

Elektrolytische Polarisation mit dem Demogerät Elektrochemie

Versuchsziele

- Durchführung einer Elektrolyse.
- Polarisations- und Zersetzungsspannung kennenlernen.
- Elektrolyse mit verschiedenen Redoxpaaren untereinander vergleichen.
- Polarisierbare und unpolarisierbare Elektrolysezellen untersuchen.
- Überspannung praktisch begreifen.

Grundlagen

Bei der Elektrolyse werden mit Hilfe von elektrischem Strom Verbindungen aufgespalten oder auch Metalle aufgelöst bzw. abgeschieden. Steigert man von einem Wert von Null ausgehend die Spannung, um eine Elektrolyse durchzuführen, so wird man sehen, dass der dabei fließende Strom erst ab einer bestimmten Spannung beginnt, anzusteigen. Dieser Wert wird als Zersetzungss- bzw. Abscheidungsspannung bezeichnet und wird durch die jeweils vorliegenden Redoxpaare an Anode und Kathode bestimmt. Anode und Kathode bilden durch die Elektrolyse ein galvanisches Element und stellen eine Gleichspannungsquelle dar. Aus den jeweiligen Potenzialen der beiden Halbzellen lässt sich die Elektromotorische Kraft (EMK, ΔE) des galvanischen Elementes berechnen.

$$\Delta E = E_{\text{Anode}} - E_{\text{Kathode}}$$

Die EMK, die sich zwischen beiden Halbzellen ausbildet, wirkt der angelegten Spannung entgegen. Die Spannung, die dabei überwunden werden muss, entspricht der Polarisationsspannung.

Die so theoretisch berechnete Polarisationsspannung liegt aber meistens unter der tatsächlich benötigten Spannung für eine Elektrolyse. Dies ist wie in vielen chemischen Reaktion eine Art Aktivierungsenergie, welche überwunden werden muss. Diese Differenz zwischen der theoretisch berechneten und der praktisch benötigten Spannung wird als Überspannung bezeichnet.

Die Überspannung ist abhängig von der Hemmung der Reaktion an den Elektroden sowie vom Elektrolyten, seiner Konzentration, der Temperatur und der Stromdichte. Es gilt also:

Zersetzungsspannung =

Polarisationsspannung + Überspannung

Eine Besonderheit tritt auf, wenn sowohl an Kathode als auch an Anode die gleichen Redoxpaare vorliegen. In diesem Fall kann keine Polarisations- oder Zersetzungsspannung beobachtet werden, die Zelle ist unpolarisierbar. Bei so einer Elektrolyse muss lediglich der Ohm'sche Widerstand überwunden werden, welcher unabhängig vom fließenden Strom, der angelegten Spannung und der Frequenz ist. Zeichnet man eine Strom/Spannungskurve hierzu auf, so liegt eine Ursprungsgerade vor.

In diesem Versuch sollen Strom/Spannungskurven aufgezeichnet werden. Zum einen sollen die Polarisationsspannungen dreier Elektrodenmaterialien bei der Elektrolyse von Wasser verglichen werden. Zum anderen soll der Unterschied zwischen einer polarisierbaren und einer unpolarisierbaren Zelle bei der Elektrolyse einer Kupfersulfat-Lösung untersucht werden.



Gefährdungsbeurteilung

Bei der Arbeit mit Kupfersulfatlösung sollte darauf geachtet werden, dass zu keinem Kontakt mit Haut oder Augen kommt. Außerdem darf es unter keinem Umständen in den Abfluss gelangen, da es stark umweltgefährdend ist.

Die im Versuch verwendete Natronlauge ist stark verdünnt, ein Kontakt mit Haut und Augen sollte trotzdem vermieden werden.



