jansen/Kenn 1994] W.Jansen, M.Kenn, B.Flintjer, R.Peper, Elektrochemie - Wechselwirkungen zwischen stofflicher Veränderung und elektrischer Energie, 4 verbesserte Auflage, Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln, 1994
- [Job-Stiftung] <http://www.job-stiftung.de/index.php?id=11,0,0,1,0,0>  
(Stand: 31.03.2012)
- [Job 2011] G.Job, R.Rüffler, Physikalische Chemie, 1. Auflage, 2011, Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, S. 45 ff
- [Kappenberg 2002] F.Kappenberg, Materialien für den Chemieunterricht, Band II, Analytik, Teil A, 4. veränderte Auflage, 2002, E00, S. 17/21
- [Kometz 1996] A.Kometz, Darstellung von Wasserstoff in der Kipp-Küvette zum Aufbau einer einfachen Wasserstoffelektrode, Chemie in der Schule, 1996, Ausgabe 6, S.258
- [Lühken 2009] A.Lühken, D.Sgoff, H.Haase, Chemie der silbernen Scheiben - Experimente mit CD-ROM und CD-R, Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule, Heft 4, 2009, S. 6 ff
- [Marohn 1999] A.Marohn, Falschvorstellungen von Schülern in der Elektrochemie – eine empirische Untersuchung, Dissertation Dortmund, 1999
- [Melle 1993] I.Melle, B.Flintjer, W.Jansen, Zur Geschichte der "Triebkraft" chemischer Reaktionen & Chemische Energetik - Neues experimentelles Konzept zur Behandlung in der gymnasialen Oberstufe, Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule, 1993, Ausgabe 2, S. 2-5 & S. 5-14

- [Melle, Diss., 1993] I.Melle, Chemische Energetik im Chemieunterricht der gymnasialen Oberstufe - ein neues experimentelles Konzept -, Dissertation Oldenburg, 1993
- [Michaud 2000] P.A.Michaud, E.Mahé, W.Haenni, A.Perret, C.Comninellis, Preparation of Peroxodisulfuric Acid Using Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes, Electrochemical and Solid-State Letters, Ausgabe 2, 2000, S. 77 ff
- [Moore 1990] W.J.Moore, Grundlagen der Physikalischen Chemie, Berlin; New York : de Gruyter, 1990
- [Obendrauf 1998] V.Obendrauf, Wasserzerlegung im Schülerversuch, Chemie & Schule, 1998, Ausgabe 4, S. 19 f
- [Pletz 1993] V.Pletz, M.Eichbaum, Versuche zur Entwicklung einer Traubenzucker-Batterie, Praxis der Naturwissenschaften, Heft 7, 1993, S. 41 ff
- [Parchmann] M.Martensen, K.Tietjens, I.Parchmann, „Strom durch Chemie“  
<http://www.katharineum.de/fachraeume/ch/chefobi/andere/versuehlebeck.pdf> (Stand 12.01.2012)
- [Pharmacie] L.Bley, H.Ludwig (Hrsg.), Archiv der Pharmacie, Band 182, 1892, Ausgabe 1-2, S. 112
- [Reimann 1998] A.Reimann, Das Experiment: Eine Normalwasserstoff-Elektrode zum Selbstbauen., Chemie in unserer Zeit, 1998, Ausgabe 3, S.101
- [Riedel 1999] E.Riedel, Anorganische Chemie, 4. Auflage, Berlin; New York : de Gruyter, 1999
- [Rossow, 2007] M.Rossow, Chemie fürs Leben - eine neue Unterrichtskonzeption von der Einführung der Oxidationsreaktionen bis zur Erweiterung des Redox-Begriffes und Anknüpfungspunkte für die Sekundarstufe II, Dissertation Rostock, 2007, S. 152 ff

- [Schwabe 1974] K.Schwabe, Physikalische Chemie, Band 2 Elektrochemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1974, S. 309
- [Serrano 2002] K.Serrano, P.A.Michaud, C.Comninellis, A.Savall, Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, Electrochimica Acta, Volume 48, 2002, S. 431 ff
- [Tafelwerk 1996] B.Grimm, W.Wörstenfeld, W.Pfeil, K.Martin, Das große Tafelwerk, 2. durchgesehene Auflage, Volk und Wissen Verlag GmbH, Berlin, 1996
- [Trueb 1998] I.F.Trueb, P.Rüetschi, Batterien und Akkumulatoren, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998
- [Vennemann 2005] H.Vennemann, Neue konzeptionelle Entwicklungen zur Elektrochemie und deren Umsetzung im Unterricht, Dissertation Oldenburg, 2005, S. 89
- [Zeitnitz] <http://lehrerfortbildung.physik.uni-wuppertal.de>  
(Stand 12.01.2012)