



Joachim Dohmann

Experimentelle Einführung in die Elektrochemie

Grundlagen · Konzepte · Theorie

Experimentelle Einführung in die Elektrochemie

Joachim Dohmann

Experimentelle Einführung in die Elektrochemie

Grundlagen – Konzepte – Theorie

Joachim Dohmann
Fachbereich Umweltingenieurwesen
Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe
Lemgo, Deutschland

ISBN 978-3-662-59762-0 ISBN 978-3-662-59763-7 (eBook)
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-59763-7>

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© Springer-Verlag GmbH Deutschland, ein Teil von Springer Nature 2020

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von allgemein beschreibenden Bezeichnungen, Marken, Unternehmensnamen etc. in diesem Werk bedeutet nicht, dass diese frei durch jedermann benutzt werden dürfen. Die Berechtigung zur Benutzung unterliegt, auch ohne gesonderten Hinweis hierzu, den Regeln des Markenrechts. Die Rechte des jeweiligen Zeicheninhabers sind zu beachten.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag, noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Planung/Lektorat: Michael Kottusch

Springer Vieweg ist ein Imprint der eingetragenen Gesellschaft Springer-Verlag GmbH, DE und ist ein Teil von Springer Nature.

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Heidelberger Platz 3, 14197 Berlin, Germany

Vorwort

Wie funktioniert eine Batterie? Wieviel „Strom“ kann eine Batterie speichern und wie wird das gemessen? Warum wird eine Batterie beim Entladen heiß? Wie viel Energie benötigt man für die Galvanik oder eine Elektrolyse? Wie gewinnt man Wasserstoff?

Seit den ersten elektrochemischen Errungenschaften vor fast 200 Jahren durch Michael Faraday hat die Elektrochemie keineswegs ihre Aktualität eingebüßt. Sie liefert Grundlagen zum allgemeinen Verständnis der Chemie, sie ist Basis für zahlreiche Untersuchungsmethoden und chemische Herstellungsverfahren.

Die Elektrochemie wird eine sehr hohe Bedeutung bei der Gestaltung zukünftiger Energieversorgungssysteme erlangen. Zu nennen ist die Batterietechnik für die Elektromobilität und für die Speicherung von Strom aus der Photovoltaik. Unumgänglich ist die Elektrochemie zukünftig auch bei der Herstellung synthetischer Kraftstoffe. Deren Herstellverfahren beginnen mit der regenerativen Gewinnung elektrischen Stroms, der zur Gewinnung von Wasserstoff als Rohstoff für die Kraftstoffe dient. Die Elektrochemie berührt damit unmittelbar einige der wichtigsten Zukunftsfragen.

Die Elektrochemie ist keine eigenständige Wissenschaft. Sie ist mit der anorganischen Chemie und der physikalischen Chemie, der Verfahrenstechnik, mit der Thermodynamik sowie mit einigen Gebieten der Physik intensiv verwoben. Zum Verständnis elektrochemischer Systeme sind ferner auch elementare Kenntnisse in der Elektrotechnik bzw. der Elektronik hilfreich. Insbesondere die zukünftigen Anwendungen schaffen einen Bezug zu den Ingenieurwissenschaften.

Diese Vernetzung mit angrenzenden Wissenschaften macht es den Lernenden nicht gerade einfacher. Das vorliegende Lehrbuch wagt daher den Versuch, Studierenden den ersten Zugang zu elektrochemischen Fragestellungen zu ermöglichen, und zwar ohne bereits über Kenntnisse in den genannten, angrenzenden Wissenschaftsdisziplinen verfügen zu müssen. Es wendet sich insbesondere an Studienanfänger in den Ingenieurwissenschaften. Vorkenntnisse in Chemie oder Thermodynamik werden ausdrücklich nicht vorausgesetzt.

Das Thema wird schrittweise erschlossen: Was sind Atome? Was sind chemische Reaktionen? Welche Eigenschaften haben Elektronen und Ionen? Wie entstehen freie Ladungsträger? Und was löst die Bewegung von Ladungsträgern aus? Neben einem

Einblick in elektrochemische Untersuchungsmethoden werden in einem eigenen Kapitel Elektrochemische Verfahren vorgestellt. Das Buch schließt mit einem Kapitel über Spannungsquellen, zu denen z. B. Batterien und Akkumulatoren zählen.

Der Stoff ist dabei so angeordnet, dass zum Verständnis erforderliche Grundlagen in den vorangegangenen Abschnitten angeboten werden. Nach einer Erklärung der theoretischen Hintergründe wird der Aufbau eines Experimentes detailliert beschrieben. Die Experimente sind, von einigen wenigen Ausnahmen abgesehen, zum Nachbau geeignet. Bei der Darstellung und Interpretation der Versuche werden Hinweise zur Relevanz gegeben, z. B. in Hinblick auf die technische oder wirtschaftliche Bedeutung.

Dem Titel des Buches entsprechend dient das Buch dazu, einen ersten Zugang zur Elektrochemie zu finden. Dabei wird eine Tiefe angestrebt, die es Studierenden in den ersten Semestern erlaubt, die jeweiligen Vorgänge zu verstehen. Bei der Festlegung der inhaltlichen Reihenfolge wurde berücksichtigt, dass der Stoff verständlich bleibt und das Lernen entlang einer systematischen Reihenfolge leichter fällt. Die einzelnen Gebiete werden anhand von Übungsaufgaben und deren Lösungen vertieft.

Bei der Auswahl von Chemikalien und Geräten für die Experimente wurde darauf geachtet, dass der Aufwand begrenzt, die Versuche praktikabel und die Versuchsdurchführung für Lernende interessant bleiben. Die vorgestellten Experimente wurden ausnahmslos im eigenen Labor getestet. Lehrende – und unter fachlich qualifizierter Aufsicht auch Lernende – an Gymnasien, Hochschulen und Universitäten sollen durch das Lehrbuch ermutigt werden, einzelne Experimente nachzustellen. Vielleicht enthält das Buch auch Anregungen für eigene Experimente.

Dank gilt der Technischen Hochschule Ostwestfalen-Lippe, insbesondere für die Bereitstellung von Labor, Geräten, Materialien, personelle Unterstützung und für die gewährten Freiräume. Besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Labors „Thermodynamik und Energietechnik“, die unermüdlich am Gelingen der Experimente mitgewirkt haben.

Lemgo
15.07.2019

Joachim Dohmann

Haftungsausschluss

Durch den Umgang mit chemischen Stoffen, Verfahren, Geräten usw. entstehen in gewissem Umfang Gefahren für Menschen, für die Ausstattung oder auch die Umwelt. Beispielsweise entstehen bei einigen Elektrolysen Wasserstoff, der prinzipiell brennbar ist oder auch Chlorgas, das unbestreitbar giftig ist. Der Autor hält es aber für wichtig, sich in der Lehre mit diesen Gefahren kritisch auseinander zu setzen. Es ist immer sinnvoll, die eingesetzten Substanzmengen möglichst gering zu halten. Es gilt der Grundsatz, Gefährdendes von Gefährdetem wirkungsvoll zu trennen. Wo dies nicht möglich ist, sollte auf die Durchführung von Experimenten verzichtet werden.

Haftungsansprüche jeglicher Art gegenüber dem Autor oder dem Verlag können weder aus den Beschreibungen noch aus fehlenden Beschreibungen in diesem Lehrbuch abgeleitet werden. Autor und Verlag übernehmen keine Haftung für Personenoder Sachschäden, die bei der Nachahmung von Versuchen entstehen können.

Inhaltsverzeichnis

1	Atome und Bindungen	1
1.1	Atomkern	1
1.2	Atomhülle	4
1.2.1	Atomhülle des Wasserstoffs	4
1.2.2	Elektronenschalen	7
1.2.3	Atomhülle des Natriums	8
1.2.4	Atomradien	11
1.2.5	Ionisation	14
1.3	Bindungen	17
1.3.1	Kovalente Bindung	17
1.3.2	Ionenbindung	20
1.4	Versuche	25
1.4.1	Wasserstoffspektrum	25
1.4.2	Flammenfärbung	28
1.4.3	Versuche zu chemischen Bindungen	31
1.5	Übungsaufgaben	38
	Literatur	42
2	Stöchiometrie	43
2.1	Masse und Stoffmenge	43
2.2	Reaktionen	47
2.3	Übungsaufgaben	61
	Literatur	65
3	Grundbegriffe der Elektronik	67
3.1	Einheitensystem	67
3.2	Physikalische Größen	68
3.3	Messung elektronischer Größen	77
	Literatur	78

4	Generierung von Ladungsträgern	79
4.1	Photoeffekt	80
4.1.1	Theorie des äußeren Photoeffekts	80
4.1.2	Versuchsaufbau Vakuum-Photozelle	82
4.1.3	Ergebnisse Photoeffekt	84
4.2	Ladungsträger in Halbleitern	86
4.2.1	Leitungsverhalten von Halbleitern	86
4.2.2	Experiment NTC-Widerstand	92
4.3	Elektrische Leitfähigkeit von Graphit	94
4.3.1	Graphit	94
4.3.2	Versuchsaufbau Graphituntersuchung	96
4.3.3	Ergebnisse Graphitresistivität	98
4.4	Lichtbogen-Plasma	101
4.4.1	Physikalische Grundlagen des Lichtbogens	101
4.4.2	Versuchsaufbau DC-Lichtbogenplasma	107
4.4.3	Versuchsergebnis	108
4.4.4	Eyde-Birkeland-Verfahren	110
4.4.5	Versuch zum Eyde-Birkeland-Verfahren	112
4.4.6	Versuch zum Elektrodenschweißen	115
4.5	Flamm-Ionisations-Detektor	117
4.5.1	Flammenionisation	117
4.5.2	Ionisationsdetektor	119
4.5.3	Verweilzeitverhalten	120
4.5.4	Versuchsdurchführung	122
4.6	Übungsaufgaben	125
	Literatur	129
5	Ladungstransport	131
5.1	Ionenbeweglichkeit	132
5.1.1	Theorie zur Ionenbeweglichkeit	132
5.1.2	Versuchsanleitung Ionenbeweglichkeit	134
5.1.3	Versuchsauswertung Ionenbeweglichkeit	136
5.2	Leitfähigkeit	141
5.2.1	Theorie zur Leitfähigkeitsmessung	141
5.2.2	Versuchsanleitung Leitfähigkeitsmessung	144
5.2.3	Versuchsauswertung Leitfähigkeit	146
5.3	Ionenbewegung im Magnetfeld	148
5.3.1	Magnetfelder	148
5.3.2	Fadenstrahlrohr	149
5.3.3	Versuchsaufgabe Fadenstrahlrohr	152
5.3.4	Versuche Fadenstrahlrohr	153
5.3.5	Magnetohydrodynamik-Kreisel	154

5.4	Papierelektrophorese	158
5.4.1	Theorie der Papierelektrophorese	158
5.4.2	Aufbau der Papierelektrophorese	159
5.4.3	Versuchsauswertung Papierelektrophorese	161
5.5	Gelelektrophorese	163
5.5.1	Theorie der Gelelektrophorese	163
5.5.2	Aufbau der Gelelektrophorese	169
5.5.3	Versuchsauswertung Gelelektrophorese	171
5.6	Salzschmelze	171
5.6.1	Theorie der Salzschmelze	171
5.6.2	Versuchsaufbau Salzschmelze	177
5.6.3	Versuchsauswertung Salzschmelze	178
5.7	Ionenaustauscher	180
5.7.1	Theorie der Ionenaustauscher	180
5.7.2	Versuchsaufbau Ionenaustauscher	185
5.7.3	Versuchsauswertung Ionenaustauscher	186
5.8	Ladungstransport in Metallen	189
5.8.1	Drude-Lorentz-Modell	189
5.8.2	Versuchsaufbau Ladungstransport in Metallen	194
5.9	Elektrodenkessel	196
5.9.1	Theorie des Elektrokessels	196
5.9.2	Versuchsaufbau Elektrokessel	200
5.9.3	Auswertung Elektrokessel	202
5.10	Übungsaufgaben	204
	Literatur	220
6	Elektrolyse	223
6.1	Lokal-Elemente	224
6.1.1	Oxidation und Reduktion	224
6.1.2	Fällungsreaktionen	225
6.1.3	Räumlich getrenntes „Lokalelement“	227
6.1.4	Versuchsaufbau Lokalelement	228
6.1.5	Versuchsergebnisse Lokalelement	228
6.2	Evans-Element	230
6.2.1	Sauerstoff-Korrosion	230
6.2.2	Versuchsaufbau Evans-Element	233
6.2.3	Ergebnisse zum Evans-Element	234
6.3	Spannungsreihe	235
6.3.1	Galvanische Kette	235
6.3.2	Versuchsaufbau Spannungsreihe	237
6.3.3	Auswertung Versuch Spannungsreihe	237

6.4	Elektrodenverhalten	240
6.4.1	Grundlagen.	240
6.4.2	Untersuchungsmethoden	244
6.4.3	Versuchsaufbau potentiostatische Elektrolyse	247
6.4.4	Ergebnisse zur potentiostatischen Elektrolyse.	249
6.5	Übungsaufgaben.	252
	Literatur.	256
7	Elektrochemische Untersuchungsmethoden.	259
7.1	Konduktometrie	260
7.1.1	Theorie zur Konduktometrie	260
7.1.2	Versuchsanleitung Konduktometrie	265
7.1.3	Versuchsauswertung Konduktometrie	267
7.2	Konduktometrische Überwachung der Kinetik einer Reaktion	268
7.2.1	Alkalische Esterverseifung	268
7.2.2	Versuchsaufbau Esterverseifung	273
7.2.3	Versuchsauswertung.	274
7.3	Coulombmetrie	276
7.3.1	Theorie der Coulombmetrie.	276
7.3.2	Versuchsanleitung Coulombmetrie	279
7.3.3	Versuchsauswertung Coulombmetrie.	281
7.4	Photometrie	282
7.4.1	Theorie der Photometrie.	282
7.4.2	Versuchsanleitung Photometrie	286
7.4.3	Versuchsauswertung Photometrie	287
7.5	Konzentrationszelle	288
7.5.1	Theorie der Konzentrationszellen	288
7.5.2	Versuchsanleitung Konzentrationszelle	292
7.5.3	Versuchsauswertung Konzentrationszelle	295
7.6	Potentiometrische Titration	297
7.6.1	Theorie der potentiometrischen Titration.	297
7.6.2	Versuchsanleitung Potentiometrische Titration	301
7.6.3	Versuchsauswertung Potentiometrische Titration	303
7.7	Sauerstoff-Sensor.	305
7.7.1	Theorie Sauerstoff-Sensor	305
7.7.2	Versuchsanleitung Sauerstoff-Sensor.	308
7.7.3	Versuchsdurchführung Sauerstoffmessung	309
7.8	Gassensor.	312
7.8.1	Theorie SnO ₂ -Gassensor	312
7.8.2	Versuchsanleitung Gassensor.	317
7.8.3	Versuchsauswertung Gassensor.	320
7.9	Übungsaufgaben.	323
	Literatur.	336

8	Elektrochemische Verfahren	339
8.1	Elektorraffination	340
8.1.1	Theorie der Elektorraffination	340
8.1.2	Versuchsaufbau Elektorraffination	344
8.1.3	Versuchsauswertung Elektorraffination	345
8.2	Platinenätzung	347
8.2.1	Theorie der Platinenätzung	347
8.2.2	Versuch Platinenätzung	352
8.3	Schmelzflusselektrolyse	355
8.3.1	Theorie Schmelzflusselektrolyse	355
8.3.2	Versuch Schmelzflusselektrolyse	356
8.4	Wasser-Elektrolyse	358
8.4.1	Theorie der Wasserelektrolyse	358
8.4.2	Versuchsanleitung Wasser-Elektrolyse	362
8.4.3	Versuchsauswertung Wasser-Elektrolyse	364
8.5	Galvanisierung	366
8.5.1	Theorie der Galvanisierung	366
8.5.2	Versuchsanleitung Nickel-Galvanik	370
8.6	Chlor-Alkali-Elektrolyse	374
8.6.1	Theorie der Chlor-Alkali-Elektrolyse	374
8.6.2	Versuchsanleitung Chloralkali-Elektrolyse	378
8.7	Übungsaufgaben	382
	Literatur	393
9	Elektrochemische Spannungsquellen	397
9.1	Daniell-Element	398
9.1.1	Theorie des Daniell-Elements	398
9.1.2	Versuchsanleitung Daniell-Element	403
9.1.3	Versuchsauswertung Daniell-Element	405
9.2	Alkali-Mangan-Batterie	409
9.2.1	Funktionsprinzip	409
9.2.2	Versuchsanleitung Alkali-Mangan-Batterie	411
9.2.3	Auswertung zur Alkali-Mangan-Batterie	413
9.3	Bleiakkumulator	418
9.3.1	Theorie des Bleiakkumulators	418
9.3.2	Versuchsanleitung Bleiakkumulator	425
9.3.3	Versuchsauswertung Bleiakkumulator	426
9.4	Nickel-Zink-Batterie	430
9.4.1	Grundlagen der Nickel-Zink-Batterie	430
9.4.2	Versuche mit der Nickel-Zink-Batterie	434
9.4.3	Ergebnisse Nickel-Zink-Batterie	434

9.5	Nickel-Eisen-Batterie.	436
9.5.1	Theorie der Nickel-Eisen-Batterie.	436
9.5.2	Versuchsanleitung Nickel-Eisen-Batterie	438
9.6	Zink-Kohle/Luft-Batterie.	443
9.6.1	Theorie der Zink-Kohle/Luft-Batterie	443
9.6.2	Versuchsanleitung Zink-Kohle/Luft-Batterie.	446
9.6.3	Versuchsergebnisse Zink-Kohle/Luft-Batterie.	446
9.7	Lithium-Ionen-Akkumulator	450
9.7.1	Funktionsprinzip	450
9.7.2	Kalorimetrie	452
9.7.3	Messung des Innenwiderstands	454
9.7.4	Auswertung	455
9.8	Redox-Flow-Batterie	458
9.8.1	Theorie der Redox-Flow-Batterie	458
9.8.2	Versuchsanleitung Redox-Flow-Batterie	463
9.8.3	Versuchsergebnisse Redox-Flow-Batterie	466
9.9	Einfache Wasserstoff-Brennstoffzelle	469
9.9.1	Theorie der H_2 - O_2 -Brennstoffzelle.	469
9.9.2	Versuch mit der H_2 -Brennstoffzelle	475
9.10	Übungsaufgaben.	477
	Literatur.	494
10	Mathematische Hilfen.	497
10.1	Berechnung des Shunts	497
10.2	Lineare Interpolation	499
10.3	Anwendung der Nernst-Gleichung	501
10.4	Lösen einiger Differentialgleichungen.	503
10.5	Semi-Infinites Fluid	507
10.5.1	Zweites Ficksches Gesetz	507
10.5.2	Diffusionsproblem	509
10.6	Berechnung der Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser	512
10.7	Logarithmen.	513
10.8	Linearisierungen	514
	Literatur.	515
11	Stoffdaten und Nachweisreaktionen	517
11.1	Stoffdaten.	517
11.2	Nachweisreaktionen.	532
	Literatur.	535
	Stichwortverzeichnis.	537

Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Alternative Einheit	Größenbez.	Einheitenbez.
A	m^2		Fläche	
E	V/m	$\text{Nm}/(\text{Cm}), \text{J}/(\text{Cm})$	Elektrisches Feld	
E	V		Zellpotential	Volt
F	N	kg m/s^2	Kraft	Newton
G	S	$\Omega^{-1}, \text{A/V}$	Elektr. Leitwert	Siemens
L	m		Länge	
R	Ω	V/A	Widerstand	Ohm
I	A	C/s	Strom	Ampere
M	kg/mol	g/mol	Molmasse	
N	–		Anzahl	
P	W	$\text{J/s}, \text{VA}$	Leistung	Watt
Q	C	As	Ladung	Coulomb
T	K		Temperatur	Kelvin
U	V	$\text{J/C}, \text{Nm/C}$	Spannung	Volt
V	m^3		Volumen	
V	L		Volumen	Liter
W	J	$\text{Nm}, \text{VAs}, \text{Ws}$	Arbeit	Joule
c	mol/m^3	$\text{mol/L}, \text{M}$	Konzentration (Molarität)	
e^-	C		Elementarladung	Coulomb
j	A/m^2		Stromdichte	
t	s		Zeit	Sekunde
u	$\text{m}^2/(\text{Vs})$	–	Ionenbeweglichkeit	
v	m/s		Geschwindigkeit	
z	–	–	Ladungszahl	
β	–		Stromausbeute	

Zeichen	Einheit	Alternative Einheit	Größenbez.	Einheitenbez.
ε	–		Reaktionskoordinate	
η	kg/(s m)		Dyn. Viskosität	
ϑ	°C		Temperatur	
k	S/m	A/(Vm)	Elektr. Leitfähigkeit	
λ	Sm ² /mol		Ionengrenzleitfähigk.	
ξ	–		Massenanteil	
ϱ	Ω m		Resistivität	
ϱ	kg/m ³		Dichte	
ϕ	V		Potential	Volt
ψ	–		Stoffmengenanteil	
Λ_m	Sm ² /mol	–	Molare Leitfähigkeit	
Λ_m°	Sm ² /mol	–	Molare Grenzleitf.	
$\equiv$			Definition	
M	mol/L		Konzentration	

Inhaltsverzeichnis

1.1	Atomkern	1
1.2	Atomhülle	4
1.2.1	Atomhülle des Wasserstoffs	4
1.2.2	Elektronenschalen	7
1.2.3	Atomhülle des Natriums	8
1.2.4	Atomradien	11
1.2.5	Ionisation	14
1.3	Bindungen	17
1.3.1	Kovalente Bindung	17
1.3.2	Ionenbindung	20
1.4	Versuche	25
1.4.1	Wasserstoffspektrum	25
1.4.2	Flammenfärbung	28
1.4.3	Versuche zu chemischen Bindungen	31
1.5	Übungsaufgaben	38
	Literatur	42

1.1 Atomkern

Die Aufklärung der Struktur der Materie ist eine der großen Fragen der Wissenschaft, an der seit 150 Jahren – bis heute – gearbeitet wird. Die Materie ist prinzipiell aus Atomen aufgebaut, die ihrerseits aus einem Atomkern und einer Hülle bestehen. Der Atomkern wiederum ist aus Nukleonen zusammengesetzt. Kern und Hülle gemeinsam bestimmen die chemischen Eigenschaften der Materie.

Die Atomkerne bestehen aus Protonen und Neutronen. Protonen sind elektrisch positiv geladen. Der Betrag der Ladung entspricht der sog. Elementarladung, die den Zahlenwert

$$e^+ = 1,602\,176 \cdot 10^{-19} [\text{C}] \text{ (Protonenladung)}$$

besitzt. Bei der Untersuchung atomarer Eigenschaften stellte sich heraus, dass es sich hierbei um die kleinstmögliche Ladung handelt, eine nicht aufteilbare Ladung. Neutronen hingegen sind elektrisch neutral. Lange wurden diese beiden Nukleonen für die kleinsten Kernbausteine gehalten. Sie besitzen allerdings eine Substruktur aus kleineren Bausteinen, die im Interesse der Kernphysik stehen. Im Sinne der Chemie besitzen diese Substrukturen keine weitere Bedeutung.

Die Anzahl der in einem Atomkern befindlichen Protonen Z wird als Ordnungszahl bezeichnet. Diese Ordnungszahl bestimmt, um welches chemisches Element es sich handelt. Der Zahlenraum $Z \leq 92$ kennzeichnet die natürlichen Elemente. Der Zahlenraum $93 < Z < 118$ kennzeichnet ausnahmslos künstlich erzeugte Elemente, die auch als Transuran-Elemente bezeichnet werden.

Wasserstoff ($Z=1$) besitzt kein Neutron. Die nachfolgenden Elemente verfügen über ebenso viele Neutronen wie Protonen, d. h. $N/Z = 1$. Der Kern des Elementes Kohlenstoff C besitzt 6 Protonen und 6 Neutronen. Die Zahl A

$$A = Z + N$$

wird als Massenzahl eines Elements bezeichnet, da hierdurch die Masse eines Atomkerns bestimmt ist. Genau 12 g des Elements Kohlenstoff repräsentiert die Stoffmenge $n=1$ mol. Die Molmasse des Elements Kohlenstoff beträgt $M = 12$ g/mol. 1 mol Nukleonen entspricht etwa der Masse 1 g.

Abb. 1.1 gibt das Verhältnis N/Z in Abhängigkeit von der Massenzahl A aller existierender stabiler Atomkerne wieder. Die durchgezogene Linie repräsentiert Kerne mit einer maximalen Stabilität gegen radioaktiven Zerfall. Diese entspricht der Gleichung

$$\frac{N}{Z} = a_0 + a_1 \cdot A^{2/3} \quad \text{mit } a_0 = 0,9826; a_1 = 0,0154; \quad (1.1)$$

Wenn Atomkerne von diesem Verhältnis zu stark abweichen, handelt es sich stets um radioaktive Kerne. Gl. 1.1 gibt aber vor allem darüber Auskunft, dass die Anzahl der Neutronen in einem Kern nicht frei variabel ist, sondern Neutronen- und Protonenzahl miteinander korreliert sind.

Die Masse der Protonen und die Masse der Neutronen wurde mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt. Die Werte lauten

$$\begin{aligned} m_p &= 1,672\,624\,777 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ m_n &= 1,674\,972\,351 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ m_e &= 9,109\,382\,91 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Die Masse eines Kerns lässt sich nur ungefähr aus der Masse seiner Bausteine abschätzen. Dies liegt daran, dass bei der Bildung eines Atomkerns aus Einzelbausteinen theoretisch

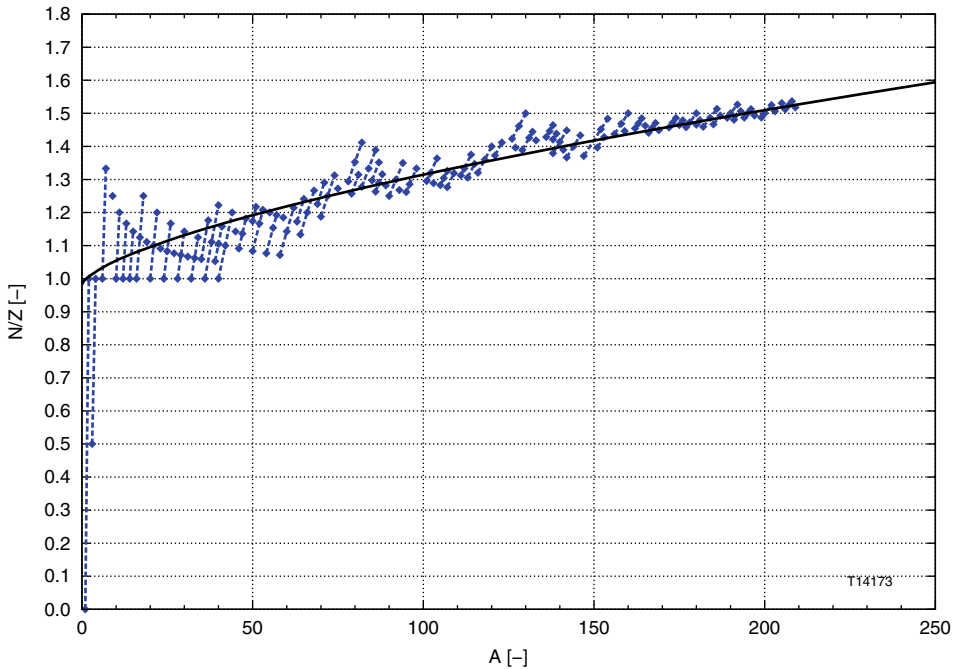


Abb. 1.1 Verhältnis des Neutronen/Protonenverhältnisses stabiler Elemente. (Daten berechnet nach: [May79])

sehr viel Energie freigesetzt wird. Diese wurde bei der Entstehung abgestrahlt mit dem Effekt, dass der entstehende Kern etwas zu wenig Masse trägt. Dieses Phänomen wird in der kernphysikalischen Literatur als Massendefekt bezeichnet. Die Abweichung führt zu einem Minderbefund in der Größenordnung unterhalb von 1 %.