Abb. 1: Versuchsaufbau

Kupfersulfatlösung, ca. 1 M (= 15 %), 500 ml	
 <p>Signalwort: Achtung</p>	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.</p> <p>H319 Verursacht schwere Augenreizung.</p> <p>H315 Verursacht Hautreizungen.</p> <p>H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.</p> <p>P302+P352 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.</p> <p>P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p>
Natronlauge, 0,1 mol/l, 500 ml	
 <p>Signalwort: Achtung</p>	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P234 Nur im Originalbehälter aufbewahren</p> <p>P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.</p>

Geräte und Chemikalien

1	Demonstrationsgerät Elektrochemie	664 4071
2	Zelltröge	aus 664 401
2	Kohle-Elektroden.....	aus 664 401
2	Kupfer-Elektroden	aus 664 401
2	Platinnetz-Elektroden	aus 664 401
2	Experimentierkabel, 25 cm.....	aus 664 401
2	Abgreifklemmen	aus 664 401
1	Natronlauge, 0,1 mol/l, 500 ml	673 8410
1	Kupfersulfatlösung, 1 M (= 15 %), 500 ml ...	672 9660

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Aufbau der Apparatur

- Die Apparatur wird wie in Abb. 1 zu sehen aufgebaut.
- Das Demogerät Elektrochemie in den CPS-Rahmen einsetzen.
- Nun muss das Demogerät mit Strom versorgt werden.
- Je zwei Halbzellenblöcke zu je einem Zelltroge zusammensetzen und festschrauben.
- Die Elektroden, beginnend mit den Platinnetzelektroden, in jeweils in die zweitäußerste Nut einsetzen. Dies entspricht einem Abstand von 7 cm.
- Die beiden Experimentierkabel in den Ausgang des Netztes (5) einstecken. (siehe Abb. 2)

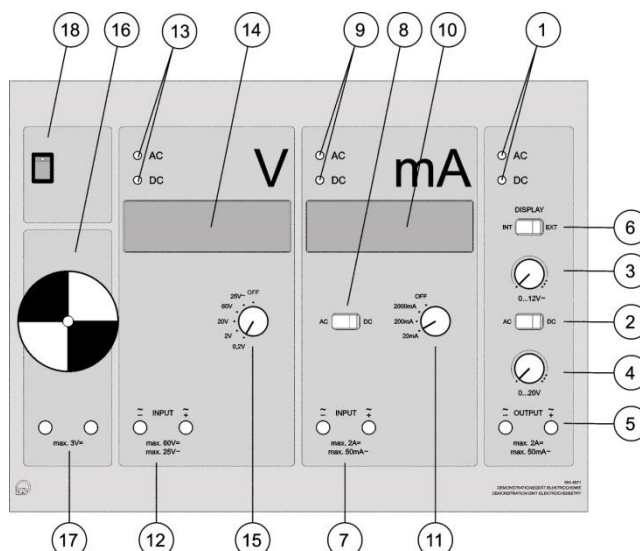


Abb. 2 Demonstrationsgerät der Elektrochemie

7. Mit den beiden Abgreifklemmen am anderen Ende der Experimentierkabel die Elektroden mit dem Demonstrationsgerät Elektrochemie verbinden.

8. Die Messanzeige des Netztes mit dem Umschalter (6) einschalten.

9. Die Umschalter (2) und (8) sowie der Drehregler (15) auf Gleichspannung (*direct current*, DC) einstellen.

Elektrolyse von Wasser (0,1 M Natronlauge)

- Den Zelltroge ca. 4 cm hoch mit 0,1 mol/l Natronlauge füllen.
- Vorsichtig etwa eine Gleichspannung von 0,2 V am Drehregler (4) einstellen. Den genauen Wert der eingestellten Spannung (U) sowie den dabei fließenden Strom (Anzeige (10)) notieren.
- Die Spannung (U) in etwa 0,2-V-Schritten weiter erhöhen und jedes Mal den genauen Wert für Spannung (U) und die Stromstärke (I) notieren.
- Die Spannung (U) so lange erhöhen, bis ein Endwert von 3 V erreicht ist.
- Mit den Kupfer- sowie Kohleelektroden genauso verfahren. Dabei nur die Elektroden austauschen.

Elektrolyse von Kupfersulfat-Lösung

- Bei der Elektrolyse der Kupfersulfat-Lösung wird genauso verfahren wie bei der Elektrolyse von Wasser.
- Dazu den Zelltroge ca. 4 cm hoch mit der 1 M Kupfersulfat-Lösung füllen.
- Der Versuch wird zuerst mit den Kupferelektroden durchgeführt. Diese werden dann durch die Kohleelektroden ersetzt.
- Auch hier die Werte für Spannung (U) und Stromstärke (I) notieren.

Beobachtung

Elektrolyse von Wasser (0,1 M Natronlauge)

Am Anfang des Versuches fließt bei allen Elektroden kaum bis zu gar kein Strom. Bei den Kohleelektroden beginnt schon bei geringer Spannungserhöhung der Stromfluss. In dem Moment, in dem der Stromfluss steigt, beginnt sich der Elektrolyt zu zersetzen. Dies ist an den aufsteigenden Gasbläschen zu erkennen. Bei den Kupfer- und Platinelektroden beginnt der Stromfluss erst ab höheren Spannungen, steigt aber dann ebenso linear an wie bei den Kohleelektroden.

Elektrolyse von Kupfersulfat-Lösung

Bei der Elektrolyse der Kupfersulfat-Lösung ist der Unterschied zwischen den beiden getesteten Elektrodenmaterialien noch deutlicher. Bei Verwendung der Kupferelektroden beginnt der Stromfluss schon bei sehr geringen Spannungen anzusteigen. Bei den Kohleelektroden wird schon eine höhere Spannung benötigt, um ein Zerersetzen des Elektrolyten zu erreichen.

Auswertung

Für die Auswertung des Versuches werden die Messwerte für die Stromstärke (*I*) gegen die der Spannung (*U*) aufgetragen. Zu der Spannung, ab der die Stromstärke deutlich linear ansteigt, ist die Polarisations- und Überspannung überwunden. Dies entspricht der Zersetzungsspannung.

Elektrolyse von Wasser (0,1 M Natronlauge)

In Tabelle 1 sind die Messwerte für die Elektrolyse von Wasser bzw. verdünnter Natronlauge für alle drei Elektrodenpaare aufgeführt. Mit Hilfe der Ergebnisse wurden Strom/Spannungskurven der Elektrodenpaaren erzeugt, in dem die Stromstärke gegen die angelegte Spannung aufgetragen wurde (siehe Abb. 3).

Am ausgeprägtesten ist die Polarisationspannung bei den Platinelektroden. Die Überwindung der Polarisations- und Überspannung hat hierbei den größten Wert. Erst bei einem Wert von über 2 V beginnt ein linear ansteigender Strom zu fließen und eine einsetzende Gasentwicklung ist zu beobachten. Die Kohleelektroden hingegen haben die schwächste Polarisation. Bereits bei geringen Spannung von unter einem Volt beginnt der Stromfluss an zu steigen.

Tab. 1 Ergebnisse für Spannung (*U*) und Stromstärke (*I*) für die Elektrolyse von Wasser.

Pt		Cu		C	
<i>U</i> (V)	<i>I</i> (mA)	<i>U</i> (V)	<i>I</i> (mA)	<i>U</i> (V)	<i>I</i> (mA)
0,34	0	0,22	0,2	0,18	0,6
0,4	0,1	0,44	0,5	0,42	1,5
0,59	0,1	0,64	0,8	0,59	2,6
0,8	0,1	0,85	1	0,85	4,9
1,01	0,2	1	1,9	1,01	6
1,22	0,2	1,19	2,1	1,26	7,8
1,46	0,2	1,4	2,8	1,43	9
1,64	0,3	1,63	4	1,6	10,7
1,8	0,4	1,84	5,8	1,8	13,6
2	0,4	2,03	8,3	2,05	16,8
2,22	1	2,29	9,2	2,25	19,7
2,49	1,9	2,39	12,5	2,4	21,1
2,68	2,8	2,62	19,1	2,61	23,5
2,81	3,2	2,85	26,4	2,8	26
3,03	4	3,02	31,8	3,02	32,4

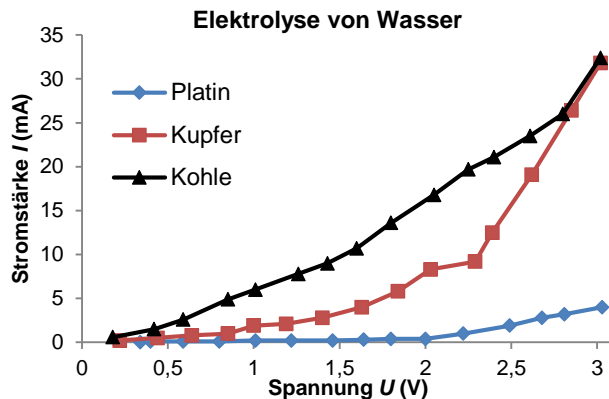


Abb. 3 Strom/Spannungskurven für die Elektrolyse von Wasser.