Interessant ist die physische Ausdehnung von Atomkernen. Etwa 1910 beschloss der Physiker Rutherford¹ eine hauchdünne Goldfolie mit geladenen subatomaren α -Teilchen. Diese Teilchen konnten die Goldatome nahezu ungehindert durchdringen. Rutherford deutete dies zutreffend so, dass die Atome in ihrem Inneren im Wesentlichen leer sind. Aus der statistischen Auswertung der Ablenkung konnte er den Durchmesser des Atomkerns bestimmen.

Der Radius eines Atomkerns lässt sich (vgl. [May79]) abschätzen über

$$R_{\text{Atom}} = 1,128 \cdot 10^{-15} \cdot A^{1/3} \text{ [m]} \quad (1.3)$$

Als Beispiel soll der Kernradius eines Natriumatoms bestimmt werden. Natrium ist das Element mit der Ordnungszahl $Z = 11$ und der Massenzahl $A = 23$. Der Kernradius beträgt nach Gl. 1.3 rund $3,2 \cdot 10^{-15}$ m. Kerne sind offenbar unvorstellbar klein.

¹Ernest Rutherford, neuseeländischer Physiker, 1871–1937. Nobelpreis für Chemie 1908.

1.2 Atomhülle

Atome besitzen eine Atomhülle, die eine Anzahl Elektronen trägt. Jedes Elektron verfügt über eine sehr geringe Masse, die nur etwa einem Bruchteil von etwa $1/2000$ der Masse eines Nukleons entspricht. Es besitzt eine negative Ladung, deren Betrag exakt der Elementarladung entspricht. Wenn die Anzahl der Elektronen mit der Anzahl der Protonen übereinstimmt ist das Atom elektrisch neutral. d. h. ungeladen. Sehr häufig kommt es vor, dass ein oder mehrere Elektronen fehlen oder überschüssig sind. In diesem Fall wird ein Atom oder eine Atomgruppe als Ion bezeichnet. Positiv geladene Ionen werden als Kationen bezeichnet. In ihnen dominieren die positiven Kernladungen. In der Elektronenhülle fehlen dem entsprechend Elektronen. Negativ geladene Ionen besitzen überzählige Elektronen. Diese Ionen werden als Anionen bezeichnet.

Die Atomhülle ist nicht kompakt. In einer frühen Vorstellung der Forscher umkreisen negative Elektronen den positiven Atomkern wie Planeten ihre Sonne umkreisen, sich also in einer Art Umlaufbahn befinden. Diese Vorstellung ist seit mehr als 100 Jahren überholt. Eine Gemeinsamkeit dieses Planetenmodells mit dem Aufbau eines Atoms besteht aber darin, dass sich zwischen den Elektronen eine Art Leere befindet und dass die Elektronen gegenüber dem Atomkern sehr geringe Abmessungen und eine geringe Masse besitzen.

Eine bessere Vorstellung wird erhalten, wenn weitere Eigenschaften der Elektronen hinzugenommen werden. Elektronen sind quantenmechanische Objekte. Sie besitzen keine messbare räumliche Ausdehnung. Es ist weder praktisch noch theoretisch möglich, ihre Position zu bestimmen und gleichzeitig ihre Geschwindigkeit. Sie besitzen das Merkmal der Unschärfe, die in der Quantenphysik durch die Heisenbergsche Unschärferelation beschrieben wird². Eine mögliche Bahnkurve geht damit über in eine Art Wolke, deren Dichte die Aufenthaltswahrscheinlichkeit angibt. Diese Wolken sind räumlich strukturiert und werden als Orbitale bezeichnet.

Die Strukturierung einer Atomhülle soll zunächst am Wasserstoffatom erläutert werden. Dieses Atom besitzt im ungebundenen Zustands eine Hülle, die nur einzelnes Elektron enthält. Dank der Arbeiten der Quantenphysiker liegen detaillierte Vorstellungen zum Aufbau dieses Atoms vor.

1.2.1 Atomhülle des Wasserstoffs

Ein vergleichsweise einfaches Atom ist das Wasserstoffatom. Es besteht aus einem Kern, der nur aus einem einzelnen Neutron besteht. Passend dazu besteht die Elektronenhülle aus einem einzelnen Elektron. Dieses kann nicht beliebige Energiezustände einnehmen, sondern nur bestimmte Energieniveaus. Durch Zufuhr von Energie kann ein Elektron auf ein höheres Niveau gehoben werden. Dabei werden nur exakt definierte Energiemengen aufgenommen. Durch Abgabe von Energie können geringere Niveaus wieder erreicht werden.

²Werner Heisenberg, deutscher Physiker, 1901–1976. Nobelpreis für Physik 1932.

Dem Grundzustand des Wasserstoffs wird eine potentielle Energie $E = 0$ zugeordnet. Die einzelnen möglichen Niveaus im Wasserstoffatom sind durch die Gl. 1.4 gegeben

$$E(n) = hcR_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) [\text{J}] \quad (n \geq 1) \quad (1.4)$$

Darin ist n eine ganze Zahl, die den jeweiligen Quantenzustand kennzeichnet. Die enthaltenen Konstanten³ sind die Planck-Konstante h [Js], die Lichtgeschwindigkeit c [m/s], sowie die Rydbergkonstante⁴ des Wasserstoffs R_H [m^{-1}].

Die Angabe der Energie in der Einheit [J] ist wegen der Kleinheit der Zahlen sehr unpraktisch. Gerne wird diese Energie als Vielfaches des sog. Elektronenvolts [eV] angegeben. Es handelt sich dabei um jene Energie, die ein Elektron (Ladung e^-) aufnimmt, wenn es in einem elektrischen Feld die Potentialdifferenz von 1 V durchschreitet. Es gilt der Umrechnungsfaktor

$$1 \text{ eV} \approx 1,602\,177 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Für $n = \infty$ wird die Ionisationsenergie erhalten, die 13,6 eV beträgt. Wird einem Wasserstoffatom im Grundzustand die Ionisationsenergie zugeführt, so verlässt das Elektron den Einflussbereich des Kerns. Die ersten 6 Energieniveaus sowie das höchste sind in Abb. 1.2 maßstäblich dargestellt. Die potentiellen Energien sind in Tab. 1.1 gelistet.

Bei der Anregung nimmt das Elektron eine Arbeit W_{12} auf, die von der Quantenzahl des Anfangszustandes n_1 und der Quantenzahl des Endzustands n_2 abhängig ist. Dies wird durch die sog. Rydberg-Ritz-Gleichung beschrieben (vgl. [Mes02, S.624] bzw. [Wed87, S.121]):

$$\begin{aligned} W_{12} &= E(n_2) - E(n_1) \\ &= hcR_H \cdot \left(\left(1 - \frac{1}{n_2^2} \right) - \left(1 - \frac{1}{n_1^2} \right) \right) \\ &= hcR_H \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \end{aligned} \quad (1.5)$$

Sofern eine Arbeit zugeführt wird, dessen Betrag größer als die Differenz zwischen der aktuellen potentiellen Energie und der potentiellen Energie, die der Ionisationsenergie entspricht, verlässt das Elektron den Einflussbereich des Kerns und trägt kinetische Energie fort. Die Anregungsvorgänge sind mit einfachen Mitteln nicht direkt beobachtbar.

Ein einzelnes Elektron kann von einem höheren Quantenzustand in einen niederen Quantenzustand gelangen. Die Differenz der potentiellen Energien wird dabei in Form eines Photons aus dem System ausgetragen. Im Gegensatz zur Anregung kann dieser Vorgang als optische Erscheinung leichter beobachtet werden. Die dabei ausgetauschten Energien

³Eine Zusammenstellung von Naturkonstanten ist in Tab. 11.1, S. 607 gegeben.

⁴Rydbergkonstante des Wasserstoffs $R_H = 1,097776 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ (vgl. [Tip15, S.1212]).

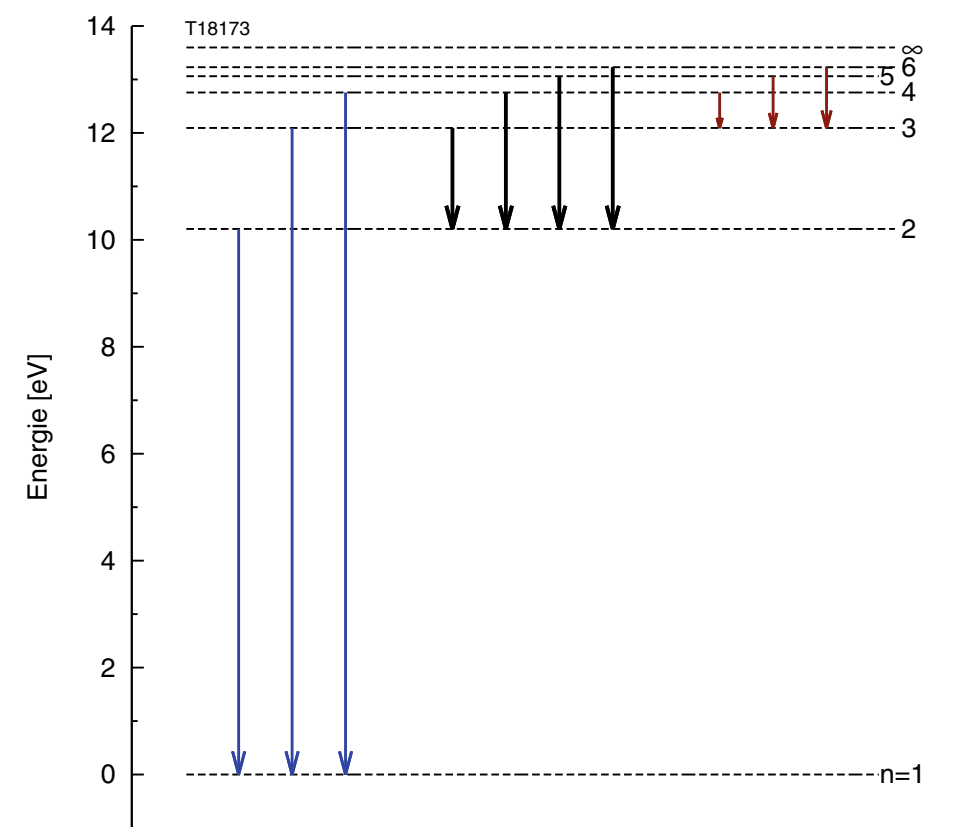


Abb. 1.2 Energieniveaus des Elektrons sowie einige Übergänge im Wasserstoffatom. Die Niveaus werden mit der Rydberg-Ritz-Gleichung berechnet

Tab. 1.1 Energieniveaus für das Elektron des Wasserstoffatoms in Abhängigkeit von der Quantenzahl n

n	E [eV]
∞	13,6107
...	...
7	13,3329
6	13,2326
5	13,0663
4	12,7600
3	12,0974
2	10,2080
1	0,0000

werden ebenfalls durch Gl. 1.5 beschrieben. In der vorliegenden Notation nimmt die beim Prozess auftretende Arbeit ein negatives Vorzeichen an, da es sich um eine vom zuvor angeregten Elektron abgegebene Energie handelt.

Das emittierte Photon besitzt also die Energie $-W_{12}$ [eV]. Dieser Photonenenergie entspricht einer eindeutigen Lichtwellenlänge (vgl. [Tip15, S. 1215]):

$$\lambda = -\frac{hc}{W_{12}} \quad (1.6)$$

Jedem Quantenübergang $n_1 \rightarrow n_2$ entspricht damit genau eine Wellenlänge. Historisch wurden die Übergänge von hohen Quantenzahlen ($n_1 = 3, 4, 5, \dots$) zur Quantenzahl $n_2 = 2$ zuerst von Balmer⁵ beobachtet. Diese Übergänge liefern Photonen im sichtbaren Wellenlängenbereich. Das emittierte Licht erscheint als Mischung verschiedener Lichtfarben, die z. B. mit einem Prisma getrennt werden können. Diese Gruppe von Übergängen wird nach seinem Entdecker als Balmer-Serie bezeichnet. Übergänge auf das ($n_2 = 1$)-Niveau werden als Lyman-Serie⁶, diejenigen auf das ($n_2 = 3$)-Niveau als Paschen-Serie⁷ bezeichnet. Die Lyman-Serie liefert Licht im UV-Bereich, die Paschen-Serie Licht im Infrarot-Bereich.

In Abb. 1.2 sind die ersten drei Übergänge der Lyman-Serie ($n_2 = 1$), vier Balmer-Übergänge ($n_2 = 2$) sowie drei Paschen-Übergänge ($n_2 = 3$) maßstäblich dargestellt. Die Länge der Pfeile entspricht der jeweiligen Photonenenergie.

Die Aussagen der Rydberg-Ritz-Gleichung decken sich mit spektroskopisch beobachtbaren Daten sowie mit den Vorhersagen des Bohr'schen⁸ Atommodells (vgl. [Ger89, S. 582 ff.]). Die spektroskopische Untersuchung von Atomen lieferte die entscheidenden Hinweise zum Verständnis des Aufbaus von Materie. Rydberg⁹ konnte zeigen, dass ähnliche Serienformeln auch für andere Elemente aufgestellt werden können, etwa für die Alkali-Elemente (Li, Na, K, Rb, Cs) und Erdalkali-Elemente (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) (vgl. [Lin02, S. 80]).

1.2.2 Elektronenschalen

Zum Verständnis des Verhaltens von Atomen ist es möglich, einzelne Orbitale, meist aber Gruppen von Orbitalen als sogenannte Schalen zu interpretieren. Diese Zusammenfassung ist sinnvoll, da sich insbesondere chemische Effekte durch das Verhalten der Elektronenschalen, insbesondere der äußersten Schalte interpretieren lassen. Die Schalen wurden nach ihrer Entdeckung mit den Buchstaben K, L, M usw. bezeichnet. Die Bezeichnung wurde willkürlich gewählt. Der Beginn der Buchstabierung wurde in die Mitte des Alphabets verlegt,

⁵Johann Balmer, schweizer Mathematiker und Physiker, 1825–1898.

⁶Theodore Lyman, amerikanischer Physiker, 1874–1954.

⁷Friedrich Paschen, deutscher Physiker, 1865–1947.

⁸Niels Bohr, dänischer Physiker, 1885–1962. Nobelpreis für Physik 1922.

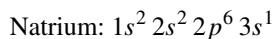
⁹Johannes Rydberg, schwedischer Physiker, 1854–1919.

da vollkommen unbekannt war, wie viele Schalen sich jeweils noch unterhalb der untersten bekannten Schale befinden könnten.

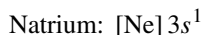
Den Schalen werden die Zahlen $n = \{1, 2, 3, \dots\}$ zugeordnet. Jede Schale kann eine Anzahl $z = 2 \cdot n^2$ Elektronen aufnehmen. Die Anzahl der Elektronen folgt damit der Reihe $z = \{2, 8, 18, 32, \dots\}$. Die Schalen selbst besitzen eine Strukturierung in Form sog. Orbitale. Dabei handelt es sich um Raumbereiche, in denen sich jeweils ein oder zwei Elektronen aufhalten können. Orbitale ohne Elektronen werden als unbesetzte Orbitale verstanden. Aus historischen Gründen werden die Orbitale mit den Buchstaben $s, p, d, f, \dots$ bezeichnet.

1.2.3 Atomhülle des Natriums

Die Besetzung der Hülle mit Elektronen sei am Beispiel des Natriums erläutert. Natrium besitzt 11 Protonen, im Grundzustand also auch 11 Elektronen. Das erste Elektronenpaar befindet sich in der ersten Schale, die maximal 2 Elektronen aufnehmen kann. Diese besetzen das 1s-Orbital. Die zweite Schale verfügt ebenfalls über ein s-Orbital (2s-Orbital) sowie drei gleichberechtigte p-Orbitale (2p-Orbitale). Die 2p-Orbitale können damit maximal 6 Elektronen aufnehmen. In der dritten Schale findet das letzte Elektron Platz in der 3s-Schale. Die Anordnung der Orbitale eines Natriumatoms ist in Abb. 1.3 illustrativ dargestellt. Als Schreibweise für diese Elektronenkonfiguration wird verwendet:



Ein Vergleich dieser Elektronenkonfiguration mit der des Elementes Neon zeigt einen Unterschied, der lediglich das 3s-Orbital betrifft. Aus diesem Grund wird alternativ eine Kurzschreibweise verwendet in der Form



Diese Schreibweise ist sinnvoll, da die chemischen Eigenschaften eines Atoms von der Elektronenkonfiguration der äußeren Orbitale dominiert wird. Im Anhang ist eine alphabetische Liste von Elementen aufgeführt unter Angabe der Elektronenkonfiguration (11.11). Tab. 1.2 zeigt die Elektronenkonfigurationen der ersten 20 Elemente. Speziell bei den Atomen mit sehr großen Ordnungszahlen ist die Elektronenkonfiguration etwas unübersichtlich. An dieser Stelle sei auf weiterführende Literatur verwiesen (vgl. [Rie04], [Atk13, S. 341 ff.], [Wed87]).

Mit steigender Ordnungszahl, also steigender Protonenzahl des Atomkerns, werden die Schalen nach und nach aufgefüllt, in der Reihenfolge steigender Energieniveaus: Zunächst das 1s-Orbital, dann das 2s- und anschließend die 2p-Orbitale, von denen es drei gleichberechtigte gibt. Bei dem Vergleich der einzelnen Spalten in Tab. 1.2 fällt auf, dass einzelne Zeilen durch „Aufüllen“ aus den Vorgängerzeilen entstehen. Beim Übergang von $Z = 18$ auf $Z = 19$ ist diese Reihenfolge aber offenbar gestört. Das 3d-Orbital wird offenbar



Abb. 1.3 Aufbau der Orbitalstruktur eines Natriumatoms. Die Orbitale 1s, 2s und 3s erscheinen als konzentrische kugelförmige Hüllen. Es existieren 3 einzelne 2p-Orbitale, wobei jedes eine Punktsymmetrie bezüglich des Atomkerns aufweist. In der Illustration ist eines der 2p-Orbitale geschnitten und erscheint daher als Kegelstumpf

übersprungen. Stattdessen findet das 19. Elektron im 4s-Orbital seinen Platz. Die Besetzung der 3d-Orbitale erfolgt also erst nach vollständiger Besetzung des 4s-Orbitals. Für die Regeln der Besetzung höherer Orbitale sei ebenfalls auf die vertiefende Literatur verwiesen (z. B. [Rie04, S. 57]).

Für das Element Natrium wird von Wedler (vgl. Abb. 1.4) eine maßstäbliche Darstellung der Energieniveaus angegeben. Das Natriumatom verfügt im Grundzustand über die Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Eine eher philosophische Frage ist die, ob höhere Orbitale überhaupt existieren, wenn kein Elektron enthalten ist. Tatsächlich ist es für das eigene Verständnis hilfreich, die Existenz ungefüllter Orbitale anzuerkennen und sie mit dem Attribut „unbesetzt“ zu versehen. Einem 3s-Elektron kann nämlich Energie zugeführt werden, um in ein unbesetztes Orbital (z. B. in das 3p-Orbital) zu gelangen und ein leeres 3s-Orbital zurück zu lassen. Die erforderliche Energie kann aus Abb. 1.4 als Differenz der Energieniveaus abgelesen werden. Mit wenigen Einschränkungen kann praktisch jedes höhere Orbital durch Energiezufuhr erreicht werden. Vom 3s-Orbital sind alle p-Orbitale erreichbar

Tab. 1.2 Elektronenkonfiguration der ersten 22 Elemente

Z		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
1	H	1s ¹						
2	He	1s ²						
3	Li	1s ²	2s ¹					
4	Be	1s ²	2s ²					
5	B	1s ²	2s ²	2p ¹				
6	C	1s ²	2s ²	2p ²				
7	N	1s ²	2s ²	2p ³				
8	O	1s ²	2s ²	2p ⁴				
9	F	1s ²	2s ²	2p ⁵				
10	Ne	1s ²	2s ²	2p ⁶				
11	Na	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ¹			
12	Mg	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²			
13	Al	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ¹		
14	Si	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ²		
15	P	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ³		
16	S	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁴		
17	Cl	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁵		
18	Ar	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶		
19	K	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶		4s ¹
20	Ca	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶		4s ²
21	Sc	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹	4s ²
22	Ti	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ²	4s ²

(Hauptserie). Vom 3p-Orbital, also nach einer ersten Energiezufuhr, können die höheren d-Orbitale (1. Nebenserie) oder die höheren s-Orbitale (2. Nebenserie) erreicht werden. In Abb. 1.4 ist bei 5,139 eV eine Grenzlinie eingezeichnet. Es handelt sich dabei um die 1. Ionisationsenergie. Bei Übertragung dieses Energiebetrags in Höhe von 5,139 eV auf das 3s-Elektron wird dieses gezwungen, das Atom zu verlassen und eine gewisse kinetische Energie fort zu tragen. Die sog. 2. Ionisationsenergie beträgt im Fall des Natriums 47,29 eV (siehe [Sch75, S. 107]). Es handelt sich dabei um die erforderliche Energie, um ein 2p-Elektron aus dem Atom abzutrennen, nachdem das 3s-Elektron bereits entfernt wurde.

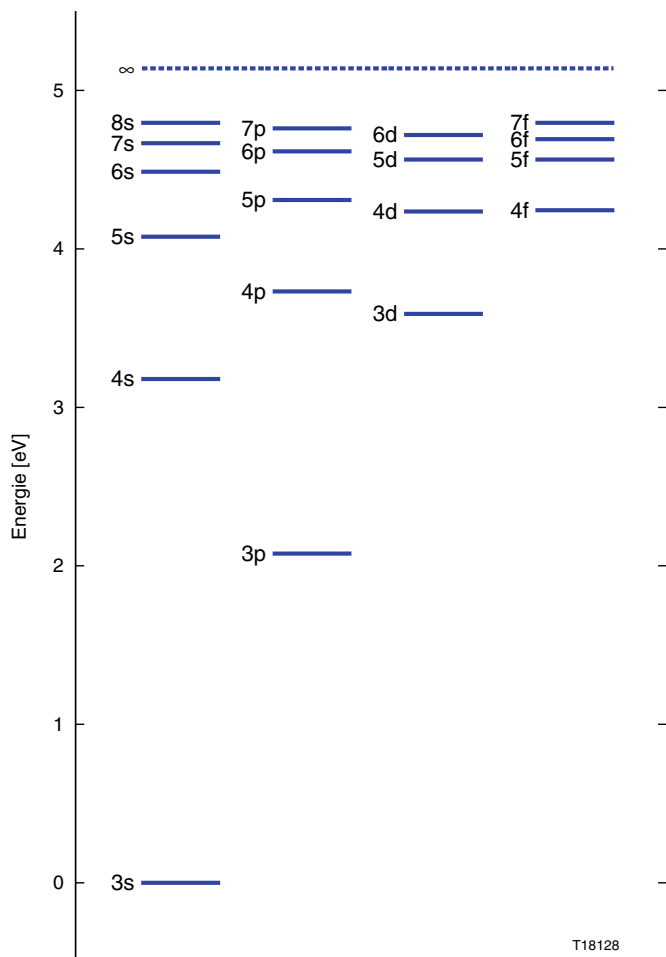


Abb. 1.4 Darstellung der Energieniveaus der einzelnen Orbitale des Elements Natrium. Berechnet nach Daten aus [Wed87, S. 498], sowie [HCP15, S. 10–197]. Die Energieniveaus der Elektronen der ersten und zweiten Schale sind nicht eingezeichnet. Diese befinden sich unterhalb von etwa -42 eV. Die Energie von $5,139$ eV ist die erste Ionisationsenergie

1.2.4 Atomradien

Atome besitzen eine nahezu kugelförmige Gestalt. Bei der Entwicklung einer Vorstellung ist zu beachten, dass Elektronen Quantenobjekte sind. Die Elektronen lassen sich nicht exakt lokalisieren. Aus diesem Grund ist auch die Atomhülle nicht scharf umrandet bzw. abgegrenzt. Die Größe von Metallatomen wird daher aus der Dichte des jeweiligen Metalls und der gegenseitigen Lage der Atome zueinander bestimmt. Letztere kann mittels der

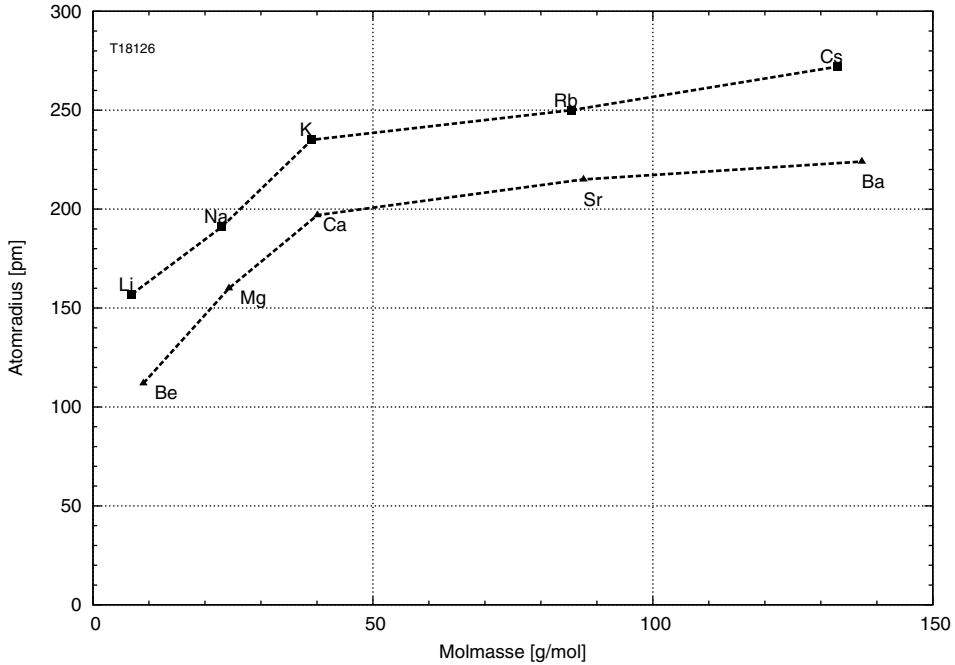


Abb. 1.5 Atomradien der Alkali- und der Erdalkalimetalle. (Daten [Rie04])

Röntgenstrukturanalyse, einer Methode der Kristallographie untersucht werden. Eine Zusammenstellung von Atomradien ist in Abb. 1.5 gegeben.

In der Reihenfolge Li, Na, K, ... kommt immer eine voll besetzte Schale hinzu, während die äußerste Schale nur ein einzelnes Elektron im jeweiligen s-Orbital trägt. Aus diesem Grund nimmt der Atomradius zu. Das Element Natrium besitzt einen Atomradius von 191 pm entsprechend $191 \cdot 10^{-12}$ m. Diese Zahl soll mit einer groben Methode abgeschätzt werden. Die Dichte ρ von Natriummetall wird mit 970 kg/m^3 angegeben. Dies entspricht der Dichte $0,97 \text{ g/cm}^3$. Die Molmasse M ist definiert als das Verhältnis aus Masse und Stoffmenge $M := m/n$ und beträgt ca. $23 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$. Die Anzahl der Teilchen, die der Stoffmenge 1 mol entspricht, beträgt $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$. Diese Konstante wird als Avogadro-Konstante¹⁰ bezeichnet. Die Anzahl der Atome z in einem Volumen V beträgt damit:

$$z = \frac{N_A \rho V}{M} \quad (1.7)$$

Dieser Ausdruck kann benutzt werden, um das Volumen einer Elementarzelle zu bestimmen, in der sich genau ein Atom befindet. Die dritte Wurzel aus dem Volumen V/z entspricht der Kantenlänge a eines als würfelförmig angenommenen Atoms.

¹⁰Lorenzo Amedeo Avogadro, italienischer Physiker und Chemiker, 1776–1856.

$$a = \left(\frac{V}{z} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{M}{N_A \cdot \varrho} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{23 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 970} \right)^{\frac{1}{3}} = 340 \cdot 10^{-12} \text{ [m]} \quad (1.8)$$

Die auf diese Art mit 340 pm abgeschätzte Kantenlänge einer Elementarzelle entspricht einem Atomdurchmesser. Der tatsächliche Atomdurchmesser wird mit 382 pm angegeben. Die Abweichung basiert darauf, dass Natriumatome nicht in Form kleiner Würfel vorliegen, sondern in Form kleiner Kugeln, zwischen denen offenbare leere Zwischenräume liegen. Die Abschätzungsmethode liefert damit eine untere Schranke für den Atomdurchmesser. Der Anteil dieser Zwischenräume hängt von der Kristallform ab. Eine obere Schranke für den Atomdurchmesser wird erhalten, wenn angenommen wird, dass Atome kleine Kugeln mit dem Durchmesser d sind, die in einem Würfel mit der Kantenlänge d ruhen. Die vorgenommene Abschätzungen liefern Näherungen, die zur Ausbildung einer groben Vorstellung geeignet sind.

Die Kristallographie befasst sich mit der Kristallstruktur von Stoffen. Für das kubisch-raumzentrierte (krz)-Gitter wird eine Volumenerfüllung von ca. 68 % ermittelt, für das kubisch-flächenzentrierte (kfz)-Gitter ein Wert von 74 %. Die Zuordnung der Kristallstruktur zu bestimmten Stoffen erfolgt unter Anwendung der Röntgenstrukturanalyse.

Der Durchmesser eines Natriumatoms lässt sich mit der Information, dass es sich um ein krz-Gitter handelt, wie folgt ermitteln: In jeder Elementarzelle befinden sich $z = 2$ Atome, wie durch Abzählung in Abb. 1.6 festgestellt werden kann. Durch Umformung von Gl. 1.7 lässt sich das Volumen der Elementarzelle berechnen und daraus die Kantenlänge a :

$$a = \left(\frac{2M}{N_A \varrho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.9)$$

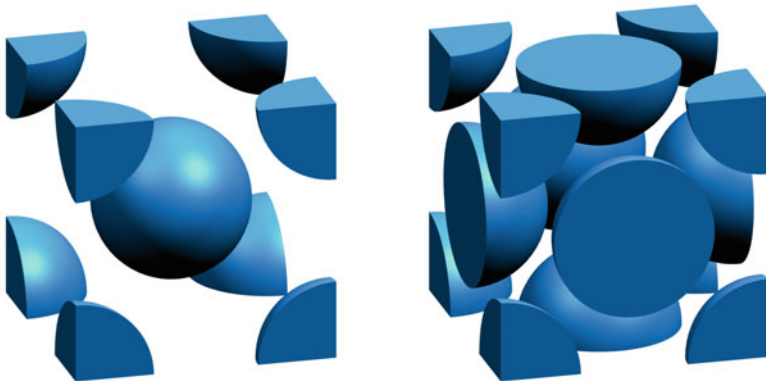


Abb. 1.6 Anordnung von Atomen in Kristallen. Dargestellt ist die kubisch-raum-zentrierte (links) und das kubisch-flächen-zentrierte Kristallgitter

Im kfz-Gitter berühren sich die Atome längs einer Raumdiagonalen, die sich aus der Kantenlänge der Elementarzelle berechnen lässt. Die Raumdiagonale misst demnach 2 Atomdurchmesser. Es gilt

$$2d = \sqrt{3}a \quad (1.10)$$

oder

$$d = \frac{1}{2}\sqrt{3} \left(\frac{2M}{N_{AQ}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.11)$$

Einsetzen der Zahlen liefert $r = 371,2 \text{ pm}$. Dieser Wert ist nur unwesentlich kleiner als der in der Literatur angegebene Wert von 382 pm . Vielleicht sind doch einige der Atome in einem anderen Gittertyp kristallisiert. Auch wenn derartige Überlegungen korrekte Messungen nicht ersetzen können, so vermitteln sie dennoch Vorstellungen von den Atomen.

1.2.5 Ionisation

Die Zuordnung von von Energiezuständen zu den einzelnen Orbitalen gelingt nur dadurch, dass Elektronen durch Zufuhr von Energie veranlasst werden können, höhere Orbitale zu besetzen. Diese können in beispielhaften Experimenten in einem chemischen Praktikum erfolgen und zwar durch Vermessung der Flammenfärbung.

Für die Belange der Elektrochemie spielt die Existenz der Ionen eine besondere Bedeutung. Bei der Besetzung der äußeren Schale mit Elektronen besteht eine Tendenz, diese mit genau 8 Elektronen auszufüllen. Die Tendenz macht sich in einer besonderen Stabilität bemerkbar. Dieser Besetzungszustand wird vor allem bei den Edelgasen gefunden, weshalb diese Elektronenkonfiguration auch als Edelgaskonfiguration bezeichnet wird. Das Element Helium besitzt zwei Elektronen. Die K-Schale verfügt nur über das $1s$ -Orbital, das mit zwei Elektronen bereits gesättigt ist. Alle weiteren Edelgase verfügen über acht Elektronen in der äußeren Schale. Die Elektronenkonfiguration der Edelgase sorgt dafür, dass diese praktisch keine Verbindungen eingehen. Aus diesem Grund liegen sie als einatomige Gase vor. Tab. 1.3 zeigt die Elektronenkonfigurationen der Edelgase.

Durch Zufuhr einer ausreichenden Energie tritt die Ionisation auf. Die Energiezufuhr kann auf unterschiedlichem Wege erfolgen, und zwar durch

Tab. 1.3 Elektronenkonfiguration der Edelgase

Edelgas	Z	Symb.	M[g/mol]	Konfiguration
Helium	2	He	4,003	$1s^2$
Neon	10	Ne	20,180	$[He]2s^22p^6$
Argon	18	Ar	39,948	$[Ne]3s^23p^6$
Krypton	36	Kr	83,798	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$
Xenon	54	Xe	131,293	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$
Radon	86	Rn	222,018	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$

- Auftreffen schneller Elektronen,
- Stöße zwischen zwei Atomen bzw. Molekülen, insbesondere bei hohen Temperaturen,
- chemische Reaktionen (Redox-Reaktionen),
- Einwirkung von Licht (vgl. [Sch75, S. 583])
- Auftreffen ionisierender Strahlen (α –, β – oder γ – Strahlung (vgl. [Moh58, S. 62])
- kernphysikalische Reaktionen, wie z. B. Elektroneneinfang.

Einige der genannten Ionisationsvorgänge werden anhand von Experimenten demonstriert, auf den Umgang mit radioaktivem Material wird verzichtet. Im Fall der Ionisation wird der Energiezustand z. B. eines einzelnen Elektrons erhöht, weshalb dieses ein energetisch höheres Orbital besetzen kann. Welches Orbital dabei besetzt werden kann, hängt selbstverständlich von der auf das Elektron übertragenen Energie ab. Bei Zufuhr der sog. ersten Ionisierungsenergie kommt es dazu, dass das Elektron vollständig den Einflussbereich des Atoms verlässt. Die sog. zweite Ionisationsenergie kommt zum Tragen, wenn bereits ein Ion vorliegt und ein weiteres Elektron aus dem Orbitalsystem gehoben werden soll. Durch Ionisation durch Austrag eines Elektrons verbleibt ein positiv geladenes Kation. Eine Zusammenstellung einiger Ionisationsenergien ist in Abb. 1.7 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden einige Nebengruppenelemente ausgelassen.

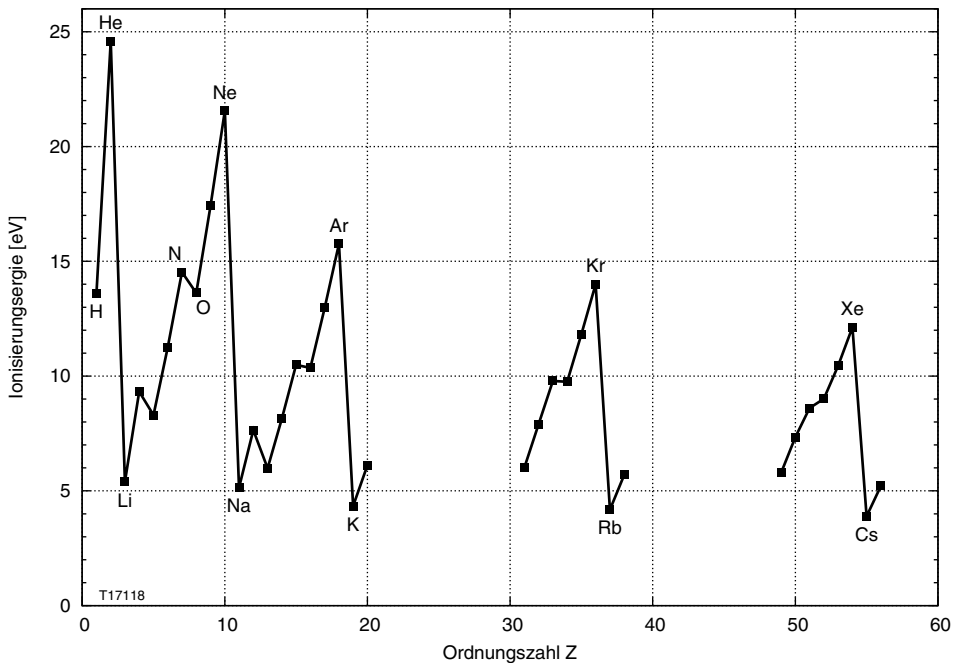
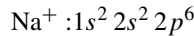


Abb. 1.7 Erste Ionisationsenergien der Elemente in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. (Daten [HCP15, S. 10–197 f.]). $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. (vgl. [Wed87, S. 495])

Die als Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs) bezeichneten Elemente weisen die geringsten Ionisationsenergien auf. Mit steigender Ordnungszahl und damit steigendem Atomdurchmesser werden diese Energien stetig kleiner. Auch die als Erdalkalimetalle bezeichneten Elemente (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) weisen mit der Ordnungszahl fallende Ionisationsenergien auf. Sie sind aber etwas höher als bei den Alkalimetallen. Die höchsten Ionisationsenergien besitzen die Edelgase. Ferner fällt eine gewisse Periodizität auf, die sich ebenfalls in den chemischen Eigenschaften der Elemente widerspiegelt. Gleiche Besetzungen der äußeren Schale ziehen ähnliche chemische Eigenschaften nach sich. Dies führte historisch zur Entdeckung des Periodensystems der Elemente.

Durch die Zufuhr der Ionisationsenergie wird ein Elektron eines Atoms aus dem Einflussbereich des Atoms vollständig entfernt. Im Fall des Natriums handelt es sich um das 3s-Elektron. Durch die Entfernung des Elektrons verbleibt das Ion in der Elektronenkonfiguration



Es verbleiben also 10 Elektronen in der Hülle, damit beträgt der Ladungszustand des Natriumkations +1.

Die Änderung der Ladungszahl in der jeweils äußeren Elektronenschale eines Atoms führt zu einer Änderung der Durchmesser der Ionen gegenüber dem zugehörigen ungeladenen Atom. Abb. 1.8 zeigt die Ionenradien verschiedener Metalle und der Halogene. Ein

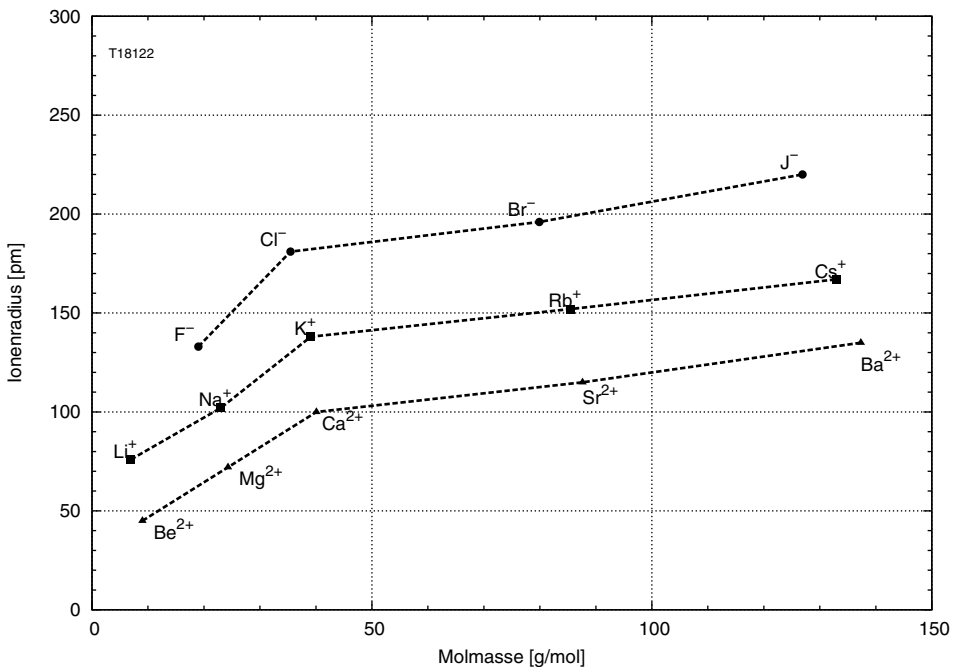


Abb. 1.8 Ionenradien der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie der Halogene. (Daten [Ric04, S. 75])

direkter Vergleich der Ionenradien und der Atomradien ist nicht möglich. Die Atomradien werden aus den Eigenschaften eines Metalls bestimmt: Dazu gehören Dichte, Molmasse und Gittergeometrie. Die Größe der Ionen wird aus kristallographischen Untersuchungen der Metalloxide oder auch der Metallhalogenide gewonnen.

Bei der Bildung der Kationen werden einzelne Orbitale nicht besetzt. Insbesondere bei den Alkali- und den Erdalkalimetallen geht damit eine komplette (zuvor unvollständig besetzte) Schale verloren. Kationen weisen daher geringere Durchmesser auf als ihre Basisatome. Es gibt Hinweise darauf, dass Anionen durch die Aufnahme von Elektronen in ihrer Größe gegenüber dem Basisatom wachsen. Ionendurchmesser spielen eine wichtige Rolle für die Beweglichkeit der Ionen in elektrischen Feldern und bei interionischen Wechselwirkungen.

1.3 Bindungen

1.3.1 Kovalente Bindung

Bindungslängen Chemische Bindungen entstehen stets durch die Verbindung zweier Atome unter Bildung eines Moleküls. Die Bindung besteht darin, dass beide beteiligte Atome eine Überlappung (mindestens) eines ihrer Orbitale vollziehen. Jedes der Atome stellt (mindestens) ein Elektron zur Verfügung, sodass ein bindendes Elektronenpaar vorliegt. Eine Bindung wird dann als kovalente Bindung bezeichnet, wenn beide Bindungspartner gleichberechtigt zur Bindung beitragen und das bindende Elektronenpaar gleichberechtigt zu beiden beteiligten Atomen gezählt werden kann. Das Orbital, das vom bindenden Elektronenpaar besetzt wird, ist jedem der beiden Atome zuzuordnen.

Das einfachste Beispiel einer solchen Bindung liegt im elementaren Wasserstoff H_2 vor. Atomarer Wasserstoff besitzt ein einzelnes Elektron im $1s$ -Orbital. Durch die Verbindung mit einem weiteren Wasserstoffatom erlangt jedes der Atome die Edelgaskonfiguration des Heliums und damit einen energetisch günstigeren Zustand.



In chemischen Gleichungen repräsentiert ein Punkt „ $\cdot$ “ ein einzelnes Elektron. Das Atom wird bei Existenz eines freien Elektrons als Radikal bezeichnet. Ein Strich in chemischen Gleichungen repräsentiert ein bindendes Elektronenpaar.

Sofern höhere Orbitale als das $1s$ -Orbital besetzt werden gilt die sog. Oktett-Regel. Diese besagt, dass ein energetisch günstiger Zustand genau dann erreicht wird, wenn in der äußersten Schale eines jeden Atoms einer Verbindung genau 8 Elektronen vorhanden sind.

Ein einzelnes Atom kann allerdings gleichzeitig Bindungen zu mehreren Atomen ausbilden. In diesem Zusammenhang wird der etwas veraltete Begriff „Wertigkeit“ verwendet. Die Wertigkeit gibt an, wie viele Bindungen ein Atom eingehen kann (siehe Tab. 1.4).

Tab. 1.4 Wertigkeiten in kovalenten Bindungen (Auswahl)

+I	H
+III	B, N
+IV	C, Si
+V	N, P
−I	Cl, J
−II	O, S

Im Stoff Chlorwasserstoff HCl stellt der Wasserstoff ein Elektron der Bindung zur Verfügung. Hierdurch erreicht das Chloratom, das im Grundzustand in der äußeren Schale 7 Elektronen besitzt, die Edelgaskonfiguration.

Im elementaren Chlorgas Cl_2 tritt ebenfalls ein bindendes Elektronenpaar auf. Jedes Chloratom verfügt aber noch über drei weitere Elektronenpaare auf der äußeren Schale. Auch hier nehmen beide Atome die Edelgaskonfiguration ein.

Ein etwas schwierigeres Beispiel ist die Substanz Ammoniak NH_3 . Stickstoff besitzt die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$. Es existieren 3 2p-Orbitale, die jeweils einfach besetzt sind. In diesem Molekül tritt eine sog. sp^3 -Hybridisierung auf. Dies bedeutet eine energetische Gleichberechtigung der 2s und 2p-Orbitale. Es treten also 4 gleichberechtigte Orbitale auf, in denen eines mit zwei Elektronen besetzt ist, die übrigen 3 Hybridorbitale jedoch nur einfach. Diese gehen die Bindungen ein mit jeweils einem Wasserstoffatom. Stickstoff besitzt die Fähigkeit, drei Bindungen einzugehen. Durch die Hybridisierung ist die räumliche Struktur der entstehenden Substanz betroffen, die nicht planar ist sondern eine trigonal-pyramidale Struktur. Hervorgerufen wird dies durch die zwischen den Elektronen auftretenden Abstoßungskräfte.

In dem Stoff Wasser H_2O ist der Sauerstoff zweiwertig, der Wasserstoff einwertig. Der Sauerstoff erfüllt die Oktettregel, da er zwei freie Elektronenpaare mit sich führt, die nicht an der Bindung teilhaben. Zwei weitere Elektronenpaare sind die bindenden Elektronenpaare. Auch hier tritt eine sp^3 -Hybridisierung auf, die zu einer gewinkelten Anordnung des Wassermoleküls führt.

Kovalente Bindungen treten als Grenzfall auf, wenn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bindender Elektronenpaare räumlich symmetrisch im bindenden Elektronenpaar auftritt. Die Voraussetzungen hierfür sind im strengen Sinn nur erfüllt, wenn gleichartige Atome oder Atomgruppen an der Bindung beteiligt sind, wie z. B. in den Molekülen H_2 , O_2 , Br_2 , ...

Bindungen zwischen Atomen bewirken zwar einen Zusammenschluss von Atomen, jedoch verbleiben die Atomkerne in einem räumlichen Abstand. Dieser Abstand wird als Bindungslänge bezeichnet. Die Beantwortung der Fragen, welche Atome in einer Substanz mit einander verbunden sind, welche Winkel diese zu einander annehmen und welche Bindungslängen auftreten ist die Aufgabe der chemischen Strukturaufklärung. Es handelt sich um ein Gebiet der physikalischen Chemie, da hier meist spektroskopische Verfahren zum Einsatz kommen. Eine Zusammenstellung einiger Bindungslängen ist in Tab. 1.5 zusammengestellt.

Tab. 1.5 Bindungslängen [pm] einiger kovalenter Bindungen

Stoff	Bindung	Länge [pm]	Quelle
N ₂	N – N	109,5	[Moo86, S. 853]
F ₂	F – F	143,5	[Moo86, S. 853]
Cl ₂	Cl – Cl	200,9	[Moo86, S. 853]
Br ₂	Br – Br	228,9	[Moo86, S. 853]
I ₂	I – I	266,0	[Moo86, S. 853]
SO ₂	S – O	143,3	[Sch75, S. 580]
CH ₃ OH	C – H	109,6	[Mor14, S. 101]
CH ₃ OH	C – O	142,7	[Mor14, S. 101]
CO ₂	C – O	116,2	[Moo86, S. 853]
Graphit	C – C	142,0	[Sch75, S. 139]
CO	C – O	128,2	[Sch75, S. 580]
NH ₃	N – H	101,6	[Sch75, S. 580]

Die Bindungslängen kovalenter Bindungen liegen etwa in der Größenordnung der Summe der Radien der beiden an der Bindung beteiligten Atome. Für bessere Abschätzungen bietet Mortimer [Mor14] eine Berechnungsmethode unter Verwendung tabellierter „Kovalenzradien“.

Bindungsenergie Bei der Reaktion atomaren Wasserstoffs unter Bildung molekularen Wasserstoffs H₂ wird theoretisch Energie frei. Allerdings lässt sich ein solcher Vorgang nicht direkt beobachten, da atomarer Wasserstoff in Form von Radikalen nicht isoliert werden kann. Diese Substanz ist instabil und würde sofort zu H₂ rekombinieren. Allerdings ist es möglich, durch Zufuhr von Energie die Bindung wieder aufzutrennen. Hierfür muss die sog. Bindungsenergie zugeführt werden.

Für das Verständnis einiger Prozesse ist die Kenntnis dieser Bindungsenergien wichtig. Diese sind in der Literatur mitgeteilt (vgl. [Reg87, S. 63]). In Tab. 1.6 sind einige Daten zusammengestellt. Diese spielen immer dann eine Rolle, wenn die Spaltung der entsprechenden Bindung in einem Vorgang auftritt. Dies trifft z. B. bei der thermischen Dissoziation zu, also der Spaltung durch den Einfluss hoher Temperaturen.

Bei dem Vergleich der Bindungsenergien fällt auf, dass mit größer werdendem Atomradius der Halogene die Bindungsenergien geringer werden, und zwar sowohl bei den Wasserstoffhalogeniden als auch den Halogenmolekülen¹¹. Dies basiert darauf, dass mit größerem Atomradius die Anziehungskräfte zwischen den Atomen geringer werden. Auffallend ist auch die besonders hohe Energie für Sauerstoff und Stickstoff mit den Werten 5 bzw. 10 eV.

¹¹ Eine Ausnahme stellt F₂ dar.

Tab. 1.6 Bindungsenergien einiger kovalenter Bindungen

Bindung	Energie [kJ/mol]	Energie [eV]	
H – H	435	4,51	b)
H – F	565	5,85	b)
H – Cl	431	4,47	b)
H – Br	364	3,77	b)
H – J	297	3,07	b)
F – F	155	1,61	b)
Cl – Cl	243	2,52	b)
Br – Br	188	1,95	a)
J – J	151	1,56	a)
O ₂	494	5,12	b)
N ₂	942	9,76	a)

a) [Sch75, S. 134]

b) [Mor14, S. 69]

Diese Werte reichen aber noch nicht an die Ionisationsenergien heran, die etwa 15 eV betragen. Vor einer Ionisierung von Molekülen tritt offenbar zuerst eine Spaltung der Bindungen auf.

1.3.2 Ionenbindung

In asymmetrischen Molekülen tritt das Phänomen auf, dass einer der Bindungspartner das bindende Elektronenpaar stärker anzieht als der andere Partner. In diesem Fall bildet sich ein sog. elektrischer Dipol aus. Dabei handelt es sich um ein Molekül, das zwar elektrisch neutral ist, dessen positiver und negativer Ladungsschwerpunkt räumlich getrennt sind. Ein sehr wichtiges Beispiel für den Dipolcharakter von Molekülen ist Wasser. Hier tritt in Erscheinung, dass es sich um ein gewinkeltes Molekül handelt und das Sauerstoffatom die Bindungselektronen stärker anzieht als die Wasserstoffatome. Zahlreiche Eigenschaften werden durch den Dipolcharakter bestimmt, so z. B. auch die gute Eigenschaft als Lösungsmittel.

Sofern diese elektronenanziehende Wirkung nur gering ist, wird eine Bindung als polare Atombindung bezeichnet. Sofern diese Wirkung aber stärker ist, kann dies dazu führen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der bindenden Elektronen im Zwischenbereich der beiden Atome auf den Wert null sinkt. In diesem Fall wird die Bindung als Ionenbindung bezeichnet. Eines der Atome erhält damit eine oder mehrere positive Ladungen, der oder die anderen Bindungspartner eine entsprechende Anzahl negativer Ladungen.

Dieser Bindungstyp tritt in Salzen, Säuren und Basen auf, also in Stoffen, die für die Elektrochemie von fundamentaler Bedeutung sind. Sofern in einem Stoff Anionen und Kationen vorliegen, besteht die Möglichkeit den elektrischen Strom durch Bewegung geladener Ionen zu leiten und durch elektrische Felder stoffliche Änderungen zu provozieren. Aus diesem Grund ist es im Zusammenhang mit der Elektrochemie wichtig, einige Eigenschaften der Salze, Säuren und Basen kennen zu lernen.

Salze bestehen aus Kationen und aus Anionen. Diese sind über eine Ionenbindung miteinander verbunden. Zwischen ihnen besteht eine anziehende Kraft, die zu einer räumlichen Annäherung führt, die allerdings nicht bis auf die Entfernung null zurückgehen kann, da im Bereich sehr kurzer Abstände abstoßende Kräfte auftreten infolge der Abstoßung der Elektronenhüllen untereinander. Die Ionen von Salzen können verschiedene Ladungsstufe besitzen. Auch diese Ladungsstufen werden gelegentlich mit dem Begriff der Wertigkeit bezeichnet. In Tab. 1.7 sind einige Salze aufgeführt, die in elektrochemischen Experimenten typischerweise eingesetzt werden.

Tab. 1.7 Typische Salze

1-1				
NaCl	Na^+	Cl^-	Natriumchlorid	Kochsalz
KJ	K^+	J^-	Kaliumjodid	
KNO_3	K^+	NO_3^-	Kaliumnitrat	
NH_4Cl	NH_4^+	Cl^-	Ammoniumchlorid	Salmiaksalz
PbS	Pb^{2+}	S^{2-}	Bleisulfid	
1-2				
Na_2SO_4	Na^+	SO_4^{2-}	Natriumsulfat	
Na_2CO_3	Na^+	CO_3^{2-}	Natriumcarbonat	Soda
NaHCO_3	Na^+, H^+	CO_3^{2-}	Natriumhydrogencarbonat	Bicarbonat
2-1				
MgCl_2	Mg^{2+}	Cl^-	Magnesiumchlorid	
CaCl_2	Ca^{2+}	Cl^-	Calciumchlorid	
FeCl_2	Fe^{2+}	Cl^-	Eisenchlorid	Eisen-II-Chlorid
3-1				
FeCl_3	Fe^{3+}	Cl^-	Eisenchlorid	Eisen-III-Chlorid
2-2				
MgSO_4	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Magnesiumsulfat	
CaCO_3	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	Calciumcarbonat	Kalk, Kreide
CaO			Calciumoxid	Branntkalk
CaSO_4	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Calciumsulfat	Gips
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	SO_4^{2-}	Kupfersulfatpentahydrat	Kupfersulfat

Das einfachste und bekannteste aller Salze ist Kochsalz. Das Kation zählt zur Gruppe der Alkalimetalle, die in Lösungen stets einwertig auftreten. Das Anion zählt zur Gruppe der Halogene mit der Wertigkeit -1 . Das Salz wird als Chlorid bezeichnet. Aus der gleichen Stoffgruppe stammt das Kaliumjodid. Das Kaliumnitrat besitzt als Anion das Nitration (NO_3^-). Dieses ist ebenfalls einwertig, was etwas schwierig zu erkennen ist. Eher trägt die Tatsache, dass das Nitrat-Anion einwertig ist dazu bei, den Aufbau des Ions zu erklären. Ammoniumchlorid besitzt ein zusammengesetztes Kation, das als Ammonium-Ion NH_4^+ bezeichnet wird. Dieses verhält sich hinsichtlich zahlreicher Eigenschaften wie ein Alkalimetall, vergleichbar etwa mit einem Natrium- oder Kalium-Kation.