Elektrolyse von Kupfersulfat-Lösung

In Tabelle 2 finden sich die Ergebnisse für die Elektrolyse einer Kupfersulfat-Lösung zum einen mit Kohle- und zum anderen mit Kupferelektroden. Die Ergebnisse wurden in Strom/Spannungskurven umgewandelt (siehe Abb. 4).

Tab. 2 Ergebnisse für Spannung (*U*) und Stromstärke (*I*) für die Elektrolyse von Kupfersulfat-Lösung.

C		Cu	
<i>U</i> (V)	<i>I</i> (mA)	<i>U</i> (V)	<i>I</i> (mA)
0,28	0,8	0,22	15,8
0,43	1,4	0,42	34,4
0,62	1,64	0,67	58,2
0,84	3,08	0,80	73,5
1,05	5,21	1,04	94,0
1,23	7,53	1,27	116,2
1,41	12,3	1,46	134,6
1,66	20,1	1,61	150,2
1,83	30,3	1,81	169,6
2,05	44,5	2,02	189,2
2,25	58,5	2,29	215,0
2,40	68,7	2,39	225,0
2,62	86,4	2,61	247,0
2,80	99,2	2,86	270,0
3,06	121,6	3,01	284,0

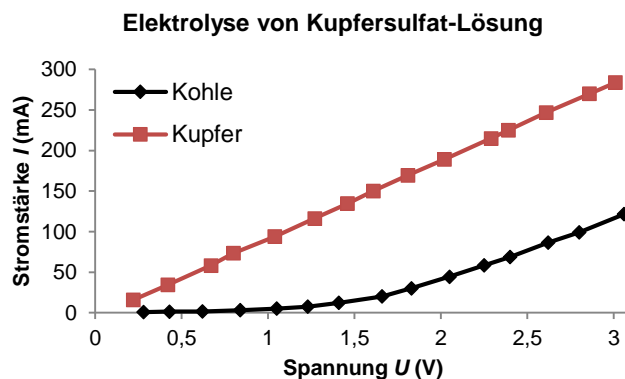


Abb. 4 Strom/Spannungskurven für die Elektrolyse von Kupfersulfat-Lösung.

In diesem Teilversuch wird der Unterschied der Polarisierung bei verschiedenen Elektrodenmaterialien bei gleichem Elektrolyten noch deutlicher. Bei den Kohleelektroden ist für die Elektrolyse von Kupfersulfat eine deutlich höhere Zersetzungsspannung nötig. Sie steigt stark linear ab einem Wert von etwa 1,5 V an. Bei der Elektrolyse mit Kupferelektroden ist keine Polarisierung zu sehen. Da sowohl an Anode, als auch an Kathode gleiche Redoxpaare vorliegen, handelt es sich in diesem Fall um eine unpolarisierbare Zelle. Diese muss lediglich den Ohm'schen Widerstand überwinden, so dass der Strom linear zur Spannung ansteigen kann.

Aufgrund der Unpolarisierbarkeit der Zelle erhält man eine Ursprungsgerade. Dies kann man sich bei der Verkupferung oder der Kupfer-Raffination zu Nutze machen, da nur geringe Spannungen benötigt werden. Dies hat wiederum zur Folge, dass unerwünschte Nebenreaktionen bei solchen Verfahren vermieden werden können.

Ergebnis

Die Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse hängt von mehreren Faktoren ab. Neben dem Elektrodenmaterial spielt auch der Elektrolyt eine entscheidende Rolle. Da auch Konzentration und Temperatur einen Einfluss haben, sind die hier gemessenen Werte eher als Tendenzen zu sehen. In Wasser ist die Zersetzungsspannung an Kohle mit unter 0,5 V am geringsten, Kupfer zeigt ca. 0,8 V und Platin ca. 2 V.

In Kupfersulfatlösung dagegen ist die Zersetzungsspannung für Kupferelektroden bei 0 V, während Kohle ca. 1,5 V benötigt.

Reinigung und Entsorgung

Die Kupfersulfat-Lösung muss im Abfall für anorganische Salzlösungen mit Schwermetallen gesammelt und darf nicht einfach entsorgt werden. Die Natronlauge kann mit reichlich Wasser im Abfluss entsorgt werden.