Anionen können ebenfalls zweiwertig sein. Beispiele hierfür sind das Sulfat-Anion und das Carbonat-Anion. Wenn einwertige Kationen Salze mit zweiwertigen Anionen aufbauen, so können auch verschiedene Kationen in der Verbindung enthalten sein. Ein Beispiel hierfür ist das Natriumhydrogencarbonat.

Zweiwertige Kationen sind häufig auch mit einwertigen Anionen gebunden. Die Erdalkalimetalle Mg oder Ca können in Form ihrer Halogenide vorliegen. Beispiele sind MgCl_2 oder CaCl_2 . Die Erdalkalimetalle sind stets zweiwertig. Anders beim Eisenchlorid. Eisen kann als zweiwertiges Kation vorliegen, wie z. B. als FeCl_2 . Die Bezeichnung Eisenchlorid ist aber nicht eindeutig, da auch ein dreiwertiges Chlorid bekannt und häufig im Einsatz ist. In diesen nicht eindeutigen Fällen wird im Namen sowie im Sprachgebrauch eine Zusatzangabe verwendet, die die Wertigkeit angibt, in der Schriftform durch römische Zahlen. Es wird also zwischen Fe-II-Chlorid und Fe-III-Chlorid unterschieden.

In der Tab. 1.7 sind ferner „2-2-Salze“ aufgeführt. In der Liste enthalten ist das Calciumoxid. Es ist eine Verbindung, die durch direkte Umsetzung von Calcium-Metall mit Sauerstoff entsteht. Es kann nicht ohne Strukturaufklärung entschieden werden, ob es sich um eine kovalente oder eine ionische Bindung handelt. In der Liste ist auch Kupfersulfat enthalten. Dieses enthält neben den Kationen und Anionen auch sog. Kristallwasser, in diesem Fall 5 Moleküle H_2O pro Kation/Anion-Paar. Viele Salze binden Kristallwasser in ihren Kristallen, ohne dass dies in Tab. 1.7 konsequent ausgewiesen wäre.

Das Einbringen eines Salzes in Wasser bewirkt die Zerstörung des Salzkristallgitters. Dies erfordert die Zufuhr von Energie. Die in Lösung gehenden Ionen werden hydratisiert, d. h., sie umgeben sich mit einer Hülle aus mehreren Wassermolekülen. Diese Hydratisierung setzt Energie in Form von Wärme frei. Bei einigen Stoffen ist die Zerstörung des Gitters dominant, in diesem Fall kommt es zu einer Abkühlung. Bei anderen Stoffen überwiegt die Hydratisierung, was zu einer Erwärmung des Stoffes führt. Beim Kochsalz sind beide Energiebeiträge von gleicher Größenordnung, weshalb praktisch weder eine Erwärmung noch eine Abkühlung auftritt.

Säuren und Basen Säuren sind stark mit den Salzen verwandt. Das charakteristische Merkmal ist, dass ihr Kation ein H^+ -Ion ist. Dieses Kation besitzt kein Elektron und besteht nur aus einem einzigen Proton. In der Vorstellung handelt es sich dabei um eine punktförmige positive Ladung mit der Ausdehnung von etwa null. Basen hingegen sind ebenfalls mit

den Salzen verwandt, mit dem Merkmal, dass ihr Anion eine Hydroxid-Gruppe OH^- ist. Säuren entfalten ihre „saure“ Wirkung erst in wässriger Lösung. Salze, Säuren und Basen sind Verbindungen aus Kationen und Anionen. In wässriger Lösung vermögen diese Stoffe zu dissoziieren, d.h. Kationen und Anionen liegen getrennt vor und ummanteln sich mit Wassermolekülen, was als Ausbildung einer Hydrathülle bezeichnet wird. Dies geschieht aufgrund der Dipoleigenschaften der Wassermoleküle.

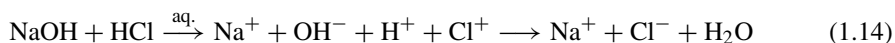
Die Freisetzung von H^+ -Ionen durch Dissoziation eines Säuremoleküls in Wasser zieht sofort eine Reaktion nach sich. Das H^+ -Ion ist in wässriger Lösung nicht beständig. Es verbindet sich mit einem Wassermolekül zu dem Oxoniumion:



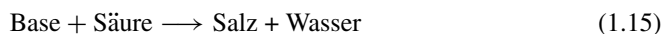
Es handelt sich dabei um eine symbolische Reaktion. Tatsächlich sind an der Reaktion weitere Wassermoleküle beteiligt, die gemeinsam die Hydrathülle bilden. Die genaue Anzahl der beteiligten Wassermoleküle ist dabei undefiniert. In der Literatur sind aber die Oxonium-Moleküle H_5O_2^+ und H_9O_4^+ beschrieben (vgl. [Mor14, S.242], [Wed87, S.196]). Es ist häufige Praxis, bei der Formulierung chemischer Gleichungen das bei der Hydratisierung des Protons beteiligte Wasser nicht mit zu schreiben.

Die Hydratisierungsreaktion setzt Wärme frei. Werte für die Hydratisierungsenergien werden von Riedel [Rie04, S.310] mitgeteilt. Die Hydratisierung von H^+ -Ionen liefert etwa 1100 kJ/mol Wärme. Insbesondere bei der Verdünnung von Schwefelsäure mit Wasser wird so viel Wärme frei, dass es zur Verdampfung des Wassers kommen kann. Gefahrenquelle! Im Labor wird erst Wasser vorgelegt und dann Säure tropfenweise langsam zugeführt. Das Mischgefäß wird dabei mittels Eis von außen gekühlt.

Die Bezeichnung „aq.“ bedeutet aquatisch, d.h. in Anwesenheit von Wasser. Bei Zugabe einer Säure zu Wasser befinden sich nach der Zugabe mehr H^+ -Ionen als vorher, die Lösung wird als sauer empfunden. Bei der Zugabe einer Base liefert eine entsprechende Dissoziationsreaktion ein OH^- -Ion. Dieses reagiert gerne mit H^+ -Ionen unter Bildung von Wasser. Das Anion der Säure und das Kation der Base verbleiben in der Lösung. Diese Reaktion wird als Neutralisationsreaktion bezeichnet. Die Reaktion von Salzsäure und Natriumhydroxid liefert Kochsalz:



folgt also der Gleichung



Chlorwasserstoff ist gasförmig. Die Bindung zwischen dem Wasserstoff- und dem Chlortom ist eine polare kovalente Bindung. Chlorwasserstoff löst sich sehr gut in Wasser, dabei wird durch die Anwesenheit von Wassermolekülen die polare kovalente Bindung aufgebrochen und in eine Ionenbindung gewandelt. Gleichzeitig hydratisieren die Ionen, insbesondere das H^+ -Ion. Der Vorgang kann umgekehrt werden z. B. durch Erhitzen einer Salzsäure. In diesem Fall steigt ein gasförmiges Gemisch aus Wasserdampf und Chlorwasserstoff auf.

Natriumchlorid liegt als bekannter Feststoff vor, in dem Na^+ -Ionen und Cl^- -Ionen vorliegen. Beim Lösen wird das Kristallgitter aufgebrochen und die Ionen hydratisieren. Dieser Vorgang läuft ohne Temperaturänderung ab.

In Tab. 1.8 sind einige Säuren aufgelistet. Die Bezeichnungen der entsprechenden Salze sind ebenfalls vermerkt.

Basen sind Stoffe, die in wässriger Lösung in Kationen und Hydroxidionen zerfallen. In den in diesem Buch geschilderten Experimenten werden die folgenden Basen verwendet: Natriumhydroxid NaOH , Kaliumhydroxid KOH , Magnesiumhydroxid $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sowie Ammoniumhydroxid NH_4OH . Auch diese zeigen beim Lösen in Wasser eine Wärmefreisetzung. Hervorhebenswert ist das Ammoniumhydroxid. Hierbei handelt es sich im strengen Sinn um eine Lösung von Ammoniak NH_3 in Wasser H_2O . Nur ein Teil der Moleküle verbindet sich und dissoziiert in Ammoniumionen NH_4^+ und Hydroxid-Ionen OH^- .

Weitere Eigenschaften der Salze, Säuren und Basen, z. B. die Existenz von Dissoziationsgleichgewichten oder Hydratisierung werden durch die beschriebenen Experimente erklärt. Für ein weitergehendes Studium sei auf die Literatur verwiesen, z. B. Mortimer [Mor14] oder Riedel [Rie04].

Tab. 1.8 Säuren und Basen

Bezeichnung	Gl.	Ion	Salz	pK_s
Jodwasserstoffsäure	HJ	J^-	Jodid	−10
Bromwasserstoffsäure	HBr	Br^-	Bromid	−9
Salzsäure	HCl	Cl^-	Chlorid	−7
Schwefelsäure	H_2SO_4	HSO_4^-	Hydrosulfat	−3
Salpetersäure	HNO_3	NO_3^-	Nitrat	−1,32
Hydrosulfat	HSO_4^-	SO_4^{2-}	Sulfat	1,92
Schwefelige Säure	H_2SO_3	HSO_3^-	Hydrosulfit	1,92
Essigsäure	CH_3COOH	CH_3COO^-	Acetat	4,75
Kohlensäure	H_2CO_3	HCO_3^-	Hydrogencarbonat	6,52
Hydrogencarbonat	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Carbonat	10,4
Oxalsäure	$(\text{COOH})_2$	$(\text{COO})_2^{2-}$	Oxalat	1,2; 4,2

Daten: [Wes88, S. 186]

1.4 Versuche

1.4.1 Wasserstoffspektrum

Hintergrund Ziel des Versuches ist die experimentelle Untersuchung des Spektrums von atomarem Wasserstoff. Aus diesem Spektrum kann die Rydberg-Konstante und die Ionisationsenergie von Wasserstoff ermittelt werden.

Zur Anwendung kommt eine Hochspannungs-Gasentladungsröhre. Nach Herstellerangaben ist diese mit Wasserstoff H_2 sehr geringen Drucks (2 hPa) gefüllt. Durch das Anlegen einer Spannung im Bereich oberhalb von ca. 3 kV kommt es zu Lichterscheinungen. Der erste Schritt hierzu ist vermutlich die homolytische Spaltung einer Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung



Der folgende Schritt besteht in der Anregung des Elektrons, d. h. Anhebung auf ein höheres Energieniveau. Im weiteren Verlauf kommt es zu einem Rückfallen auf ein niedrigeres Energieniveau. Dieser Schritt ist von außen zu beobachten, weil hierbei ein Photon mit definierter Wellenlänge emittiert wird. Wichtig für den Verlauf des Versuchs ist, dass atomarer Wasserstoff vorliegt. Molekularer Wasserstoff H_2 besitzt ein abweichendes Emissionsverhalten mit einer größeren Anzahl von Spektrallinien.

Das Licht der Entladungslampe wird einer Spektralanalyse unterzogen. Dies geschieht mit einem einfachen Spektrometer. Die Intensität des emittierten Lichts ist ohne Bedeutung. Die Wellenlänge des Lichts kann mittels einer Natrium-Dampflampe selbst kalibriert werden.

Wasserstoff emittiert verschiedene Serien an Licht, von denen die Balmer-Serie sichtbar ist und untersucht werden soll. Die Balmer-Serie lässt sich beschreiben durch die Ritz-Rydberg-Gleichung.

$$W_{12} = hcR_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.17)$$

n_1 kennzeichnet die Quantenzahl vor Beginn der Änderung, n_2 nach der Änderung. Unsicherheiten wegen der Indices sind schnell ausgeräumt. Die Balmer-Serie ist eine Emissions-Serie, d. h. das Atom senkt die potentielle Energie eines Elektrons. Hierbei wird Energie frei. Zum Beginn des Vorgangs hat das Elektron eine höhere Energie als zum Ende. Es gilt also $n_1 > n_2 = 2$. Die Quantenzahl n_2 besitzt den Wert 2, was Kennzeichen der Balmer-Serie ist. Die Energie W_{12} besitzt damit aber negatives Vorzeichen.

Wenn die Energie des Photons bezeichnet werden soll, so gilt

$$W_{\text{Photon}} = -W_{12} = hcR_H \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (1.18)$$

Tab. 1.9 Linienspektrum
des Wasserstoffatoms
(Balmer-Serie)

n_1	λ [nm]
3	656,28
4	486,13
5	434,05
6	410,17
7	397,00
8	388,80
9	383,54
10	397,79
11	...

Die in der Literatur mitgeteilten Werte der Balmerreihe (vgl. [Ger89, S.585]) sind in Tab. 1.9 zusammengestellt.

Versuchsaufbau Der Versuchsaufbau besteht aus einer Gasentladungsröhre (z.B. Pohl-sche Röhre) und einer Hochspannungsquelle. Die Hochspannungsquelle liefert typischer-weise Spannungen um 10kV und einen Strom in Höhe von 20mA. Nach der Zündung der Gasentladung wird das Gas leitend, was dazu führt dass die Hochspannungsversorgung die eingebaute Strombegrenzung aktiviert, was auf Spannungen von etwa 3kV führt. Die auftretenden hohen Spannungen erfordern einen sachgerechten Umgang, da erhebliche Ver-letzungsgefahr besteht. Es ist sinnvoll, beide Baugruppen durch ein Plexiglasgehäuse von den Experimentierenden zu trennen. Es sind ordnungsgemäße, elektrisch geprüfte Geräte und Verkabelungen anzuwenden. Ferner besteht der Aufbau aus einem Spektrometer. Der Versuch ist damit recht einfach gehalten.

Das vom Spektrometer gelieferte Spektrum ist in Abb. 1.9 mit logarithmierten Ampli-tuden dargestellt. Sehr gut erkennbar sind zwei Peaks bei den Wellenlängen 656 nm und 486,5 nm. Dies entspricht den Übergängen $n_2 = 3$ bzw. 4. Im kurzwelligen Bereich sind zwei weitere sehr schwache Peaks erkennbar, die ihre Lage ebenfalls im theoretisch erwarteten Bereich besitzen. Die Vermessung dieser Emissionslinien setzt bereits hohe Anforderungen an das verwendete Spektrometer. Die Photonen besitzen zwar eine vergleichsweise hohe Energie, die entsprechenden Quantenübergänge treten mit geringerer Häufigkeit auf, was diese Linien vergleichsweise dunkel erscheinen lässt. Im Wellenlängenbereich zwischen 555 und 630 nm treten unerwartete Emissionen auf. Dies ist auf Emissionen von Fremdatomen bzw. -molekülen zurückzuführen, die sich in der Gasfüllung befinden.

Auswertung Die Gültigkeit der Ritz-Rydberg-Gleichung kann mittels experimenteller Daten überprüft werden, in dem die Photonenenergie durch die Wellenlänge λ ausgedrückt wird. Wegen $W = hc/\lambda$ und $n_2 = 2$ gilt

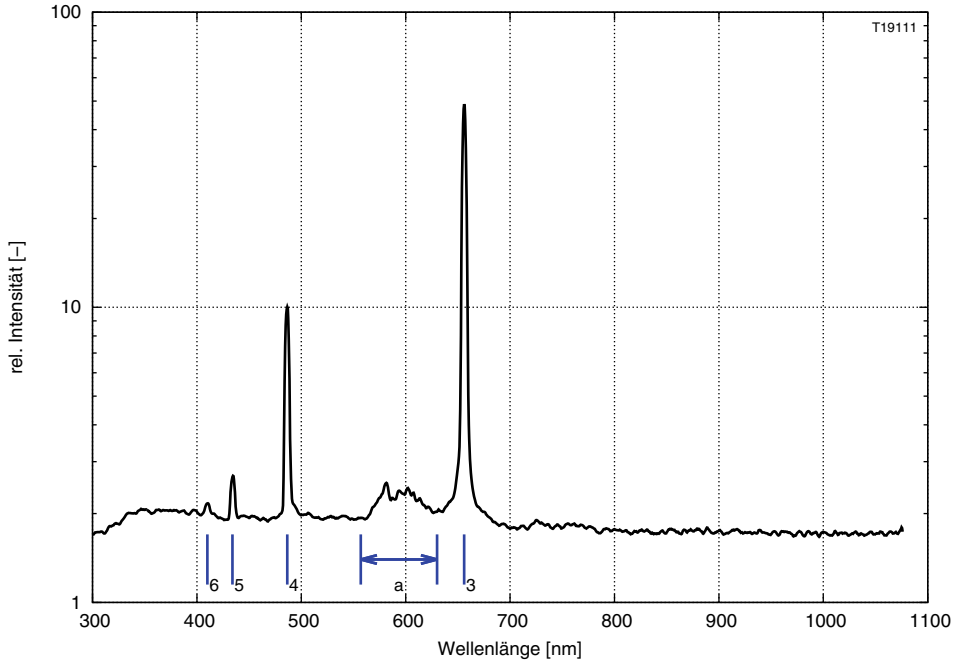


Abb. 1.9 Emissionsspektrum einer Wasserstoff-Entladungslampe. Neben den erwarteten scharfen Peaks treten weitere Emissionen mit geringer Intensität auf (Bereich a)

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (1.19)$$

Eine Auftragung $1/\lambda$ über $1/n_1^2$ ergibt theoretisch eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt $R_H/4$ und der Steigung $-R_H$. Die Rydberg-Konstante kann somit doppelt bestimmt werden. Abb. 1.10 zeigt auszugsweise die Auftragung der Daten aus Tab. 1.9. Die Approximation liefert eine Gerade der Form $y = a_0 + a_1 \cdot x$ mit den Koeffizienten $a_0 = 2,74276e+06$ und $a_1 = -1,09711e+07$. Nachrechnen zeigt, dass die Rydberg-Konstante aus den Wellenlängen der Wasserstoffemission bestimmbar ist.

Die Rydberg-Konstante besitzt die praktische Bedeutung des Kehrwertes der Wellenlänge eines Photons bei vollständiger Ionisierung. Es gilt

$$W_{12,\infty} = \frac{hc}{\lambda_\infty} = hcR_H \quad (1.20)$$

Mit $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, $c = 2,99792 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ und $R_H = 1,09711 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ folgt $W_{12} = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV}$. Es wird den Experimentierenden überlassen, diesen Wert mit den eigenen Messwerten zu bestätigen.

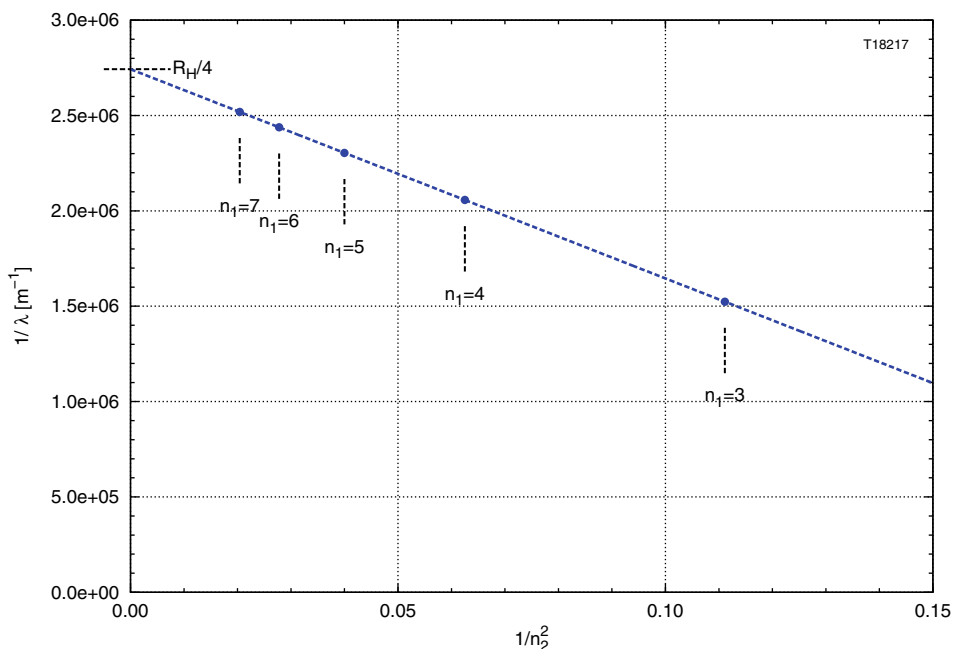


Abb. 1.10 Auftragung zur Überprüfung der Ritz-Rydberg-Gleichung

1.4.2 Flammenfärbung

Aufbau Der Aufbau besteht aus einem Gasbrenner, der eine nichtleuchtende Flamme erzeugt. Im vorliegenden Versuch wird ein handelsüblicher Propanbrenner verwendet. Wichtig ist die Sauberkeit der Brennerdüse. Anhaftende Fremdstoffe verändern das Spektrum des emittierten Lichts.

Auf einem Uhrglas wird eine kleine Substanzmenge eines Salzes, z. B. Natriumchlorid ausgebracht. Schöne Farbfärbungen werden z. B. auch durch Strontiumnitrat, Kupfersulfat, Bariumnitrat, Borsäure erhalten. Mit einem Tropfen Wasser wird eine konzentriertere Lösung des Salzes erzeugt. Ein Tropfen der Lösung wird unter Verwendung eines Magnesiastäbchens aufgetupft und anschließend in die Flamme gebracht. Bei den Stäbchen handelt es sich um ca. 1 mm dicke Stäbchen aus Magnesiumoxid-Keramik. Die Färbung der Flamme lässt sich ohne weitere Hilfsmittel beobachten.

Der experimentelle Aufbau ist sinnvoll durch einige Entladungslampen zu ergänzen. Im Falle des Natriumchlorids sollte eine Natriumdampf Lampe und ein beliebiger anderer Entladungslampentyp (z. B. eine Quecksilberdampf Lampe) verwendet werden. Sinnvoll ist auch der Einsatz eines Spektrometers, mit dem das Lichtspektrum der Entladungslampe und der Flamme untersucht werden kann. Das Licht der Entladungslampe wird ferner auf die

leuchtende Flamme gerichtet und auf einen dahinter liegenden Schirm aus weißem Papier projiziert.

Im vorliegenden Fall wird ferner ein einfaches Spektrometer zum Einsatz gebracht. Das Licht der Flamme wird hierzu mittels eines 50 mm Photoobjektivs auf die Empfangsoptik des Spektrometers fokussiert.

Auswertung Abb. 1.11 zeigt die Flammenfärbung mit Natriumchlorid. Der Versuchsaufbau wird mit einer Na-Dampflampe beleuchtet. Zu beachten ist, dass nur der leuchtende Teil der Flamme einen Schatten auf dem Projektionsschirm wirft. Der nicht-leuchtende Teil erscheint in dem Versuchsaufbau transparent. Zum Vergleich wurde die Flamme mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe beleuchtet, das zwar ebenfalls ein Linienspektrum besitzt, dessen Linien andere Wellenlängen besitzen als das der Natriumdampflampe. In diesem Fall erscheint die gesamte Flamme transparent.

Durch das Magnesiastäbchen wird Natrium in Form von Na^+ -Ionen in die Flamme gebracht. Wieso wird ein Leuchten der Flamme festgestellt? Das Na^+ -Ion besitzt die Elektronenkonfiguration $\text{Na}^+: 1s^2 2s^2 2p^6$, liegt also bereits ionisiert vor. Ein gewisser, vermutlich sehr geringer Anteil der Natrium-Atome liegt offenbar in einer nicht ionisierten Form vor. In diesem Fall lautet die Elektronenkonfiguration $\text{Na}^+: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Durch Zufuhr

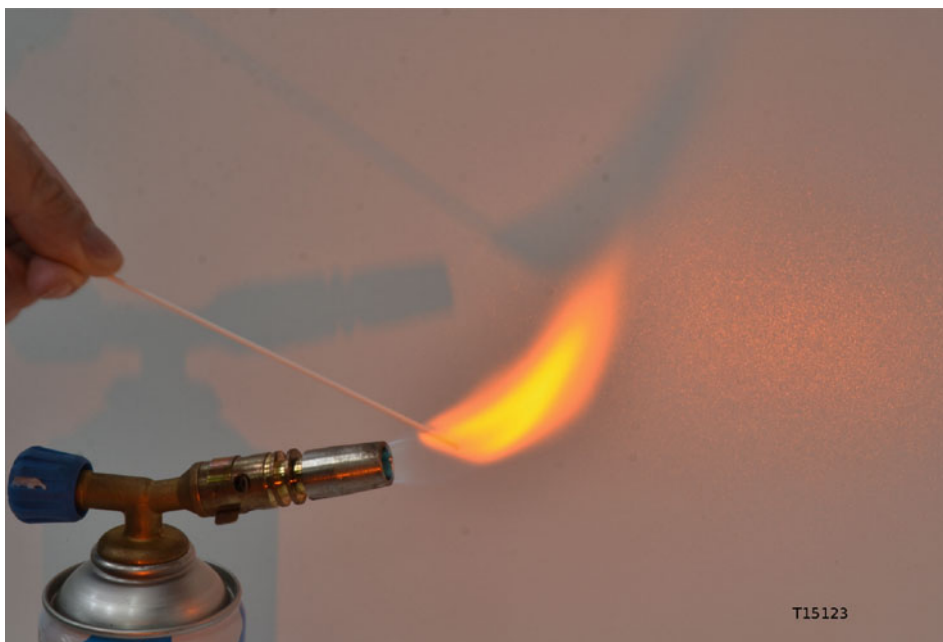


Abb. 1.11 Färbung einer Propan-Flamme mit NaCl-Lösung

thermischer Energie kann das äußerste Elektron in das 3p-Orbital gehoben werden. Es handelt sich dabei um eine Art Anregungsreaktion, die wie folgt geschrieben werden kann:



Nach sehr kurzer Zeit fällt das Elektron wieder in sein angestammtes 3s-Orbital zurück. Infolge des Rückfalls wird ein Photon ausgesendet, dessen Energie genau dem Betrag entspricht, der für die Anregung zuvor zugeführt wurde. Die Energie dieses Photons lässt sich mit einer durch Planck¹² mitgeteilten Beziehung bestimmen:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1.22)$$

Darin bedeutet h die Planck-Konstante $h = 6,626\,069 \cdot 10^{-34}$ [Js], c die Lichtgeschwindigkeit $c = 299\,792\,458$ m/s und λ [m] die Wellenlänge des emittierten Lichts.

Das besondere an dem Experiment ist die beobachtbare Schattenbildung. Das Licht der Natriumdampflampe emittiert Photonen mit genau der passenden Energie, um ein 3s-Elektron in das 3p-Orbital anzuheben. Dabei wird das Photon absorbiert und gelangt daher nicht durch die Flamme zum Projektionsschirm. Diese Photonenabsorption wird in der analytischen Chemie in sog. Atom-Absorptions-Spektrometern (AAS) eingesetzt. Die Schwächung des Lichtes steht dabei in einem kalibrierbaren Zusammenhang mit der Konzentration der anregbaren Atome. Die Absorption von Licht bestimmter Wellenlängen wurde auch von Fraunhofer¹³ untersucht, der das Licht der Sonne spektrometrisch untersuchte. Fraunhofer fand zahlreiche Absorptionslinien, die er durchbuchstabierte. Der Wellenlänge der Natriumabsorption ordnete er dem Kennbuchstaben „D“ zu. Die Emissionslinie, also die D-Linie, ist besonders intensiv, leicht beobachtbar und damit geeignet, Spektrometer und andere optische Geräte zu kalibrieren.

Bei Verwendung einer von Natrium gefärbten Flamme wird das in Abb. 1.12 dargestellte Spektrum erhalten. Das ebenfalls dargestellte Spektrum einer Quecksilber-Dampflampe zeigt ebenfalls ein charakteristisches Linienspektrum, jedoch fehlt die Natrium-Linie. Mit dem Licht einer Hg-Lampe können Natriumatome nicht angeregt werden, die Flamme bleibt für dieses Licht transparent.

Das Natrium-Flammenspektrum in Abb. 1.12 weist einen Peak bei einer Wellenlänge von 589 nm auf. In der Literatur wird dieser Wert als Doppellinie mit den genaueren Werten von 588,995 nm und 589,592 nm angegeben. Diese Genauigkeit wird aber nur von hochauflösenden Spektrometern erreicht. Bei dem kleineren Peak bei etwa 770 nm handelt es sich um ein Artefakt, das bei Messungen mit einfachen Messgeräten auftreten kann. Literaturwerte für Spektrallinien finden sich in der NIST Atomic Spectra Database [ASD18].

¹²Max Planck, deutscher Physiker, 1858–1947. Nobelpreis für Physik 1919.

¹³Joseph von Fraunhofer, deutscher Physiker, 1787–1826.

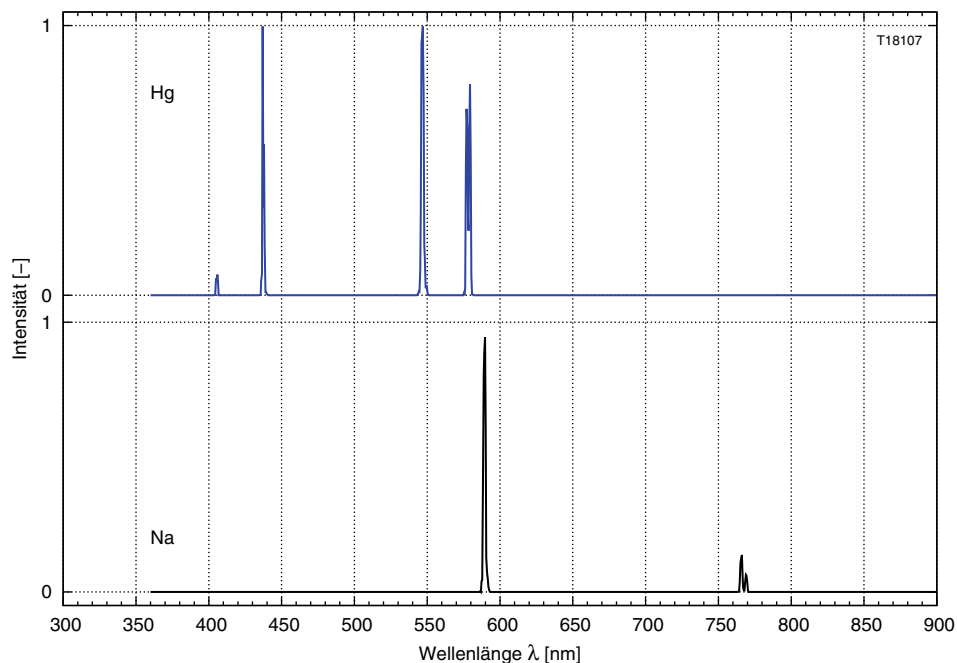


Abb. 1.12 Spektrum einer Flamme unter NaCl-Zugabe sowie das Spektrum einer Hg-Dampfampe

1.4.3 Versuche zu chemischen Bindungen

Versuchsaufbau 1.4.1 Bildung von Ammoniumchlorid.

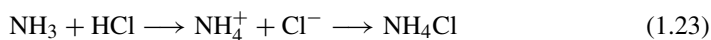
In zwei kleine (50 ml) Bechergläser werden etwa 20 ml einer wässrigen Lösung von Ammoniak (ca. 25 %) bzw. Salzsäure (ca. 25 %) gegeben und mit einem Uhrglas zugedeckt. In einem Abzug werden beide Bechergläser mit Abstand auf eine schwarze Pappe gestellt. Die Pappe verbessert den Kontrast für die visuelle Beobachtung der Reaktion. Beide Uhrgläser werden vorsichtig entfernt und die Anordnung durch ein großes Becherglas (2 L) vor Luftbewegungen geschützt. Das Experiment ist in einem Abzug durchzuführen, da alle beteiligten Stoffe Reizstoffe sind.

V Versuchsergebnis 1.4.1 Bildung von Ammoniumchlorid.

Unmittelbar nach dem Entfernen der Uhrgläser lässt sich das Aufsteigen von „Rauch“ beobachten. Die konzentrierte Salzsäure besteht aus einer Lösung von Chlorwasserstoff und Wasser. Diese Lösung enthält Hydroxoniumionen H_3O^+ sowie Chloridionen Cl^- . Die Existenz der Hydroxoniumionen macht die Salzsäure zu einer Säure. Unmittelbar oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche entsteht eine Gasatmosphäre, die aus Chlorwasserstoff und etwas Wasserdampf besteht. Diese gasförmigen Komponenten diffundieren in den weiteren Gasraum hinein.

Die Lösung von Ammoniak NH_3 in Wasser bildet in der flüssigen Phase Ammonium-Ionen NH_4^+ sowie Hydroxid-Ionen OH^- . Die Lösung ist eine starke Base. Unmittelbar oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche steht die Atmosphäre im Gleichgewicht mit der Lösung. Es sind die Komponenten Ammoniak und Wasser zu finden.

Innerhalb des Versuchsaufbaus kommt es dann zu einer Mischung der Komponenten Ammoniak, Chlorwasserstoff, Wasserdampf und Luft. In der Gasphase vollzieht sich die Reaktion



Der gebildete Stoff NH_4Cl wird als Ammoniumchlorid bezeichnet. Es ist ein weißes Salz, in dem die Ionen in einer Ionenbindung vorliegen. Der in der Gasphasenreaktion gebildete Feststoff sinkt in der Versuchsanordnung zu Boden. Das Ergebnis der Bildungsreaktion in Form eines massiven Niederschlags ist in Abb. 1.13 dargestellt. Das Salz wird mit einem Pinsel in ein Becherglas überführt und kann für weitere Versuche verwendet werden.

Bei diesem Experiment verändern die beteiligten Stoffe ihren Bindungstyp. Im Ammoniak sind Stickstoff und Wasserstoff in einer unpolaren Atombindung gebunden. Beim Lösen von Ammoniak in Wasser entsteht das positiv geladene Ammoniumion, in dem Stickstoff und Wasserstoff ebenfalls kovalent gebunden sind (vgl. [Rie04, S. 98]). Das Ammoniumion ist mit einer Ionenbindung an das Hydroxid-Ion gebunden.



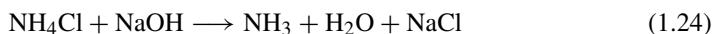
Abb. 1.13 Entstehung von festem Ammoniumchlorid in einer Gasphasenreaktion. Das 2L-Becherglas wurde für das Photo entfernt

Im gasförmigen Chlorwasserstoff liegt eine polare Atombindung vor (vgl. [Vin13, S. 66]). Nach dem Lösen in Wasser wird die Bindung aufgebrochen. Das entstehende Proton H^+ vollzieht eine Hydratisierungsreaktion. Das gebildete Hydroxoniumion H_3O^+ bildet mit einem Chloridion ein Ionenpaar.

Das in der Gasphasenreaktion gebildete Ammoniumchlorid ist ein Salz, in dem Kation und Anion in einer Ionenbindung vorliegen.

Versuchsaufbau 1.4.2 Freisetzung von Ammoniak. In ein Reagenzglas wird eine kleine Probe (ca. 0,5 g) des gebildeten Ammoniumchlorids gegeben. Mit einer Tropfpipette werden zwei Tropfen einer konzentrierten Natronlauge NaOH gegeben. Das entstehende Gas wird mittels eines befeuchteten Universalindikatorpapiers untersucht. Riechprobe! Bei der Riechprobe sollte man sich sehr vorsichtig etwas Luft aus der Umgebung der Öffnung des Reagenzglases zufächeln. Ammoniak ist ein Reizgas.

Versuchsergebnis 1.4.2 Freisetzung von Ammoniak. Das Indikatorpapier zeigt eine basische Reaktion an. Es ist deutlich der Geruch von Ammoniak wahrzunehmen. Zunächst wird sich Ammoniumchlorid in der wässrigen Phase lösen. Die Reaktion zwischen Ammoniumchlorid und Natronlauge führt zur Bildung von Ammoniak, Wasser und Kochsalz:



Ammoniak entweicht, da sich mehr Ammoniak bildet als in der kleinen Flüssigkeitsmenge gelöst werden kann.

Versuchsaufbau 1.4.3 Lösen von Natriumhydroxid. Festes Natriumhydroxid wird in Wasser gelöst. Der Temperaturanstieg der Reaktion wird überwacht. Aus der Temperaturmessung soll die Reaktionswärme der Lösungsreaktion bestimmt werden. Hierzu wird in einem Becherglas ($V = 250 \text{ mL}$, Masse $m_G = 100 \text{ g}$) destilliertes Wasser (Masse $m_W = 200 \text{ g}$) vorgelegt. Das Becherglas wird mit einem Thermoelement zur Messung der Temperatur ausgestattet. Eine Menge m_B von festem Natriumhydroxid (Linsen) wird gewägt. Die Einwage beträgt 16 g. Nach Erreichen eines Temperatúrausgleichs wird die Temperatur eine Weile überwacht und zu einem Zeitpunkt $t = 0$ das Natriumhydroxid dem Wasser zugegeben. Die Messung ist hinreichend langsam und kann manuell vorgenommen werden. Es ist sinnvoll, den Inhalt des Becherglases zu rühren und den Wärmeübergang vom Becherglas an die Umgebung durch eine Isolierung gut einzuschränken.

Versuchsergebnis 1.4.3 Lösen von Natriumhydroxid.

Beginnend mit einer Temperatur von 20°C wird nach einer Auflösedauer von ca. 90 s eine Maximaltemperatur von $38,7^\circ\text{C}$ erreicht. Nach diesem Zeitpunkt geht nur noch sehr wenig NaOH in Lösung, es dominieren die Verluste durch Abkühlung an die Umgebung (vgl. Abb. 1.14).

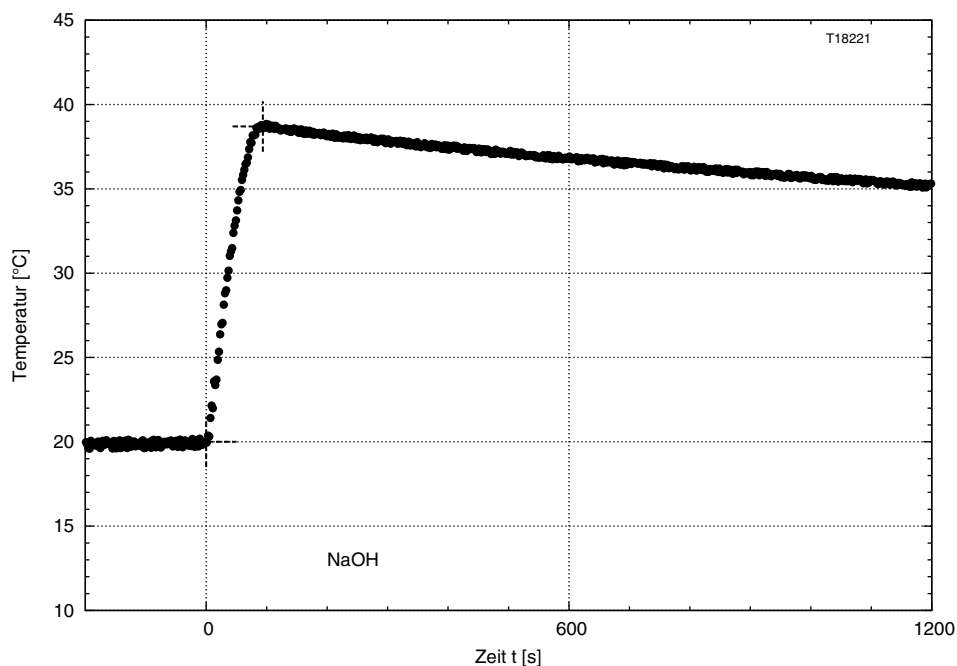


Abb. 1.14 Temperatur-Zeitverlauf beim Auflösen von festem Natriumhydroxid

Die Lösungsenthalpie ist im strengen Sinn definiert als Reaktionsenthalpie der Lösungsreaktion, also als diejenige Wärme, die das System während der Reaktion abgibt. Eine der Randbedingungen ist, dass die beteiligten Stoffe vor und nach der Reaktion eine unveränderte Temperatur besitzen. Im vorliegenden Experiment liegt diese Bedingung nicht vor. Die Reaktionsenthalpie ist aber ermittelbar, wenn die Wärme bestimmt wird, die erforderlich ist, um das System bis zur Anfangstemperatur abzukühlen. Zur Berechnung dieses Wertes ist es erforderlich, die Wärmekapazität C [kJ/K] des Aufbaus zu kennen. Diese kann entweder durch Messung bestimmt werden oder durch eine Abschätzung:

$$\begin{aligned} C &= m_W \cdot c_{p,W} + m_G \cdot c_{p,G} + m_B \cdot c_B \\ &= 0,200 \cdot 4,19 + 0,100 \cdot 0,83 + 0,016 \cdot 1,486 = 0,945 \text{ kJ/K} \end{aligned}$$

Die Indices stehen für Wasser (W), Glas (G) und die Base (B). Bei dem Ansatz wird unterstellt, dass sich die hergestellte Lösung kalorisch ideal verhält, als würden Feststoff und Wasser eine einfache Mischung darstellen. Die Stoffwerte stammen aus Tabellenwerken (vgl. [Reg87, S. 46]). Die freigesetzte Wärme beträgt damit

$$Q = C (\Delta\vartheta) = 0,945 \text{ kJ/K} \cdot (20 - 38,7 \text{ K}) = -17,668 \text{ kJ} \quad (1.25)$$

Das negative Vorzeichen deutet an, dass es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Die molare Lösungswärme ergibt sich aus der übertragenen Wärme durch den Bezug auf die Stoffmenge

$$\Delta H_L = \frac{Q}{n} = \frac{QM}{m} = \frac{-17,668 \text{ kJ} \cdot 40 \text{ g/mol}}{16 \text{ g}} = -44,49 \text{ kJ/mol} \quad (1.26)$$

Dies entspricht dem in der Literatur [HCP15, S. 5–110] genannten Wert von $-44,51 \text{ kJ/mol}$. Trotz der hohen Übereinstimmung besitzt der Aufbau einige systematische Schwächen. Die ungewollte Dicke der „Linie“ in Abb. 1.14 basiert auf der Kombination aus Magnetrührer und Thermoelement zur Temperaturmessung. Zeitlich veränderliche Magnetfelder induzieren in Thermoelementen sehr kleine Spannungen, die fälschlich als periodische Temperaturänderung wahrgenommen werden. Während der Reaktion erwärmt sich das Becherglas, was rechnerisch berücksichtigt wurde. Die Frage ist hier aber, ob die gesamte Masse des Glases berücksichtigt werden muss. Ferner sind die Wärmeverluste an die Umgebung nicht erfasst.

Die Freisetzung von Lösungswärme besitzt zwei verschiedene Mechanismen. Der erste basiert auf der Zerstörung des Kristallgitters während der Reaktion. Hierfür wird Energie benötigt. Der zweite Mechanismus ist der Aufbau einer Hydrathülle um die in Lösung gegangenen Ionen. Mehrere Wassermoleküle pro Ion gehen eine Bindung ein, die Bindungsenergie wird hierbei frei. Die messbare Lösungswärme stellt die Differenz beider Energien dar. Bei zahlreichen elektrochemischen Vorgängen spielt die Hydratisierung eine Rolle. Immer wenn Ionen aus einem Elektrolyten abgeschieden werden, muss das Ion sich seiner Hydrathülle entledigen. Hierfür muss die Bindungsenergie aufgebracht werden. Der Vorgang ist leider nicht isoliert beobachtbar. Durch Experimente wie dem hier vorliegenden kann aber ein Eindruck hiervon gewonnen werden.

Versuchsaufbau 1.4.4 Hygroskopische Eigenschaften der Schwefelsäure

Auf ein Uhrglas wird mittels Pipette ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Das Uhrglas wird auf eine Analysenwaage gestellt, die Anzeige etwa in 2-Minutenabständen notiert. Dauer etwa 1 h.

V Versuchsergebnis 1.4.4 Hygroskopische Eigenschaften der Schwefelsäure

Im einem durchgeführten Fall beträgt die Masse des aufgesetzten Tropfens 209 mg. Die Angezeigte wächst linear mit der Zeit an, nach einer Stunde ist diese auf 232 mg angewachsen. Dies entspricht einer relativen Zunahme von $11 \% h^{-1}$.

Die Zunahme basiert auf einem Diffusionsprozess unmittelbar oberhalb der Tropfenoberfläche. In der Umgebungsluft befindet sich in geringem Umfang Wasserdampf (etwa 5–15 g Wasser je kg Luft), der von der Schwefelsäure aufgenommen wird. Die Wassermoleküle werden zur Hydratisierung der Schwefelsäure absorbiert. Der auftretende Stoffstrom ist proportional zum Partialdruck des Wasserdampfes in der Luft. Dies kann leicht überprüft werden, in dem verschiedene Uhrgläser mit Tropfen belegt werden und diese in

Umgebungen mit unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit gebracht werden. Ein Stoff, der die Fähigkeit besitzt Wasser aus der Luft aufzunehmen wird als hygroskopisch bezeichnet.

Der umgekehrte Vorgang entspricht der Verdunstung z. B. eines Wassertropfens, der ebenfalls mit einer Waage beobachtet werden kann. Auch hier hängt die Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses von Konzentrationsgradienten, also von räumlichen Konzentrationsunterschieden ab. Legen Sie einen befeuchteten Abschnitt eines Papiertaschentuchs oder Filtrierpapiers auf eine Analysenwaage!

Versuchsaufbau 1.4.5 Lösen von Calciumchlorid

In einem kalorimetrischen Experiment soll diejenige Wärme ermittelt werden, die beim Auflösen von Calciumchlorid frei wird. Zum Einsatz kommt das wasserfreie Salz CaCl_2 sowie das Dihydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Das wasserfreie Salz wird aus Calciumchlorid-Hexahydrat durch Trocknung oberhalb 175°C , das Dihydrat durch Trocknung bei Temperaturen oberhalb 45°C hergestellt (vgl. [Hol07, S. 1242]).

Der Aufbau besteht aus einem Becherglas (250 mL, schlanke Bauform, Masse 121 g), das außen mit einer dünnen Wärmeisolierung versehen und in ein größeres Becherglas gestellt wird. Vorgelegt werden 150 mL Wasser von Umgebungstemperatur. Ein weiteres mit Wasser gefülltes Becherglas dient als Vergleichsmessstelle für eine Temperaturmessung auf Basis eines Thermoelements. Nach einem Temperatúrausgleich wird eine Stoffmenge von 0,15 mol Salz zugegeben und der Temperaturanstieg vermessen.

V Versuchsergebnis 1.4.5 Lösen von Calciumchlorid

Die Einwaage des wasserfreien Salzes beträgt 16,1 g, die des Dihydrates 21,3 g. In beiden Fällen wird die gleiche Stoffmenge von $n = 0,145$ mol eingesetzt. Bei der Zugabe des wasserfreien Salzes erfolgt eine heftige Reaktion, bei der ein Zischen wahrnehmbar ist. Abb. 1.15 zeigt die Temperatur-Zeitverläufe der Hydratisierungsreaktionen.

Bei der Auflösung des wasserfreien Salzes erhöht sich in dieser Anordnung die Temperatur um 16°C , bei der Verwendung des Dihydrates lediglich um 8°C . Die Reaktionen setzen offenbar Wärme frei, sie sind exotherm. Die freigesetzte Wärme wird durch eine Berechnung abgeschätzt. Hierzu wird unterstellt, dass die Masse der Salzlösung bekannt ist sowie die zugehörige spezifische Wärmekapazität. Vereinfachend wird die für Wasser (Index W) eingesetzt. Die Erwärmung des Becherglases (Index G) wird ebenfalls berücksichtigt. Die übertragene Wärme beträgt im Fall des wasserfreien Salzes

$$\begin{aligned} Q &= ((m_W + m_S) \cdot c_{p,W} + m_G \cdot c_{p,G}) \cdot \Delta\vartheta \\ &= ((150 + 16,1) \cdot 4,19 + 121 \cdot 0,83) \cdot 16 \\ &= 17742\text{J} = 17,74\text{ kJ} \end{aligned} \quad (1.27)$$

Die molare Lösungsenthalpie beträgt damit

$$\Delta H_L(\text{CaCl}_2) = \frac{Q}{n} = \frac{17,74\text{ kJ}}{0,145\text{ mol}} = -87,9\text{ kJ/mol} \quad (1.28)$$

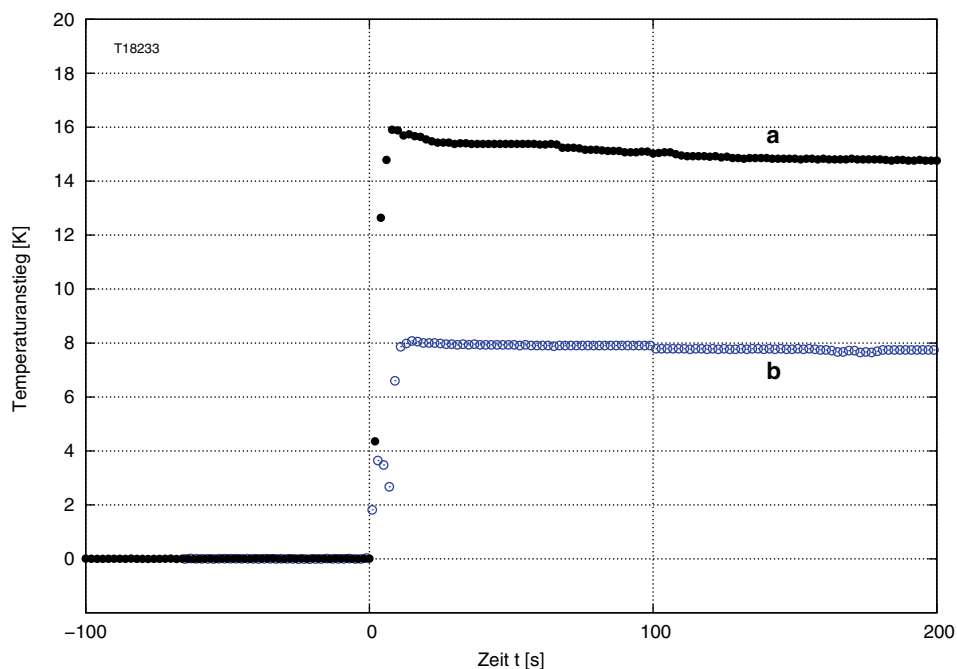


Abb. 1.15 Temperatur-Zeit-Verlauf der Hydratisierung von Calcium-Chlorid. (a) wasserfrei, (b) Dihydrat

Bei der Berechnung wurden die Massen in der Einheit [g] eingesetzt, die spezifischen Wärmekapazitäten in der Einheit [J/g K]. Eine analoge Berechnung für das Dihydrat liefert

$$\Delta H_L(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = -45,1 \text{ kJ/mol} \quad (1.29)$$

Bei der Lösung eines Salzes kommt es zu einem Aufbrechen der Kristallgitter. Die freigesetzten Ionen reagieren mit dem Lösungsmittel Wasser unter Bildung der Hydrathüllen. Bereits hydratisierte Salze nehmen weniger Wassermoleküle auf als die wasserfreien Salze. Im vorliegenden Fall sind die Lösungen nach Abschluss des Lösungsvorgangs identisch. Das wasserfreie Salz hat zwei mol Wasser je mol Salz mehr aufgenommen als die teilhydratisierte Variante. Der Unterschied der frei gewordenen Wärme in Höhe von 42,8 kJ/mol gibt einen (ungefähren) Eindruck von der Bindungsenergie zweier Wassermoleküle beim Einbau in die Hydrathülle des Salzes.

Einen Vergleich des vorliegenden Ergebnisses mit Daten aus der Literatur erlaubt Tab. 1.10. Die wasserfreien Salze zeigen starke exotherme Lösungsreaktionen. Mit steigender Hydratisierungsstufe wird die freigesetzte Wärme geringer. Die bereits hydratisierten Salze nehmen schließlich Wärme beim Auflösen aus der Umgebung auf.

Tab. 1.10 Lösungsenthalpien ΔH_L ausgewählter Salze

Verbindung	ΔH_L [kJ/mol]	Quelle
CaCl ₂	−83,9	[Hol07, S. 1292]
	−86	[Sch95, S. 199]
CaCl ₂ · 2H ₂ O	−45	
CaCl ₂ · 6H ₂ O	+14,4	[Hol07, S. 1292]
Mg(NO ₃) ₂	−91,5	[Jos73, S. 162]
Mg(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	−43,2	[Jos73, S. 162]
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	+18,2	[Jos73, S. 162]
CaSO ₄	−21,5	[Sch75, S. 199]
CaSO ₄ · 2H ₂ O	+1,3	[Sch75, S. 199]

Bei einem Vergleich eigener Messwerte mit Werten aus der Literatur sind zum einen die eigenen Fehlerquellen zu berücksichtigen. Im vorliegenden Fall erhöht die fehlende Kalibrierung des Kalorimeters und das Auftreten von Wärmeverlusten an die Umgebung die Messunsicherheit. Es tritt ferner das systematische Problem auf, dass die Lösungswärme noch von der Ionenkonzentration der entstehenden Lösung abhängt. Aus diesem Grund wurden im eigenen Experiment die Einwaagen so gewählt, dass die gleiche Stoffmengenkonzentration in Höhe von etwa 1 mol/L erhalten wird und damit ein Vergleich zumindest innerhalb der eigenen Versuchsreihe möglich ist.

1.5 Übungsaufgaben

Aufgaben

Aufgabe 1.5.1 Ionenmasse

Berechnen Sie die relative Abweichung der Masse eines Natriumatoms und eines Natriumions Na⁺.

Aufgabe 1.5.2 Anregungsenergie

Die Wellenlänge der Natrium-D-Linie beträgt etwa 588 nm. Berechnen Sie die Energie, die bei Rückfall eines Elektrons im Natriumatom vom 3p- in das 3s-Orbital freigesetzt wird. Geben Sie diese Energie auch in der Einheit kJ/mol an.

Aufgabe 1.5.3 Ionisierungsenergie

Die erste Ionisierungsenergie des Natriums wird in der Literatur [HCP15] mit 5,139 eV angegeben. Geben Sie diese Energie in der Einheit J und in der Einheit kJ/mol an.

Aufgabe 1.5.4 Ionisationsenergie (Balmer)

In einem Experiment emittiert Wasserstoffgas Photonen mit der Energie 2,552 eV. Es möge sich um Photonen handeln, die beim Rückfallen vom Niveau $n_1 = 4$ auf das Niveau $n_2 = 2$ emittiert werden. Es handelt sich damit um eine Emissionslinie der Balmer-Serie. Welche Wellenlänge hat das emittierte Licht? Berechnen Sie unter Verwendung der Ritz-Rydberg-Gl. die Ionisationsenergie von Wasserstoff.

Aufgabe 1.5.5 Photolyse

Photonen können Energie auf chemische Bindungen übertragen und diese dabei zerstören. Ein solcher Vorgang wird als Photolyse bezeichnet. Berechnen Sie die erforderlichen Wellenlängen, um eine Cl-Cl-Bindung bzw. eine H-H-Bindung zu lösen. Liegen die Wellenlängen im Bereich des sichtbaren Lichts ($380 < \lambda < 750 \text{ nm}$)? (Daten siehe Tab. 1.6).

Aufgabe 1.5.6 Chlorknallgas

Als Chlorknallgas wird ein Gemisch bezeichnet, dass aus gleichen Anteilen Wasserstoff H_2 und Chlor Cl_2 besteht. Dieses Gemisch kann wie nachstehend reagieren:



Berechnen Sie die Energie, um ein mol H_2 und ein mol Cl_2 zu spalten und den Energiegewinn bei der Rekombination zu 2 mol Chlorwasserstoff. Die zur Berechnung erforderlichen Daten sind in Tab. 1.6 angegeben.

Lösungen**Lösung 1.5.1** Ionenmasse

Die Masse eines Natriumatoms beträgt

$$m(\text{Na}) = \frac{M(\text{Na})}{N_A} = \frac{23 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3,819 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \quad (1.31)$$

Das Ion entsteht aus dem Atom unter Abgabe eines Elektrons.

$$m(\text{Na}^+) = m(\text{Na}) - m(e^-) \quad (1.32)$$

Für die relative Abweichung wird damit erhalten

$$\sigma := \frac{m(e^-)}{m(\text{Na})} = \frac{9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}{3,819 \cdot 10^{-26} \text{ kg}} = 2,38 \cdot 10^{-5} \quad (1.33)$$

Es handelt sich dabei um eine extrem kleine Abweichung. Bei der Bestimmung der Molmasse von Ionen spielt der Ladungszustand aus praktischer Sicht offenbar keine Rolle.

Lösung 1.5.2 Anregungsenergie

Nach Planck gilt

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 299\,792\,458 \text{ m/s}}{588 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 3,378 \cdot 10^{-11} \text{ J} \quad (1.34)$$

Beim Übergang von einem Elektron auf ein mol Elektronen vergrößert sich dieser Wert um die Anzahl der Atome je mol, also um den Faktor N_A :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \cdot N_A = 3,378 \cdot 10^{-11} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 203,4 \text{ kJ/mol} \quad (1.35)$$

Lösung 1.5.3 Ionisierungsenergie

Die Ionisierungsenergie beträgt

$$E_I = 5,139 \text{ eV} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV} = 8,233 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (1.36)$$

Zu beachten ist die Identität $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$. Die Angabe einer Energie in der Einheit eV multipliziert mit der Ladung des Elektrons liefert eine Energie in der Einheit J. Der berechnete Wert der Energie bezieht sich auf ein einzelnes Ionisationsereignis. Multiplikation mit der Avogadrokonstanten N_A liefert die Energie in der Einheit J/mol.

$$E_I = 8,233 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 496 \text{ kJ/mol} \quad (1.37)$$

Ein Vergleich der Anregungsenergie und der Ionisationsenergie zeigt, dass die Anregungsenergie rund 2/5 der Ionisationsenergie beträgt.

Lösung 1.5.4 Ionisationsenergie (Balmer)

Die Wellenlänge berechnet sich aus

$$\lambda = \frac{hc}{W} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} [\text{Js}] \cdot 2,998 \cdot 10^6 \text{ m/s}}{1,602 \cdot 10^{-19} [\text{J/eV}] \cdot 2,552 \text{ eV}} = 485 \cdot 10^{-9} [\text{m}] = 485 \text{ nm} \quad (1.38)$$

In dieser Schreibweise ist zu beachten, dass die Photonenenergie in der Einheit [eV] eingesetzt wird. Berücksichtigt ist ein Umrechnungsfaktor $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV}$.

Zur Bestimmung der Ionisationsenergie bedarf es einer Vorüberlegung. Die Ionisationsenergie ist diejenige Energie W_{12} , die bei Wechsel eines Elektrons vom Niveau $n_1 = 1$ auf das Niveau $n_2 = \infty$ aufgebracht werden muss. Die Ritz-Rydberg-Gl. besitzt die Form

$$W = K \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Die Konstante K ist eine Konstante mit $K = hcR_H$. Wenn $n_1 = 1$ und $n_2 = \infty$ eingesetzt wird, so verschwindet die Klammer. Es wird ersichtlich, dass die Konstante K die Ionisationsenergie bedeutet. Wenn, wie im vorliegenden Fall bekannt ist, um welchen Elek-

tronenübergang es sich handelt, dann kann aus der Photonenenergie des Übergangs die Ionisationsenergie bestimmt werden:

$$\begin{aligned}
 K &= W_{12} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)^{-1} \\
 &= -2,552 \text{ eV} \cdot \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{2^2} \right)^{-1} \\
 &= -2,552 \text{ eV} \cdot \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{4} \right)^{-1} \\
 &= \frac{-2,552 \text{ eV}}{-0,1875} \\
 &= 13,6 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

Die Photonenenergie wird hier mit negativem Vorzeichen eingesetzt, da der Übergang vom höheren Niveau zum niedrigeren eine Abgabe von Energie bedeutet. Die Ionisationsenergie des Wasserstoffs kann mit +13,6 eV angegeben werden. Dies stimmt mit dem in Abb. 1.7 dargestellten Wert überein. Die Zahlen können auch so interpretiert werden, dass bei einem „4 → 2“-Übergang 2,552 eV von insgesamt 13,6 eV emittiert werden, das entspricht dem Faktor 0,1875. Dieser Anteil wird durch den Klammerterm der Ritz-Rydberg-Gl. angegeben.

Lösung 1.5.5 Photolyse

Die Bindungsenergie des Chlors ist mit 2,518 eV angegeben. Mit dem Umrechnungsfaktor 1 eV = 1,602 · 10⁻¹⁹ J beträgt die Bindungsenergie 4,03 · 10⁻¹⁹ J. Wegen $E = hc/\lambda$ folgt

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{4,03 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 492 \cdot 10^{-9} \text{ m} \quad (1.39)$$

Die Bindung wird durch Photonen der Wellenlänge von 492 nm zerstört. Es handelt sich dabei um Licht der Farbe blau-grün. Die Bindungsenergie des Wasserstoffs beträgt 4,51 eV. Das Verhältnis der Energien beträgt 4,51/2,518. Die erforderliche Wellenlänge ergibt sich damit zu

$$\lambda = 492 \text{ nm} \frac{2,518 \text{ eV}}{4,51 \text{ eV}} = 275 \text{ nm} \quad (1.40)$$

Die erforderliche Wellenlänge beträgt 275 nm. Diese Wellenlänge liegt im UV-Bereich und damit nicht mehr im Bereich des sichtbaren Lichts.

Lösung 1.5.6 Chlorknallgas

Zur Spaltung von 1 mol Wasserstoff werden 435 kJ benötigt, zur Spaltung von Chlor 243 kJ. Aufzuwenden sind in der Summe 687 kJ. Bei der Rekombination wird die Bindungsenergie des Chlorwasserstoffs frei: 2 · 431 = 862 kJ. Die Differenz zwischen Aufwand und

Energiegewinn beträgt $862 - 687 = 184 \text{ kJ}$. Da zwei Mol Chlorwasserstoff gebildet werden, beträgt die Bildungsenthalpie des HCl etwa 92 kJ/mol . Der Zahlenwert stimmt mit dem der Literatur [Reg87, S. 35] überein.

Literatur

- [ASD18] NIST Atomic Spectra Database. physics.nist.gov/PhysRefData/ASD Zugriff Feb. 2018.
- [Atk13] Atkins, P.W.; de Paula, J.; Physikalische Chemie. 5. Auflage, 2013. Wiley-VCH, Verlag, Weinheim.
- [Ger89] Gerthsen, Chr.; Kneser, H.; Vogel, H.; Physik. 16. Auflage, 1989. Springer Verlag.
- [HCP15] Haynes, W.M., Lide, D.R.; Bruno, T.J.; CRC Handbook of Chemistry and Physics. 96. Hrsg., 2015. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [Hol07] Holleman, A.F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.; Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage, 2007. Walter de Gruyter, Berlin.
- [Jos73] Jost, W.; Troe, J.; Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie. 18. Auflage, 1973. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- [Lin02] Lindström, G.; Langkau, R.; Scobel, W. Physik kompakt 3. Quantenphysik und Statistische Physik. 2. Auflage, 2002. Springer Verlag.
- [May79] Mayer-Kuckuk, T.; Kernphysik. 3. Auflage 1979. B.G. Teubner, Stuttgart.
- [Mes02] Meschede, D.; Gerthsen Physik. 21. Auflage, 2002. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Moh58] Mohler, H. (Hrsg.); Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen. 1958. Verlag Sauerländer. Aarau und Frankfurt/Main.
- [Moo86] Moore, W.J.; Hummel, D.O.; Physikalische Chemie. 4. Auflage, 1986. Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [Mor14] Mortimer, Ch. E.; Müller, U.; Chemie. Das Basiswissen der Chemie. 11. Auflage, 2014. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- [Reg87] Regen, O.; Altmann, R.; Schneider, J.; Chemisch technische Stoffwerte - eine Datensammlung. 2. Auflage, 1987. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main.
- [Rie04] Riedel, E.; Anorganische Chemie. 6. Auflage, 2004. Walter de Gruyter. Berlin, New York.
- [Sch95] Schröter, W.; Lautenschläger, K.H.; Bibrack, H.; Taschenbuch der Chemie. 17. Auflage, 1995. Verlag Harri Deutsch. Thun, Frankfurt a.M.
- [Sch75] Schwabe, K.; Physikalische Chemie. Band 1. 2. Auflage, 1975. Akademie Verlag Berlin.
- [Tip15] Tipler, P.A.; Mosca, G.; Wagner, J.; Physik für Wissenschaftler und Ingenieure. 7. Auflage, 2015. Springer Spektrum.
- [Vin13] Vinke, A.; Marbach, G.; Vinke, J.; Chemie für Ingenieure. 3. Auflage, 2013. Oldenbourg Verlag, München.
- [Wed87] Wedler, G.; Lehrbuch der Physikalischen Chemie. 3. Auflage, 1987. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Wes88] Westermann, K.; Näser, K.-H.; Brandes, G.; Anorganische Chemie. 14. Auflage, 1988. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

Inhaltsverzeichnis

2.1 Masse und Stoffmenge	43
2.2 Reaktionen	47
2.3 Übungsaufgaben	61
Literatur	65

2.1 Masse und Stoffmenge

Zahlreiche chemische Reaktionen folgen einem Schema der Art



A, B, C und D sind die an der Reaktion beteiligten chemischen Stoffe, die auch als Komponenten bezeichnet werden. Die Stoffe A und B werden als Edukte bezeichnet, die Stoffe C und D als Produkte. Substanzmengen, die an einer vollständigen Reaktion beteiligt sind, stehen in einem festen Verhältnis zueinander. Die Aufgabe der Stöchiometrie besteht darin, einen quantitativen Zusammenhang zwischen den Mengen der beteiligten Substanzen herzustellen. In der älteren Literatur wird dies als das Proust-Gesetz der konstanten Proportionen bezeichnet¹. Dies stellte gemeinsam mit dem von Lavoisier² gefundenen Gesetz der Massenerhaltung die Grundlage der Stöchiometrie und wandelte damit die Chemie zu einer exakten Naturwissenschaft.

Die sog. Knallgasreaktion



¹Joseph Louis Proust, französischer Chemiker, 1755–1826.

²Antoine Laurent Lavoisier, französischer Chemiker, 1743–1794.

wird als Reaktion verstanden zwischen 2 „Portionen“ Wasserstoff H_2 und einer „Portion“ Sauerstoff O_2 , bei der sich zwei „Portionen“ Wasser H_2O bilden. Die „Portion“ wird als Stoffmenge n in der Einheit mol ausgedrückt. Ein Mol eines Stoffes enthält $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Diese Konstante wird als Avogadro-Konstante bezeichnet. Der genaue Wert dieser Zahl ergibt sich aus der Definition der Stoffmenge 1 mol. Es handelt sich um die Stoffmenge, die in 12 g Kohlenstoff des Isotops ^{12}C vorhanden ist. Die chemische Gleichung drückt aus, dass 2 mol H_2 mit 1 mol O_2 reagieren. Die Zahlen „2“ und „1“ stellen in Gl. 2.2 die sog. Stöchiometriekoeffizienten dar. Gelegentlich werden Reaktionen wie Gl. 2.2 auch wie folgt interpretiert: zwei Moleküle H_2 reagieren mit einem Molekül O_2 zu zwei Molekülen Wasser. Dies ist zwar denkbar, kann aber nicht ohne Zusatzinformation angenommen werden. Denkbar wäre z. B. dass zunächst ein Molekül Sauerstoff gespalten wird und ein Spaltprodukt mit einem Molekül Wasserstoff reagiert. Dies würde dann die Formulierung nahelegen:



Die Stöchiometrie gibt aber über derartige Details keine Auskunft. Gl. 2.2 und 2.3 sind als gleichwertig anzusehen. Eine Formulierung mit ganzzahligen Stöchiometriekoeffizienten wird lediglich aus praktischen Gründen bevorzugt.

Stoffmengen n und Massen m der Komponenten sind über die sog. Molmasse verknüpft.

$$M := \frac{m}{n} \quad (2.4)$$

Die Molmassen ergeben sich aus dem Aufbau der Komponenten und den Molmassen der beteiligten chemischen Elemente. Für Wasser gilt beispielsweise

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot M(\text{H}) + 1 \cdot M(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18 \text{ g/mol} \quad (2.5)$$

Die Molmassen der Elemente sind Tabellenwerken zu entnehmen (siehe auch Tab. 11.11, S. 528). In der Knallgasreaktion gem. Gl. 2.2 reagieren also offenbar 4 g H_2 Wasserstoff mit 32 g O_2 Sauerstoff unter Bildung von 36 g H_2O Wasser. Es reagieren gasförmige Edukte unter Bildung eines (zunächst) gasförmigen Produkts. Die Bemessung der beteiligten „Portionen“ durch die Angabe einer Masse ist zwar denkbar, praktisch aber schwierig durchführbar. Zweckmäßiger ist bei Gasen die Angabe des jeweiligen Volumens. Zur Berechnung steht das ideale Gasgesetz der Thermodynamik zur Verfügung.

$$\begin{aligned} p \cdot V &= n \cdot R \cdot T \\ &= \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \end{aligned} \quad (2.6)$$

Darin bedeuten p [Pa] der Druck und V [m^3] das Volumen des Gases, n [mol] die Stoffmenge und m [kg] die Masse des Gases sowie $R = 8,3145 \text{ J/mol K}$ die universelle Gaskonstante

sowie T [K] die Temperatur des Gases³. Ein Mol eines gasförmigen Stoffs nimmt unter den sog. Normalbedingungen $p_N = 1,01325$ bar und $T_N = 273,15$ K das Volumen

$$V_m := \frac{V}{n} = \frac{RT_N}{p_N} = \frac{8,3145 \text{ J/mol K} \cdot 273,15 \text{ K}}{1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 0,0224 \text{ m}^3 \quad (2.7)$$

Dieses Volumen entspricht also 22,4 L/mol bzw. 22,4 mL/mmol und wird als spezifisches molares Normvolumen bezeichnet. Anstelle einer Massenermittlung kann im Experiment eine Volumenermittlung unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur treten. Im Fall der Knallgasreaktion reagieren also beispielsweise 44,8 mL H_2 mit 22,4 mL O_2 . Die beteiligten Volumina verhalten sich wie 2:1. Beobachtungen dieser Art veranlasste Avogadro⁴ zu der Vermutung, dass gleiche Gasvolumina gleiche Anzahlen von Molekülen enthalten. Diese Vermutung wird als Avogadrogesetz bezeichnet.

Zur Formulierung der Knallgasreaktion ist die Kenntnis erforderlich, dass Wasserstoff und auch Sauerstoff jeweils als zweiatomiges Gas vorliegen. Zur Formulierung von Reaktionsgleichungen bedarf es offenbar immer der Kenntnis, welche Reaktionspartner vorliegen bzw. an der Reaktion teilnehmen. Ferner ist es erforderlich, den Aufbau der beteiligten Moleküle, also sowohl der Edukte als auch der Produkte zu kennen. Prinzipiell setzt dies eine Strukturaufklärung voraus. Es existieren aber zahlreiche einfache Reaktionen, die bereits gut untersucht und beschrieben sind. Häufig bringen Analogieschlüsse zutreffende Ergebnisse. In der Chemie ist es daher üblich, Reaktionen zu systematisieren und ihnen möglichst markante Namen zu geben. Die oben genannte Knallgasreaktion stellt z.B. eine Oxidationsreaktion im ursprünglichen Wortsinn dar⁵. Inzwischen ist der Begriff der Oxidation allerdings erweitert bzw. verallgemeinert worden. Zahlreiche Reaktionen tragen die Namen ihrer Entdecker und werden daher „Namensreaktionen“ genannt.

Bei der Durchführung von Experimenten ist die Kontrolle der eingesetzten und auch der erhaltenen Substanzmengen von großer Bedeutung. Hierzu werden verschiedene Maßangaben verwendet. Zu nennen sind

- Masse und Massenanteil
- Stoffmenge und Stoffmengenanteil
- Konzentration
- Beladung

Sei i ein Zähler aller Komponenten in einem Gemisch, so ist die Zusammensetzung eines Gemisches gegeben durch die Angabe der Massen m_i . Der Massenanteil ξ_i der Komponente i beträgt

³Druckumrechnung: $1 \text{ bar} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

⁴Lorenzo Amadeo Avogadro, italienischer Chemiker und Physiker, 1776–1856.

⁵Anm.: Der Begriff Oxidation geht auf Lavoisier zurück und bezeichnet allgemein Umsetzungen mit Sauerstoff (Sauerstoff = Oxygenium).

$$\xi_i := \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \cdots + m_{i\max}} \quad (2.8)$$

Analog gilt für den Stoffmengenanteil ψ_i

$$\psi_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \cdots + n_{i\max}} \quad (2.9)$$

Die Umrechnung erfolgt unter Berücksichtigung der Molmassen M_i der einzelnen Komponenten. In Gl. 2.8 können die Massen aus Molmasse und Stoffmenge ausgedrückt werden $m_i = M_i \cdot n_i$ was zur Umrechnung führt

$$\xi_i = \frac{M_i \cdot \psi_i}{\sum M_i \cdot \psi_i} \quad (2.10)$$

Analog gilt

$$\psi_i = \frac{\frac{\xi_i}{M_i}}{\sum \frac{\xi_i}{M_i}} \quad (2.11)$$

Neben der Maßangabe zur jeweiligen Masse der Reaktanden ist auch die Angabe von Stoffmengen üblich. Eine chemische Gleichung entsprechend Gl. 2.1 wird zu diesem Zweck mit sog. Stöchiometrikoeffizienten ν_i versehen:



Chemische Gleichungen lassen sich damit auch in verallgemeinerter Form schreiben. Sei K_i eine Komponente, i ein Zähler, der alle Komponenten erfasst, so lautet eine allgemeine Gleichung

$$\sum_{i=1}^{i_{\max}} \nu_i K_i = 0 \quad (2.13)$$

wobei Produkte mit positiven und Edukte mit negativen Stöchiometrikoeffizienten gerechnet werden.

Zur Durchführung von Experimenten in flüssiger Phase – dies ist der in der Elektrochemie dominierende Aggregatzustand – sind für genaues Arbeiten Maßlösungen herzustellen. Es handelt sich dabei um Lösungen, deren Konzentration möglichst genau bekannt ist. Die Konzentration einer Lösung wird in der Einheit mol/L angegeben und ist definiert als

$$c_A := \frac{n_A}{V} = \frac{m_A}{M_A} \frac{1}{V} \quad [\text{mol/L}] \quad (2.14)$$

Eine Lösung mit der Konzentration 1 mol/L enthält 1 mmol/mL. Neben käuflichen Maßlösungen lassen sich diese herstellen, in dem eine definierte Masse der jeweiligen Komponente durch Wägung abgemessen wird. Die Molmasse der jeweiligen Verbindung, ihre Reinheit und auch etwaige Anteile an Kristallwasser müssen für diese Vorgehensweise bekannt sein. Die Substanz wird sodann in einen Maßkolben überführt und mit dem Lösungsmittel (Was-

ser) bis zu einer Markierung aufgefüllt. Für geringere Ansprüche an die Genauigkeit kann auch ein Standzylinder verwendet werden. Die Einheit 1 mol/L wird in der Laborpraxis auch mit dem Buchstaben „M“ abgekürzt, insbesondere wenn Glasgefäße rasch beschriftet werden.

Die in älteren Lehrbüchern verwendeten Konzentrationsmaße, zu nennen ist die „Normalität“, die „Molalität“ oder die Angabe von Äquivalenz-Stoffmengen „val“, sollten nicht mehr verwendet werden. Auf die Definition dieser Größen wird verzichtet und auf die ältere Literatur verwiesen (z. B. [Nyl69]).

Wenn in ein Reaktionsgefäß eine bestimmte Stoffmenge überführt werden soll, so ist es zweckmäßig diese Substanz entsprechend ihrem Volumen zuzugeben. Hierzu werden Pipetten (z. B. Vollpipetten) verwendet, die es erlauben, z. B. 5, 10, 20 oder 100 ml zu dosieren. In anderen Fällen, werden auch Büretten verwendet. Hier ist es möglich, ein bestimmtes Volumen zu dosieren, etwa bis ein Farbumschlag eines Indikators sichtbar wird und dann das bis dahin umgesetzte Eduktvolumen abzulesen. Bestimmungen dieser Art sind sehr häufig und werden als Titrationen bezeichnet.

In seltenen Fällen erfolgt eine Zugabe auch entsprechend der Masse, etwa durch Wägung oder auch durch Verwendung einer Injektionsspritze, die vor und nach einer Dosierung gewägt wird. Um in diesem Fall die Stoffmenge zu ermitteln, ist es erforderlich, die Dichte der Substanz zu kennen. Diese ist über separate Messungen zu ermitteln oder Tabellenwerken zu entnehmen.

Bei gasförmigen Produkten oder Edukten wird die ideale Gasgleichung zur Ermittlung von Stoffmengen herangezogen. Die Stoffmenge ist dabei im Wesentlichen dem Gasvolumen proportional, wobei aber auch Druck und Temperatur zu berücksichtigen sind.

Fähigkeiten und Fertigkeiten zur Durchführung von Experimenten lassen sich nur erlernen, wenn Experimente unter sachkundiger Anleitung durchgeführt werden. Das Geschick von Experimentierenden beeinflusst die Güte von Messergebnissen, den Verbrauch an Chemikalien und Glasgeräten und die Dauer der Experimente. Nicht selten hängt es vom Geschick der Experimentierenden ab, ob die Ergebnisse von Versuchen überhaupt eine Interpretation zulassen.

Das Prinzip der Stöchiometrie kann am einfachsten anhand einer Anzahl chemischer Reaktionen erklärt werden. Das Lehrbuch von Mortimer [Mor14] eignet sich zur vertiefenden Lektüre. Zahlreiche Aufgaben finden sich auch bei Wittenberger [Wit95].

2.2 Reaktionen

In der Elektrochemie geht es häufig um die Stoffgruppen der Metalle, Salze, Säuren und Basen. Zur erleichterten Einordnung sind typische Reaktionen in Tab. 2.1 zusammengestellt (nach [Cun71, S. 55]).

Säurebildung Die Reaktion eines Nichtmetalls (C, S, N, P) mit Sauerstoff führt zu Nichtmetalloxiden, die ihrerseits mit Wasser zu einer Säure führen (Typ 1a). Diese Eigenschaft führte zur Vergabe des Namens Sauerstoff, da ursprünglich die Anwesenheit dieses Elementes für die Säurewirkung verantwortlich gemacht wurde. Auch die Reaktion (Typ 1b) von Wasserstoff mit Elementen z. B. der Halogensgruppe (F, Cl, Br, J) führen, wie in Tab. 2.1 am Beispiel des Chlorwasserstoffs gezeigt ist, in wässriger Lösung zu einer Säure. Eine weitere Möglichkeit der Bildung einer Säure erfolgt unter gewissen Umständen durch die Einwirkung einer Säure auf ein Salz. Die Voraussetzung hierfür ist, dass die Säure eine ausreichende Stärke hat, die sich in dem Dissoziationsvermögen der Säure ausdrückt. Schwefelsäure ist stärker als Salzsäure. Deshalb bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid auch Chlorwasserstoff. Dieses Edukt gibt dem Chlorwasserstoff bzw. seiner wässrigen Lösung den Trivialnamen „Salzsäure“. In älteren Lehrbüchern ist der Merksatz verzeichnet, dass eine starke Säure eine schwache Säure aus ihren Salzen verdrängt.

Basenbildung Basen bilden sich unter anderem durch die Reaktion eines unedlen Metalls mit Wasser oder die Einwirkung von Wasser auf ein Metalloxid. Basen werden z. B. erhalten durch Reaktion von Natrium oder Kalium mit Wasser, aber auch von Natriumoxid, Kaliumoxid oder Calciumoxid. Zu erwähnen ist an dieser Stelle auch die Bildung von Hydroxidionen durch elektrolytische Vorgänge.

Salzbildung Salze können durch die direkte Reaktion (Typ 3a) zwischen Metall und Nichtmetall entstehen. Nichtmetalle wie z. B. die Halogene (F, Cl, Br, J) kommen auch aus diesem

Tab. 2.1 Bildung von Säuren, Basen und Salzen

Typ	Edukt	Edukt	Reaktion
Säurebildung			
1a	Nichtmetalloxid	Wasser	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
1b	Element	Wasserstoff	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{HCl}$
1c	Salz	Starke Säure	$2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Basenbildung			
2a	Unedles Metall	Wasser	$2 \text{K} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{KOH} + \text{H}_2 \uparrow$
2b	Metalloxid	Wasser	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$
Salzbildung			
3a	Metall	Nichtmetall	$2 \text{Na} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{aq.}} 2 \text{NaCl}$
3b	Metall	Säure	$\text{Zn} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
3c	Metalloxid	Säure	$\text{CuO} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3d	Metallhydroxid	Säure	$\text{KOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
3e	Salz	Salz	$\text{NaSO}_4 + \text{CaCl}_2 \xrightarrow{\text{aq.}} \text{CaSO}_4 \downarrow + 2 \text{NaCl}$

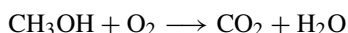
Grund nicht frei in der Natur vor. Die Auflösung von Metallen in Säure kann sehr gut beobachtet werden, wenn unedle Metalle (wie z. B. Zink) in eine starke Säure gebracht werden. Das Entstehen von Wasserstoff kann direkt beobachtet werden. Einige Metalloxide lösen sich in Säuren auf. Dies tritt z. B. dann auf, wenn Metalloxide bei der Lösung in Wasser zunächst ein Hydroxid bildet und dieses dann eine sog. Neutralisationsreaktion (Typ 3d) vollzieht. Die Bildung fester Salze kann ferner eintreten, wenn Gemische aus verschiedenen Ionenarten hergestellt werden und eine Ionenpaarsorte ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt aufweist. In diesem Fall wird das entsprechende Salz ausgefällt. Eine derartige Reaktion wird als „Umsalzung“ oder nach Mortimer als Metathesereaktion (vgl. [Mor14, S. 233]) bezeichnet.

Zur Erklärung der Vorgehensweise bei stöchiometrischen Berechnungen werden einige bekannte Reaktionen vorgestellt, auch zu den einzelnen der in Tab. 2.1 genannten Typgruppen.

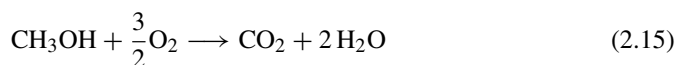
Reaktion 2.2.1 Methanol-Verbrennung

Methanol ist ein einfacher Alkohol mit der chemischen Formel CH_3OH , der als Lösungsmittel, Grundstoff aber auch als motorischer Kraftstoff eingesetzt werden kann. Es handelt sich dabei um ein Derivat des Methans CH_4 , bei dem ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe OH ersetzt ist. Der Kohlenstoff ist vierwertig, der Wasserstoff einwertig und der Sauerstoff zweiwertig. Die Umsetzung soll mit reinem Sauerstoff O_2 erfolgen.

Zur Aufstellung der Reaktionsgleichung werden Edukte und Produkte definiert. Die Edukte dieser Reaktion sind CH_3OH und O_2 . Der Kohlenstoff des Methanols wird unter der Annahme einer vollständigen Verbrennung zu Kohlenstoffdioxid CO_2 umgesetzt, Wasserstoff gelangt in H_2O Moleküle. Die Produkte sind damit ebenfalls definiert. Die unvollständige Gleichung lautet zunächst

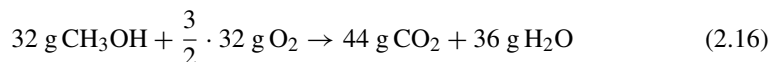


Im nächsten Schritt sind die Stöchiometriekoeffizienten zu ermitteln: Da im Methanol nur ein C-Atom vorhanden ist, lässt sich damit auch nur ein Molekül CO_2 erzeugen. Ferner sind 4 H-Atome gebunden, damit lassen sich 2 H_2O -Moleküle aufbauen. Der Bedarf an Sauerstoff ergibt sich daraus, dass in den Produkten 4 Sauerstoff-Atome auftreten, eines der Edukte aber bereits ein Atom mitbringt. Es sind demnach 3 O-Atome zuzuführen, was durch Zufuhr von 1,5 Molekülen O_2 gelingt. Damit ist die Stöchiometriegleichung vollständig:



Es verbleibt eine Überprüfung. Diese wird als Atombilanz bezeichnet. Auf beiden Seiten der Gleichung müssen alle Atome in der gleichen Anzahl auftreten. Da sich Atomsorten nicht in

andere umwandeln können⁶, erfüllen Reaktionsgleichungen, die eine ausgeglichene Atom- bilanz besitzen, auch das Prinzip der Massenerhaltung. Der Übergang von der Stoffmengen- gleichung auf eine Massengleichung gelingt durch Berücksichtigung der Molmassen. Mit $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ g/mol}$, $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol}$, $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol}$ und $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$ folgt direkt



Es ist direkt erkennbar, dass Atom- und Massenbilanz ausgeglichen sind. Aus den Daten lassen sich Verhältniszahlen als charakteristische Werte bilden. Beispielsweise ist erkennbar, dass das Produkt mit einem Stoffmengenanteil des Produkts aus CO_2 und zu $2/3$ aus H_2O besteht.

Eine weitere Verhältniszahl ist der auf die Methanolmasse bezogene Sauerstoffbedarf

$$\mu_{\text{O}_2} = \frac{48 \text{ g O}_2}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} = 1,5 \quad (2.17)$$

oder die auf den Brennstoff bezogene CO_2 -Produktion zu

$$\mu_{\text{CO}_2} = \frac{44 \text{ g CO}_2}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} = 1,375 \frac{\text{kg CO}_2}{\text{kg CH}_3\text{OH}} \quad (2.18)$$

Die bezogene CO_2 -Menge hängt offenbar nur von der Art des verwendeten Kraftstoffs eines Fahrzeugs ab. Das Ergebnis ist unabhängig davon, ob ein Kraftstoff in einem Verbrennungs- motor oder einer Brennstoffzelle umgesetzt wird.

Reaktion 2.2.2 Bildung von Magnesiumoxid

Einige Metalle können direkt mit Sauerstoff zu Oxiden umgesetzt werden (Typ3a). Das ist oftmals unspektakulär. Beispielsweise überzieht sich Aluminium stets mit einer dünnen, festen Schicht aus Aluminiumoxid Al_2O_3 . Aluminium ist dreiwertig. Auch die Alkalimetalle reagieren spontan. Experimente hierzu sind nicht zu empfehlen, da die Alkalimetalle reaktiv sind und speziell die Lagerung z. B. metallischen Natriums oder Kaliums genau wegen der Reaktionsmöglichkeit mit Sauerstoff problematisch ist. Einfach hingegen gestaltet sich die Oxidation von Magnesium. Hierzu kann ein Magnesium-Band (ca. 4 mm Breite, 0,3 mm Dicke, 10 cm Länge) mit einem Brenner gezündet werden. Magnesium brennt mit einer extrem intensiven Lichtfreisetzung und hohen Reaktionstemperaturen. Das Reaktionspro- dukt steigt zum Teil als Rauch auf. Abzug! Direkten Blickkontakt zur Reaktion unbedingt abschirmen! Blendgefahr. Feuergefahr. Die passende Reaktionsgleichung lautet

⁶Die Radiochemie als Wissenschaftszweig zwischen Atomphysik, Kernphysik und allgemeiner Che- mie befasst sich mit der Umwandlung chemischer Elemente. In der Elektrochemie spielen diese Umwandlungen keine Rolle.



Die Stöchiometrikoeffizienten erschließen sich durch den Blick auf die Elektronenkonfiguration. Mg besitzt zwei Valenzelektronen, O hingegen 6. Der Sauerstoff geht eine Bindung ein, bei der Mg zwei Valenzelektronen zur Verfügung stellt.

Ob Metalle vergleichbare Sauerstoffverbindungen eingehen, hängt davon ab, ob diese „edel“ oder „unedel“ sind. Die Alkalimetalle (Na, K, Rb, Cs) und auch die Erdalkalimetalle (Mg, Ca) gehen sehr gerne Reaktionen mit Sauerstoff ein. Bekannt sind Magnesiumbrände, wenn Fahrzeuge brennen, deren Motor aus Leichtmetall-Werkstoffen mit Magnesiumanteilen gefertigt sind. Diese Brände sind sehr schwer löschar.

Gold, Platin, Iridium und andere Edelmetalle bilden keine Oxide. Silber und Kupfer unter besonderen Bedingungen. Kupfer bildet z. B. schwarzes CuO in einer heißen, sauerstoffreichen Flamme. Bei anderen Metallen erscheinen die Oxide als Anlauffarben, z. B. beim Schweißen von legiertem Stahl. Das bekannte Rosten von Eisen ist ebenfalls Ergebnis einer Oxidation.

Reaktion 2.2.3 Magnesiumhydroxid

Einige Metalloxide vollziehen mit Wasser Reaktionen (Typ 2b). Im Fall des MgO wird erhalten:



Diese Reaktion erlebt in wässriger Lösung eine Folgereaktion



Die Abkürzung „aq.“ bedeutet „aquatisch“, also in wässriger Lösung. Die Bildungsreaktion ist eine Ionenreaktion, das entstandene Magnesiumhydroxid ist ein kristallines Salz, das aus einem Magnesium-Ion und zwei Hydroxidionen besteht. In wässriger Umgebung zerfällt die Ionenbindung unter Auflösung des Kristalls. Alle Ionen umhüllen sich mit Hydratwasser. In diesem Fall enthält die wässrige Lösung freie OH^- -Ionen, was sich durch Verwendung von Universalindikatorpapier feststellen lässt.

Salze, die in wässriger Lösung Hydroxidionen bilden, werden als Basen bezeichnet. Der Doppelpfeil deutet an, dass es sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Die Konzentration der Mg^{2+} -Ionen und der OH^- -Ionen steht im Gleichgewicht mit der festen Phase des Salzes.

Die Konzentration der Ionen wird als Stoffmengenkonzentration c in der Einheit mol/L angegeben:

$$c(\text{Mg}^{2+}) := \frac{n_{\text{Mg}^{2+}}}{V} \quad (2.22)$$

Sofern die Konzentration zu niedrig ist, gehen weitere Ionen der festen Phase in Lösung. Sind zu viele Ionen in Lösung, so scheiden sich diese an der Oberfläche der festen Phase

ab. Die im Gleichgewicht vorhandene Konzentration wird durch das Löslichkeitsprodukt ausgedrückt, einer stoffspezifischen Konstanten. Sie ist definiert als

$$K_L := c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)^2 \quad (2.23)$$

Sofern keine weiteren Stoffe in der Lösung berücksichtigt werden müssen, gilt wegen der Dissoziationsreaktion

$$c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{1}{2} c(\text{OH}^-) \quad (2.24)$$

In diesem Fall wird erhalten

$$K_L = \frac{1}{2} \cdot c(\text{OH}^-)^3 \quad (2.25)$$

Der Zahlenwert des Löslichkeitsproduktes kann Tabellenwerken entnommen werden (vgl. auch 11.9, S. 526). Für die Verbindung $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ist das Löslichkeitsprodukt angegeben mit

$$K_L = 5,61 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3} \quad (2.26)$$

Die Konzentration der OH^- kann direkt berechnet werden:

$$c(\text{OH}^-) = (2 \cdot 5,61 \cdot 10^{-12})^{1/3} = 2,238 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (2.27)$$

In wässrigen Lösungen ist die sog. Autodissoziation des Wassers zu berücksichtigen. Für die Reaktion des Wassers gilt



Die Konzentration der H^+ -Ionen und der OH^- -Ionen sind über das sog. Ionenprodukt miteinander verknüpft

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad (2.29)$$

Die Konzentration der H^+ -Ionen in der Lösung kann damit ebenfalls berechnet werden:

$$c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{2,238 \cdot 10^{-4}} = 4,468 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L} \quad (2.30)$$

Die Konzentration der H^+ -Ionen kann durch die Angabe des sog. pH-Wertes ausgedrückt werden. Es handelt sich dabei um den negativen dekadischen Logarithmus der Konzentration der H^+ -Ionen:

$$\text{pH} = -\log_{10}(c(\text{H}^+)) = -\log_{10}(4,468 \cdot 10^{-11}) = 11,35 [-] \quad (2.31)$$

Dieses Ergebnis kann direkt mit einem pH-Messgerät oder auch Universalindikatorpapier überprüft werden, in dem MgO in Wasser aufgelöst wird. Wenn bekannt ist, dass die verwendeten Chemikalien rein sind, kann das Experiment auch verwendet werden, die Funktion eines pH-Meters zu überprüfen. Es sei darauf hingewiesen, dass Löslichkeitsprodukte und damit die Löslichkeiten von Salzen leicht von der Temperatur abhängen.

Reaktion 2.2.4 Magnesiumnitrid

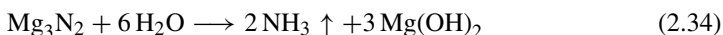
Bei der Verbrennung von Magnesium an Luft ist eine Nebenreaktion möglich. Bei der Verbrennung wird viel Energie frei (385 kJ/mol), es werden hohe Temperaturen erreicht, die zum Schmelzen des Magnesiums führen und auch ausreichen, um z. B. Stickstoffatome N_2 thermisch zu dissoziieren.



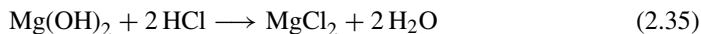
Die dabei entstehenden Stickstoffradikale sind sehr reaktiv und verbinden sich direkt mit Magnesium, z. B. beim Brand von Magnesiumpulver unter Luftabschluss [Cun71, S. 67]. In diesem Fall wird die Verbrennungsreaktion zunächst unter Verbrauch von Sauerstoff unterhalten (Typ 3a), bei eintretendem Sauerstoffmangel dann unter Verbrauch von Stickstoff (Typ 3a):



Es bildet sich Magnesiumnitrid. Je nach Reaktionsführung erscheint diese Verbindung als grünlicher Feststoff. Die Verbindungen zwischen Metallen und Stickstoff werden als Nitride bezeichnet. Die Nitride der Erdalkalimetalle sind in wässriger Lösung instabil und zerfallen



Beim Lösen des Reaktionsproduktes eines Magnesiumbrandes in Wasser entsteht also Ammoniak, dass aus der Lösung gasförmig entweicht. Dies tritt insbesondere dann auf, wenn in basischem Milieu gearbeitet wird, was wegen der Anwesenheit des Hydroxids der Fall ist. Wird das Wasser aber vorher mit Salzsäure angesäuert, führt dies zu einer Neutralisation (Typ 3d) des Magnesiumhydroxids gemäß



zum anderen aber auch zur Bildung von Ammoniumchlorid, da Ammoniak in wässriger Lösung das Ammoniumhydroxid bildet, das ebenfalls von der Säure neutralisiert (Typ 3d) wird.

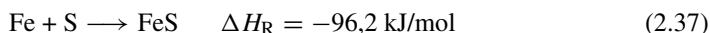


Die OH^- -Ionen werden durch H^+ -Ionen abgefangen und unter Bildung von Wasser neutralisiert. In der Lösung verbleiben NH_4^+ und Cl^- -Ionen.

Das Experiment kann leicht durchgeführt werden, wenn Magnesiumgranulat oder -pulver auf einer feuerfesten Unterlage gezündet wird und der entstehende Brand z. B. mittels einer Blechdose von weiterer Luftzufuhr abgeschirmt wird.

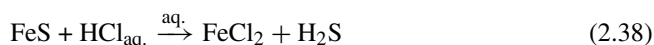
Reaktion 2.2.5 Sulfidreaktion

Eisensulfid entsteht aus der direkten Umsetzung der Elemente (Typ 3a).



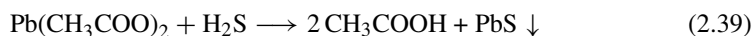
Diese Reaktion lässt sich in einem Reagenzglas mit pulverisierten Edukten ausführen. Ein stöchiometrisches Gemisch wird mit einem Brenner gezündet. Die Reaktion läuft unter Wärmefreisetzung (Glutbildung) ab, ist also exotherm. Die Reaktionsenthalpie ist mit $-96,2 \text{ kJ/mol}$ angegeben [Reg87, S. 37]. Beide Elemente sind in dieser ionischen Verbindung zweiwertig, da Schwefel die gleiche Konfiguration der Valenzelektronen besitzt wie Sauerstoff. Beide Elemente vollziehen daher oftmals vergleichbare Reaktionen und bauen Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften auf. Die Bezeichnung stöchiometrisches Gemisch bedeutet eine Einwaage im Verhältnis der äquivalenten Stoffmengen, also im Verhältnis $55,845 \text{ g Eisen}$ und $32,065 \text{ g Schwefel}$. Bei einem etwaigen Schwefelüberschuss entweicht dieser in gasförmiger Form und bildet an kalten Stellen eine feste Phase elementaren Schwefels. Dieser Vorgang der Feststoffbildung unter Auslassung der Bildung einer flüssigen Phase wird als Desublimation bezeichnet. Bei einem Eisenüberschuss verbleibt elementares Eisen in dem Reaktionsprodukt. Dies kann nach Zerkleinerung beispielsweise mit einem Magneten festgestellt werden, der verbleibendes elementares Eisen anzieht.

Eine bekannte Reaktion ist die Umsetzung von Eisensulfid mit Salzsäure (vergleichbar Typ 3c bzw. 3e):



Es entsteht dabei Schwefelwasserstoff. Dieses übel riechende Gas entsteht auch bei natürlichen Prozessen, etwa bei dem bakteriellen Abbau eiweißhaltiger Stoffe. Schwefelwasserstoff ist auch in geringeren Konzentrationen giftig. Arbeiten mit H_2S sind daher stets im Abzug vorzunehmen. Einer der Gründe für die Giftigkeit ist das extrem niedrige Löslichkeitsprodukt vieler Sulfide in wässriger Lösung.

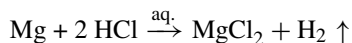
Der H_2S -Nachweis gelingt mit sog. Bleiacetat-Papier. Dieses kann selbst hergestellt werden, in dem Filterpapier getränkt wird mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Bleiacetat $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, der einige Tropfen Essigsäure zugesetzt wurden. Das präparierte Papier wird schonend getrocknet. Nach dem Anfeuchten mit Wasser steht das Papier sofort als H_2S -Nachweis zur Verfügung [Mey75, S. 223]. In der Reaktion



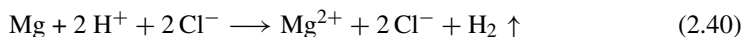
fällt Bleisulfid PbS als schwarzer Niederschlag aus, weshalb die Reaktion als Fällungsreaktion (Typ 3e) bezeichnet wird. Auch andere Metalle, insbesondere Schwermetalle lassen sich aus ihren wässrigen Salzlösungen mit H_2S fällen. Dies kann dazu verwendet werden, die Konzentration von Metallionen in wässrigen Lösungen zu ermitteln. Beispielsweise kann aus einer Pb -haltigen Lösung PbS gefällt werden. Es folgen Filtration, Trocknung und Wägung des Niederschlags. Eine Alternative zur gravimetrischen Untersuchung entsteht in Kombination mit dem elektrochemischen Verfahren der potentiometrischen Untersuchung. Für detaillierte Angaben, insbesondere auch zur pH-Abhängigkeit der Fällungen siehe [Jan95, S. 91 ff.].

Reaktion 2.2.6 Bildung von Wasserstoff

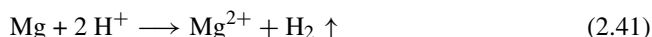
Säuren können Metalle unter Bildung von Wasserstoff angreifen. Ein Beispiel ist die Reaktion von Magnesium in salzsaurer Lösung (Typ3b):



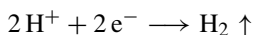
Die Schreibweise ist eine typische stöchiometrische Gleichung, da sie geeignet ist im Sinne einer Bruttoformel die umgesetzten Mengen auszudrücken. Je mol Magnesium entsteht ein mol H_2 -Gas. Die Schreibweise unterstützt aber weniger das Verständnis der Abläufe: Die Lösung verläuft in wässriger Lösung. Salzsäure ist eine starke Säure, sie liegt in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vor. Ebenfalls ist Magnesiumchlorid ein sehr gut lösliches Salz, auch dieses liegt dissoziiert vor. Das Fazit daraus ist, dass die Chloridionen an der Reaktion nicht teilnehmen. Bei Formulierung der Reaktion unter Nennung der in flüssiger Phase vorliegenden Ionen folgt



bzw. nach Kürzung unverändert vorliegender Stoffe



Als Edukt liegt Mg in elementarer Form vor, besitzt also 2 Valenzelektronen in der äußeren Schale. Im Produkt liegt ein zweifach positives Ion vor. Das Mg-Atom hat also zwei Elektronen abgegeben. Diese Elektronenabgabe wird mit dem verallgemeinerten Begriff der Oxidation bezeichnet. Ein Wasserstoffion besitzt im Edukt kein Elektron, nimmt in der Reaktion jeweils ein Elektron auf. Dieser Vorgang der Elektronenaufnahme wird im erweiterten Wortsinn als Reduktion bezeichnet. Oxidationen und Reduktionen treten in Reaktionen gemeinsam auf, da immer ein Reaktand Elektronen aufnimmt, während ein anderer Reaktand diese Elektronen aufnimmt. Bei der Aufstellung dieser sog. Redox-Gleichungen ist neben der Erhaltung der Masse und der Atomspezies auch die Erhaltung der Ladung zu beachten. Redox-Reaktionen lassen sich auch als Gruppe von Teilreaktionen formulieren:



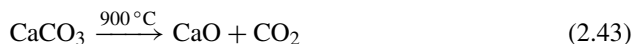
Die Reduktion des Wasserstoffs erfolgt vermutlich ebenfalls in Teilschritten. Das Wasserstoffion nimmt zunächst ein Elektron auf unter Bildung eines neutralen Teilchens mit einem Elektron im 1 s-Orbital. Zwei dieser Atome rekombinieren zum Molekül H_2 , da hierdurch die Edelgaskonfiguration des He angenommen wird. Die Addition beider Gleichungen und Subtraktion der in diesem Fall auftretenden 2 Elektronen e^- führt auf die bereits genannte Gleichung.

Die Bildung von Wasserstoff durch Einwirkung von Säure auf Metalle spielt in der Elektrochemie eine Rolle im Zusammenhang mit der galvanischen Beschichtung von Metallen.

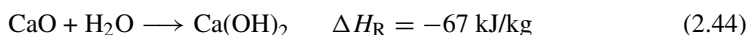
Der ungewollt dabei entstehende Wasserstoff diffundiert in das Metall hinein und besetzt Positionen im Metalkristall. Hierdurch werden die mechanischen Eigenschaften des Metalls nachteilig verändert. Bekannt ist dies unter dem Begriff Wasserstoffversprödung von z. B. Stahl.

Reaktion 2.2.7 Kalkreaktion

Edukt der Kalkreaktion ist Calciumcarbonat. Dieses wird in Steinbrüchen z. B. der geologischen Formationen Trias-Muschelkalk oder Jurakalk gebrochen. Chemisch handelt es sich dabei im Wesentlichen um Calciumcarbonat CaCO_3 , dem Calciumsalz der Kohlensäure. Kalk wird technisch bei hohen Temperaturen oberhalb 900°C gebrannt



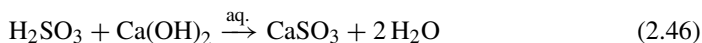
Bei der Reaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion mit dem gasförmigen Produkt CO_2 . Die erforderliche Zersetzungstemperatur ist vom Druck dieser Komponente abhängig (vgl. [Rei93, S. 186]). Bei Atmosphärendruck läuft die Reaktion oberhalb 836°C freiwillig ab. Das entstehende Calciumoxid wird als Branntkalk bezeichnet, einem Stoff mit großer technischer Bedeutung. Branntkalk wird mit Wasser zu sog. Löschkalk umgesetzt:



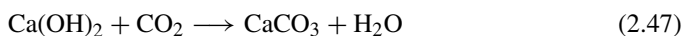
Die Löschreaktion ist exotherm (vgl. [Wes88, S. 517]) und liefert Calciumhydroxid. Die wässrige Lösung oder auch Suspension wird als Kalkmilch bezeichnet, einer technisch bedeutenden Base. Die Löschreaktion entspricht der Reaktion eines Metalloxids mit Wasser (Typ 2b). Verwendet wird diese Base beispielsweise in der Rauchgasreinigung bei der Neutralisation saurer Rauchgasbestandteile. Zu nennen ist die Abscheidung von Schwefeldioxid in wässriger Lösung



mit der Folgereaktion



Das entstandene Calciumsulfit (Salz der schwefeligen Säure H_2SO_3) wird mittels Sauerstoff in wässriger Phase zum Calciumsulfat oxidiert. Calciumsulfat CaSO_4 ist technischer Gips und wird großtechnisch zu Baustoffen verarbeitet. Eine weitere Anwendung ist die Herstellung sog. Kalkmörtel. In Mischungen aus Sand und Löschkalk bindet der Löschkalk unter Aufnahme von Kohlenstoffdioxid und Wasserabspaltung ab:

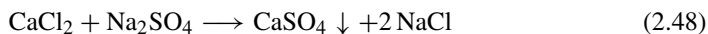


Es ist leicht vorstellbar, dass CO_2 nur dann wirkungsvoll reagieren kann, wenn der Mörtel eine gewisse Restfeuchte besitzt, mit der sich CO_2 zur Kohlensäure H_2CO_3 verbindet, welche dann das Calciumhydroxid neutralisiert (Typ 3c). Das Verfahren wird seit mehr als 2000 Jahren praktiziert und zählt damit zu den ältesten Verfahren. Zahlreiche Gebäude aus dieser Zeit verfügen immer noch über Standsicherheit.

Das Brennen von Kalk lässt sich experimentell im Labor durchführen. Hierzu wird eine Probe aus Kalksteinmehl zunächst bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach dem Abkühlen wird eine Teilmenge von etwa 2 g in einen getrockneten und gewägten Porzellantiegel gegeben und erneut gewägt. Das Brennen erfolgt z. B. bei $820^\circ\text{C}/16\text{ h}$ im Muffelofen. Nach Abkühlung auf ca. 100°C erfolgt die weitere Abkühlung in einem Exsikkator auf Raumtemperatur. Eine abschließende Wägung erlaubt die Ermittlung des Brennverlustes. Der Vergleich mit dem theoretischen Wert erlaubt Erkenntnisse über die Reinheit des Kalksteins.

Reaktion 2.2.8 Gipsfällung

Eine einfache Umsalzsungsreaktion lässt sich durch Mischen einer Na_2SO_4 und einer CaCl_2 -Lösung herstellen. Es fällt Calciumsulfat CaSO_4 aus.



Hierzu wird ein kleines Experiment beschrieben. Es wird eine Lösung A hergestellt aus 2,2 g Na_2SO_4 und 11 g Wasser. Das Salz löst sich schneller, wenn die Lösung mit einem Brenner erwärmt wird. Eine Lösung B wird aus 1,1 g wasserfreiem Calciumchlorid und 11,5 g Wasser hergestellt. Beide Lösungen sind farblos und klar. Von diesen beiden Lösungen werden jeweils 6 g in jeweils ein Reagenzglas abgefüllt und vereinigt. Nach einer Latenzzeit von etwa 20 s wird das Gemisch zunächst milchig, was für Beobachter etwas überraschend wirkt. Anschließend wird erkennbar, dass sich ein reinweißer Feststoff rasch abscheidet. Der Feststoff bildet harte Anhaftungen an der Innenseite des Glases.

Unmittelbar nach dem Mischen liegen in der Lösung die Spezies Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- und SO_4^{2-} vor. Das Löslichkeitsprodukt für den Stoff Gips CaSO_4 ist überschritten. Physikalisch bedeutet dies, dass zunächst eine übersättigte Lösung vorliegt. Sowohl Ca^{2+} als auch SO_4^{2-} -Ionen haben in dieser Situation das Bestreben, ihre Konzentration durch Auskristallisation abzusenken. Eine Kristallisation erfordert aber sog. Kristallisationskeime, d. h. örtliche Positionen, an denen sich die Kristallbildung vollziehen kann. Im einfachsten Fall ist dies ein bereits vorhandener Gipskristall (Impfkristall). Im vorliegenden Experiment kristallisiert der Gips an mikroskopischen Imperfektionen an der Glaswand zu einem harten Belag. Themen dieser Art sind Gegenstand der allgemeinen Anorganischen, der Physikalischen und auch der Technischen Chemie.

Diese Reaktion vollzieht sich beispielsweise in Rauchgasreinigungsanlagen, in denen Chlorwasserstoff in einem ersten Wäscher aus dem Rauchgas ausgewaschen wird. Die Waschflüssigkeit wird sehr sauer gehalten ($\text{pH} < 1$) durch geregelte Neutralisation mit Kalkmilch. Hier entsteht eine CaCl_2 -Lösung. Schwefeldioxid SO_2 wird in einem zweiten

Wäscher ausgewaschen. Die bei $\text{pH}=8$ entstehende schwefelige Säure H_2SO_3 wird mit Natronlauge NaOH neutralisiert. Die Sulfitionen SO_3^{2-} werden im selben Apparat mit Sauerstoff zu Sulfationen SO_4^{2-} umgewandelt. In einem nachgeschalteten Mischreaktor werden beide Lösungen miteinander vermischt. Dabei entsteht Gips durch Überschreitung der Löslichkeitsgrenze.

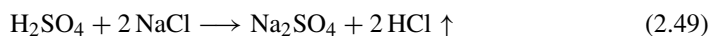
In der Elektrochemie gibt es zahlreiche vergleichbare Beispiele, bei denen durch elektrochemische Vorgänge Stoffe entstehen, die durch Überschreiten örtlicher Löslichkeiten gefällt werden. Hierdurch können weitere Stofftransportprozesse gehemmt werden.

Reaktion 2.2.9 Chlorherstellung nach Weldon

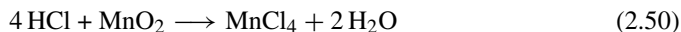
Chlor ist ein industrielles Massenprodukt mit einer Jahresproduktion $>50\text{ Mt/a}$ (weltweit), davon ca. 4 Mt/a aus Deutschland [VCI17]. In dem historischen Verfahren nach Weldon (1866) [Hol07, S. 436] dienen Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein MnO_2 als Edukte. Das Verfahren lässt sich im Reagenzglas nachstellen:

In einem Reagenzglas werden $0,5\text{ ml}$ Wasser vorgelegt und $0,5\text{ ml}$ konz. Schwefelsäure tropfenweise langsam zugegeben. Es kann zu einer starken Erwärmung mit Siedeverzug kommen. Vorsicht! Schutzbrille! Abzug! Substanzmengen nicht erhöhen!. Zu der noch heißen Mischung wird etwa $0,1\text{ g}$ NaCl zugegeben, was zu einer Gasentwicklung führt. Zu dieser Mischung wird eine Spatelspitze (ca. $0,3\text{ g}$) technisches Mangandioxid (Braunstein) zugegeben. Es kommt zu einer starken Chlorentwicklung. Es ist sinnvoll, unter fachkundiger Aufsicht eine Riechprobe vorzunehmen. Hierdurch kann gelernt werden, Chlor sicher zu erkennen. Chlor ist gesundheitsschädlich.

Die Reaktion verläuft in mehreren Stufen. Im ersten Schritt entsteht Chlorwasserstoff (Reaktion vom Typ 1c). Die stärkere Säure verdrängt die schwächere aus ihren Salzen.



Chlorwasserstoff reagiert mit Mangandioxid unter Bildung von Mangan-IV-chlorid

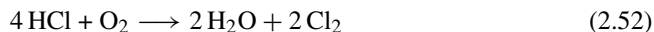


Das Mangan-IV-chlorid zerfällt unter Bildung von Mangan-II-chlorid und elementarem Chlor:

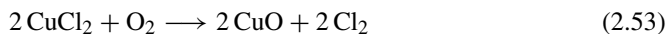


Das Weldonverfahren ist unwirtschaftlich, da große Mengen an Edukten eingesetzt werden müssen. Die Durchführung des Experiments im Labor zeigt anschaulich, dass die Reaktionsrückstände entsorgt werden müssen. Verfahren mit hohen Abfallmengen zur Entsorgung verursachen nicht nur hohe Kosten und hohe Umweltbeeinträchtigungen, sondern sind auch nicht nachhaltig.

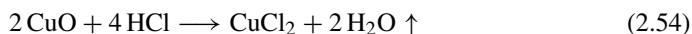
Das Weldon-Verfahren wurde etwa seit 1880 durch das sog. Deacon-Verfahren abgelöst (vgl. [Wes88, S. 253]), bei dem Chlorwasserstoff durch die Direktoxidation mit Sauerstoff umgesetzt wird.



Die Umsetzung erfolgt unter Verwendung eines Katalysators CuCl_2



Das gebildete Kupferoxid reagiert mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Kupferchlorid



Bei hohen Temperaturen ist das gebildete Wasser flüchtig. Die Addition der beiden Gl. 2.53 und 2.54 liefert die Bruttoreaktion des Deacon-Prozesses nach Gl. 2.52. Zu beachten ist, dass es das Merkmal eines Katalysators ist, an einer Reaktion teilzunehmen, ohne dabei durch die Hauptreaktion verbraucht zu werden.

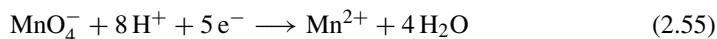
Da diese Reaktion bei hohen Temperaturen (ca. 450 °C) durchgeführt wird, ist sie für die Durchführung in einem Praktikum ungeeignet. Auch das Deacon-Verfahren wurde durch ein besseres Verfahren abgelöst, und zwar durch das elektrochemische Verfahren der Chloralkali-Elektrolyse (vgl. [Bue86, S. 161] oder [Bae13, S. 627 ff.]).

Reaktion 2.2.10 Manganometrie

Da bei chemischen Reaktionen die Stoffmengen bzw. Massen der Edukte und Produkte über die Reaktionsgleichungen verknüpft sind, lassen sich Reaktionen verwenden, quantitative Aussagen über die Zusammensetzung von Stoffgemischen zu treffen. Ein Beispiel hierfür ist die Manganometrie.

Mangan besitzt im Basiszustand die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$. Diese Konfiguration wird auch als Oxidationsstufe 0 bezeichnet. Mangan kann die Oxidationsstufen +II bis +VII annehmen. Der Begriff Oxidationsstufe bezeichnet damit die Anzahl der fehlenden Elektronen gegenüber dem Basiszustand. In der Oxidationsstufe +II fehlen dem Atom also zwei Elektronen, und zwar die des 4s-Orbitals. Die Konfiguration beträgt also $[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$. Das Ion besitzt damit eine zweifach positive Ladung, ist also ein zweifach positives Kation. In der Oxidationsstufe +VII besitzt das Manganatom die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^0 4s^0$ oder vereinfacht auch nur $[\text{Ar}]$. Ein 7-wertiges Kation ist allerdings unbekannt. Stattdessen existiert das sog. Permanganat-Ion MnO_4^- . Es enthält als Zentralatom +7-wertiges Mangan. Ein anderes Oxid des Mangans besitzt die Oxidationsstufe +IV. Dieses Oxid ist ungeladen und entspricht der Formel MnO_2 . Es handelt sich um Braunstein. Die Begriffe Wertigkeit und Oxidationsstufe werden oftmals synonym benutzt.

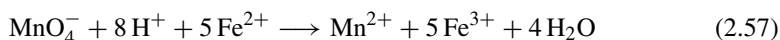
Das Permanganat-Ion MnO_4^- ist ein starkes Oxidationsmittel mit einer intensiven violetten Farbe. Es kann andere Stoffe zur Elektronenabgabe veranlassen. Das Mangan-Atom im Permanganat-Ion nimmt diese Elektronen auf und spaltet dabei Sauerstoff ab. Die Oxidationsstufe des Atoms wird dabei geändert (vgl. [Lin89, S. 338]):



Die Reaktion kann z. B. in Gegenwart von Eisen-II-Ionen ablaufen



Die Gleichungen können auch kombiniert werden, in dem die unter Gleichung mit 5 multipliziert wird und anschließend beide Gleichungen addiert werden. Erhalten wird (vgl. [Jan95, S. 410] oder [Ny169, S. 16])

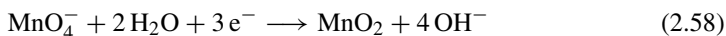


Bei der Überprüfung der Richtigkeit der Reaktion sind die Oxidationszahlen aller Atome, die Atombilanz und die Ladungsbilanz zu überprüfen.

Praktisch lässt sich damit die in einer Probe vorhandene Menge an Eisen-II-Ionen nachweisen. Hierzu wird eine Kaliumpermanganat-Lösung bekannter Konzentration zugegeben. Das Permanganat-Ion wird in der Lösung zersetzt. Da mit dem Erreichen des Äquivalenzpunktes Permanganat-Ionen in der Lösung verbleiben, lässt sich die violette Färbung der Lösung wahrnehmen. Dies kann entweder visuell oder auch photometrisch erfolgen.

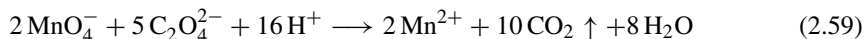
Da ein Reaktand Elektronen aufnimmt und ein anderer Reaktand abgibt, wird eine solche Reaktion auch als Redoxreaktion bezeichnet. Die maßanalytische Bestimmung eines der beiden Reaktanden wird als Redoxtitration bezeichnet.

In alkalischer Lösung erfolgt die Reduktion des Permanganat-Ions nur bis zum Mangan-dioxid (Braunstein, Oxidationszahl +IV) gemäß der Reaktion



Braunstein weist eine intensive Braunfärbung auf, weshalb ein etwaiger Permanganatüberschuss visuell nur schwer zu erkennen ist. Die Titration in saurer Lösung ist daher vorteilhaft.

Interessant ist auch die manganometrische Titration der Oxalsäure. Oxalsäure ist die einfachste der Doppelcarbonsäuren HOOC-COOH . Durch Dissoziation in wässriger Lösung liegt diese als Oxalat-Anion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ vor. Dieses Oxalat-Anion wird von Kaliumpermanganat zu CO_2 und H_2O oxidiert und damit zum vollständigen Zerfall gebracht. Die zugehörige Reaktion gibt Jander [Jan95, S. 410] an mit



Die Reaktion ist zum einen geeignet, den Titer zu kalibrieren. Zum anderen kann damit sehr einfach eine Analyse von Wasserproben auf Calcium durchgeführt werden. Oxalsäure bildet mit Calciumionen in wässriger Lösung sehr schwerlösliches Calciumoxalat, welches nach Filtration und Trocknung gravimetrisch erfasst werden kann.

Technisch wird die permanganometrische Titration z. B. eingesetzt, um allgemeine organische Verschmutzungen in Gewässern auf einfache Weise zu quantifizieren. Hierzu wird eine Gewässerprobe mit Schwefelsäure versetzt und anschließend einer Titration mit Permanganat unterzogen. Zahlreiche Wasserinhaltsstoffe reagieren mit dem bei der Reaktion

vom Permanganat freigesetzten Sauerstoff. Der Verschmutzungsgrad ergibt sich dann aus dem Verbrauch an Permanganatlösung. Dieser wird als der sog. chemische Sauerstoffbedarf CSB_{Mn} angegeben (vgl. [Kno91, S. 236]). Weitere Beispiele zur Manganometrie finden sich bei Wittenberger [Wit95, S. 191].

2.3 Übungsaufgaben

Aufgaben

Aufgabe 2.3.1 Schwefelsäure

Im Labor soll 0,5 L einer verdünnten Schwefelsäure mit einem Massenanteil von 10 % hergestellt werden. Zur Verfügung steht Schwefelsäure mit einem Massenanteil von 80 %. Wie ist die Vorgehensweise? Geben Sie auch die Konzentration und den pH-Wert des Produkts an.

Aufgabe 2.3.2 Zink-Säure-Reaktion

In einem Laborexperiment soll Wasserstoff aus der Reaktion von Zinkgranulat mit Salzsäure hergestellt werden. Welches Volumen nimmt der Wasserstoff ein (20 °C, 1,013 bar) wenn 20 g Zink zur Verfügung stehen? Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf, berechnen Sie die Stoffmenge des Edukts sowie das entstehende Gasvolumen.

Aufgabe 2.3.3 Kalksteinanalyse

In ein Becherglas mit etwa 100 ml einer 20 %igen Salzsäure werden 2,579 g Kalksteinmehl gegeben. Die Masse des Becherglases beträgt vor der Kalksteinzugabe 195,542 g, nach der Kalksteinzugabe 197,036 g. Die Säure schäumt kurz auf. Wie hoch ist der Gehalt an Calciumcarbonat im Kalkstein?

Aufgabe 2.3.4 Rauchgas

In eine Rauchgasreinigungsanlage einer Müllverbrennungsanlage treten $100.000 \text{ m}^3/\text{h}$ Rauchgas ein. Dieses Rauchgas ist mit $1200 \text{ mg}/\text{m}^3$ Schwefeldioxid SO_2 beladen. 80 % der SO_2 -Fracht sollen in einem Rauchgaswäscher abgeschieden werden. Berechnen Sie den Bedarf an dem Neutralisationsmittel $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Aufgabe 2.3.5 Calcium-Bestimmung

Nach Nylén [Nyl69, S. 97] kann der Calciumgehalt in Trinkwasser wie folgt bestimmt werden: Calcium wird als Oxalat CaC_2O_4 gefällt. Dieses wird filtriert, gewaschen und mit einem Überschuss an Schwefelsäure behandelt. Danach wird mit einer Kaliumpermanganatlösung titriert. In einem Experiment verbraucht der Niederschlag aus 200 ml Trinkwasser bei der Titration 12,0 mL einer KMnO_4 -Lösung mit der Konzentration 0,1 mol/L. Berechnen Sie den Calciumgehalt und geben Sie in der Einheit g CaO pro Liter an.

Aufgabe 2.3.6 Sulfatlösung

Sie möchten 1 L eine 1 M CuSO_4 -Lösung herstellen. Es steht Ihnen Kupfersulfat-Pentahydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zur Verfügung. Wie stellen Sie die Lösung her?

Lösungen**Lösung 2.3.1** Schwefelsäure

Schwefelsäure besteht aus den Komponenten Wasser W und Säure S . Der Stoff 1 sei die konzentriertere Säure, Stoff 2 das zur Verdünnung eingesetzte Wasser und Stoff 3 das Produkt, so lautet die Massenbilanz des Vermischungsvorgangs

$$m_1 + m_2 = m_3 \quad (2.60)$$

$$\xi_{1S} \cdot m_1 + \xi_{2S} \cdot m_2 = \xi_{3S} \cdot m_3$$

Die obere Gleichung wird als Gesamtbilanz bezeichnet, die untere als Komponentenbilanz der Komponente „Säure“. Im vorliegenden Beispiel ist der Massenanteil der Säure im Verdünnungswasser $\xi_{S2} = 0$.

Die Masse des gewünschten Produkts wird aus dem Volumen und der Dichte berechnet. Letztere kann Tab. 11.8, S. 524 mit $\varrho = 1066,1 \text{ kg/m}^3 = 1,0661 \text{ g/cm}^3 = 1066,1 \text{ g/L}$ entnommen werden.

$$m_3 = \varrho_3 \cdot V_3 = 1066,1 \text{ g/L} \cdot 0,5 \text{ L} = 533,1 \text{ g} \quad (2.61)$$

An konzentrierter Säure wird benötigt

$$m_1 = \frac{\xi_3}{\xi_1} \cdot m_3 = \frac{0,1}{0,8} \cdot 533,1 = 66,6 \text{ g} \quad (2.62)$$

Die Masse an reiner H_2SO_4 im Gemisch ist $m_{1S} = \xi_1 \cdot m_1 = 0,8 \cdot 66,6 = 53,28 \text{ g}$. Mit der Molmasse für Schwefelsäure $M = 98,08 \text{ g/mol}$ beträgt die eingesetzte Stoffmenge

$$n_{3S} = \frac{m_{3S}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{53,28 \text{ g}}{98,08 \text{ g/mol}} = 0,543 \text{ mol} \quad (2.63)$$

Die Konzentration an Säure beträgt

$$c_3 = \frac{n_{3S}}{V_3} = \frac{0,543 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 1,086 \text{ mol/L} \quad (2.64)$$

Schwefelsäure ist eine starke Säure, die in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vorliegt



Die Konzentration der H^+ -Ionen ist also doppelt so hoch wie die Konzentration der Sulfationen. Sie beträgt

$$c(\text{H}^+) = 2 \cdot 1,086 \text{ mol/L} = 2,173 \text{ mol/L} \quad (2.66)$$

Der pH-Wert ist der negativ dekadische Logarithmus der H^+ -Ionenkonzentration. In diesem Fall wird $\text{pH} = 0,337$ erhalten.

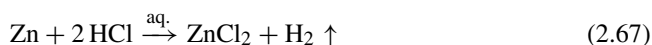
Die Menge an Verdünnungswasser beträgt $533,1 - 66,6 = 466,5 \text{ g}$. Bei der Planung des Mischvorgangs sollte die starke Erwärmung der Hydratisierungsreaktion berücksichtigt werden. Die konzentrierte Säure wird mittels einer Waage in ein Becherglas dosiert.

Etwa 350 g des Verdünnungswassers wird in einem Messkolben mit dem Volumen $V = 0,5 \text{ L}$ vorgelegt. Der Kolben wird mit Eis von außen stark abgekühlt. Die konzentrierter Säure sehr langsam und in sehr kleinen Portionen zugegeben. Dem Produkt wird zwischen den Portionen Zeit gegeben, sich wieder abzukühlen. Wenn der Inhalt des Becherglases überführt ist, dann werden dessen Wandungen mit Wasser abgespült, um restliche Anhaftungen ebenfalls zu überführen. Zum Schluss wird der Messkolben bis zur Markierung aufgefüllt. Vor Benutzung der Lösung ist noch für eine gleichmäßige Durchmischung zu sorgen.

Der Vorgang der Verdünnung starker Säuren hat in der Laborpraxis bereits sehr häufig zu Unfällen geführt. Vorsicht! Schutzbrille, Schutzkittel, Handschuhe, Abzug, eingeplante Zeit und Besonnenheit!

Lösung 2.3.2 Zink-Säure-Reaktion

Die Reaktionsgleichung lautet



Die Stoffmenge des Zinks beträgt

$$n(\text{Zn}) = \frac{m}{M} = \frac{20 \text{ g}}{65,409 \text{ g/mol}} = 0,306 \text{ mol} \quad (2.68)$$

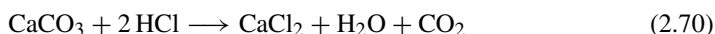
Es werden 0,306 mol Zn verbraucht, es entstehen 0,306 mol H_2 . Das Volumen folgt direkt aus dem idealen Gasgesetz.

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} = \frac{0,306 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/mol K} \cdot 293 \text{ K}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \\ &= 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 7,5 \text{ L} \end{aligned} \quad (2.69)$$

Es entstehen 7,5 L Wasserstoffgas. Anwendung findet die Reaktion in kleinen Gasentwicklern, die Wasserstoff für Laborexperimente, z. B. für Brennstoffzellen bereit stellen können.

Lösung 2.3.3 Kalksteinanalyse

Das Aufschäumen des Kalk-Säure-Gemisches basiert auf der Reaktion



Die Masse des entstehenden CO_2 wird gravimetrisch bestimmt

$$m(\text{CO}_2) = 195,542 + 2,579 - 197,036 = 1,085 \text{ g} \quad (2.71)$$

was einer Stoffmenge von $1,085/44 = 24,65$ mmol entspricht. Die Masse des durch den Säureangriff theoretisch verbrauchten CaCO_3 beträgt

$$\begin{aligned} m(\text{CaCO}_3) &= n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3) \\ &= 24,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 100,075 \text{ g/mol} = 2,468 \text{ g} \end{aligned} \quad (2.72)$$

Der Massenanteil des Calciumcarbonat im Kalkstein beträgt

$$\xi = \frac{2,468}{2,579} = 0,957 \quad (2.73)$$

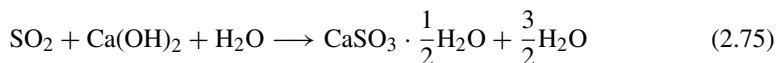
Der Kalkstein enthält nach den Daten dieser Untersuchung 95,7 % Calciumcarbonat.

Lösung 2.3.4 Rauchgas

Zunächst wird der Stoffmengenstrom $\dot{n}(\text{SO}_2)$ des abzuscheidenden Schwefeldioxids aus dem Abscheidegrad η , dem Volumenstrom $\dot{V}$ des Rauchgases und der Eintrittsbeladung x_1 ermittelt.

$$\dot{n}(\text{SO}_2) = \frac{\eta x_1 \dot{V}}{M(\text{SO}_2)} \quad (2.74)$$

Mit dem Abscheidegrad $\eta = 0,8$, dem Volumenstrom $\dot{V} = 100.000 \text{ m}^3/\text{h}$, der Eintrittsbeladung $x_1 = 1,2 \text{ g/m}^3$ sowie der Molmasse 64 g/mol für SO_2 ergibt sich der Stoffmengenstrom zu 1500 mol/h . Die Reaktionsgleichung wird von Baumbach [Bau94, S. 402] angegeben mit



Für 1 mol SO_2 werden also 1 mol des Neutralisationsmittels angegeben:

$$\dot{n}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \dot{n}(\text{SO}_2) = 1500 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (2.76)$$

Der Massenstrom des Neutralisationsmittels folgt daraus zu

$$\dot{m}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot \dot{n}(\text{Ca}(\text{OH})_2) \quad (2.77)$$

Mit der Molmasse $74,092 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ ergibt sich der Neutralisationsmittelbedarf zu 111 kg/h .

Lösung 2.3.5 Calcium-Bestimmung

Die Konzentration von $0,1 \text{ mol/L}$ kann auch als $0,1 \text{ mmol/mL}$ gelesen werden. Ein Verbrauch von 12 mL Permanganatlösung entspricht einem Verbrauch von $1,2 \text{ mmol}$. Gemäß Gl. 2.59 stehen die Stoffmengen Oxalat/Permanganat in einem Verhältnis $5/2$ zueinander. Bei der Titration wurde daher eine Stoffmenge Oxalat in Höhe von

$$\dot{n}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5}{2} \dot{n}(\text{MnO}_4^-) = 3 \text{ mmol}$$

ausgefällt. Das Produkt der Fällung besteht aus CaC_2O_4 , also aus gleichen Stoffmengen Oxalat und Ca^{2+} . Die Stoffmenge an CaO entspricht also ebenfalls 3 mmol. Ein Liter Trinkwasser entspricht der 5fachen der durch Fällung und Titration untersuchten Menge. Die enthaltene Stoffmenge beträgt also 15 mmol, was einer Masse von 600 mg/L Ca^{2+} oder 840 mg/L CaO entspricht.

Das Messergebnis würde durch die Anwesenheit anderer oxidierbarer Stoffe verfälscht werden.

Lösung 2.3.6 Sulfatlösung

Die Molmasse von CuSO_4 beträgt $M(\text{CuSO}_4) = 159,607 \text{ g/mol}$, die des Pentahydrats beträgt $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = 249,682 \text{ g/mol}$.

Die Lösung wird hergestellt durch Einbringen von 249,682 g Pentahydrat in einen Messkolben mit dem Volumen von 1 L. Anschließend wird mit vollentsalztem Wasser aufgefüllt.

Literatur

- [Bae13] Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A. et al. Technische Chemie. 2. Auflage, 2013. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Bau94] Baumbach, G.; Luftreinhaltung. 3. Auflage, 1994. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Bue86] Büchner, W.; Schliebs, R.; Winter, G.; Büchel, K.H.; Industrielle Anorganische Chemie. 2. Auflage, 1986. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Cun71] Cuny, K.-H. (Hrsg.); Chemie. 8. Auflage, 1971. Hermann Schroedel Verlag, Hannover.
- [Hol07] Holleman, A.F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.; Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage, 2007. Walter de Gruyter, Berlin.
- [Kno91] Knoch, W.; Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung. -Chemische und analytische Grundlagen. 1991. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [Lin89] Lindner, E.; Chemie für Ingenieure. 9. Auflage, 1989. M. Lindner Verlag, Karlsruhe.
- [Mey75] Meyendorf, G.; Laborgeräte und Chemikalien. 1975. Aulis Verlag Deubner & CoKG, Köln.
- [Mor14] Mortimer, Ch. E.; Müller, U.; Chemie. Das Basiswissen der Chemie. 11. Auflage, 2014. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- [Nyl69] Nylen, P.; Wigren, N.; Einführung in die Stöchiometrie. 15. Auflage, 1969. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- [Rei93] Reich, R.; Thermodynamik. Grundlagen und Anwendungen in der allgemeinen Chemie. 2. Auflage, 1993. VCH Verlag Chemie, Weinheim.
- [Reg87] Regen, O.; Altmann, R.; Schneider, J.; Chemisch technische Stoffwerte – eine Datensammlung. 2. Auflage, 1987. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main.
- [Jan95] Strähle, J.; Schweda, E.; Jander-Blasius. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 14. Auflage, 1995. S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- [VCI17] Verband der chemischen Industrie e. V. 2017. Chemiewirtschaft in Zahlen.
- [Wit95] Wittenberger, W.; Rechnen in der Chemie – Grundoperationen Stöchiometrie. 14. Auflage, 1995. Springer Verlag, Wien New York.
- [Wes88] Westermann, K.; Näser, K.-H.; Brandes, G.; Anorganische Chemie. 14. Auflage, 1988. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

Inhaltsverzeichnis

3.1 Einheitensystem	67
3.2 Physikalische Größen	68
3.3 Messung elektronischer Größen	77
Literatur	78

3.1 Einheitensystem

Die Größen der Physik, der Chemie und anderer Naturwissenschaften basieren auf einem System von Basiseinheiten. Dabei handelt es sich um Größen, die sich nicht auf andere Größen zurückführen lassen. Im Gegenzug lassen sich alle anderen Größen aus diesen Basisgrößen ableiten. Bei der Ableitung steht immer ein physikalisches Prinzip bzw. Phänomen im Hintergrund. Heute wird allgemein ein Größensystem verwendet, das auf folgenden Grundgrößen und den angegebenen Grundeinheiten basiert.

Grundgröße	Formelzeichen	Einheitensymbol	Einheit
Länge	L	m	Meter
Masse	m	kg	Kilogramm
Zeit	t	s	Sekunde
Stromstärke	I	A	Ampere
Temperatur	T	K	Kelvin
Stoffmenge	n	mol	Mol
Lichtstärke	I_v	cd	Candela

Geschichtlich gesehen hat es durchaus abweichende Größen- und Einheitensysteme gegeben. Zu nennen ist das sog. CGS-System¹, das MKS-System². Dies spiegelt sich beim Lesen speziell der älteren Literatur zum Thema Elektrochemie wieder, da zum Teil Einheiten verwendet wurden, die heute unüblich sind. Im vorliegenden Lehrbuch wird konsequent das SI-System (Système International d'Unités) zur Beschreibung aller physikalischen und chemischen Größen verwendet.

3.2 Physikalische Größen

Ladung Eines der Phänomene ist das Auftreten elektrischer Ladungen. Hierzu gelten einige wichtige Aussagen

- Es existieren positive und negative Ladungen.
- Ladungen sind immer ganzzahlige Vielfache der sog. Elementarladung. Die Elementarladung ist die kleinste denkbare Ladung, sie ist nicht teilbar. Elektronen sind Träger einer negativen, Protonen Träger einer positiven Elementarladung. Ionen sind geladene Atome bzw. Atomgruppen und tragen ein, zwei oder seltener auch mehrere Elementarladungen.
- Es gilt das Prinzip der Elektroneutralität. Materie ist in der Regel ungeladen. Durch Trennung von Ladungen entstehen ebenso viele negative wie positive Ladungen. Ladungen können rekombinieren und sich gegenseitig neutralisieren.
- Zwischen Ladungen wirkt die sog. Coulomb-Wechselwirkung³. Es handelt sich dabei um eine Kraftwirkung. Gleichnamige Ladungen stoßen sich ab, ungleichnamige Ladungen ziehen sich an.

Das Formelzeichen der Ladung ist der Buchstabe Q . Die physikalische Einheit der Ladung ist das Coulomb, Einheitensymbol C. Es handelt sich um ein Vielfaches der Elementarladung, deren Wert mit $e^- = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C angegeben werden kann. Eine Zusammenstellung von Naturkonstanten befindet sich auf S. 518.

Strom Die physikalische Größe Strom ist in unserem Einheitensystem eine Basisgröße. Hierzu bedarf es der Anschauung, dass durch einen Leiter Ladungen transportiert werden. Die Größe Strom bezeichnet die Quantität an Ladungen, die je Zeiteinheit Δt durch einen Leiter transportiert wird. Formelzeichen des Stroms ist der Buchstabe I , die Einheit ist das Ampere⁴, Einheitensymbol A. Ladung und Strom stehen in dem Zusammenhang

$$I = \frac{Q}{\Delta t} \quad (3.1)$$

¹Centimetre-Gram-Second-Système.

²Meter-Kilogramm-Sekunde-System.

³Charles Augustin de Coulomb, französischer Ingenieur und Physiker, 1736–1806.

⁴André-Marie Ampère, französischer Mathematiker und Physiker, 1755–1836.

Die Umrechnung der Einheiten liefert

$$1 \text{ A} = 1 \text{ C/s} \quad (3.2)$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A s} \quad (3.3)$$

In elektrischen Leitern fließen Elektronen, die einen Elektronenstrom bilden. Der Strom 1 A kann in eine Anzahl N an Elementarladungen e^- umgerechnet werden, die durch einen Leiter fließen. Wegen

$$Q = N \cdot e^- \quad (3.4)$$

folgt

$$N = \frac{Q}{e^-} = \frac{1}{1,602 \cdot 10^{-19}} = 6,242 \cdot 10^{18} \quad (3.5)$$

Ein Strom von 1 A entspricht einem Fluss von $6,242 \cdot 10^{18}$ Elektronen je Sekunde.

Elektrisches Feld Ein elektrisches Feld ist ein physikalisches Feld, mit dem sich Kräfte auf Ladungen beschreiben lassen, die infolge der Coulomb-Wechselwirkung auftreten. Jedem Ort $\vec{x}$ im Raum lässt sich die sog. elektrische Feldstärke $\vec{E}$ zuordnen. Dadurch wird eine Kraft $\vec{F}$ auf die Ladung Q beschrieben:

$$\vec{F}(\vec{x}) = Q\vec{E}(\vec{x}) \quad (3.6)$$

Hieraus folgt

$$\vec{E}(\vec{x}) = \frac{\vec{F}(\vec{x})}{Q} \quad \left[\frac{\text{N}}{\text{C}} \right] \quad (3.7)$$

Unter dem Begriff Feldstärke wird die Intensität des elektrischen Feldes verstanden. Die Einheit der Feldstärke ist N/C oder auch V/m.

Arbeit Wenn die Ladung im elektrischen Feld verschoben wird, wird die Arbeit W auf das Teilchen übertragen. Die Begriffe Arbeit und Energie sind Synonyme.

$$dW = -\vec{F}d\vec{x} = -Q\vec{E}(\vec{x})d\vec{x} \quad [\text{Nm}] \quad (3.8)$$

Für die Einheit der Arbeit Nm wird auch die Einheit Joule⁵ verwendet. Erfolgt die Verschiebung von einem Ort x_1 zu einem Ort x_2 so ist die übertragene Arbeit

$$W_{12} = \int_1^2 dW = -Q \int_1^2 \vec{E}(\vec{x})d\vec{x} \quad (3.9)$$

Offenbar ist es zweckmäßig, die Eigenschaft der Ladung Q und die Eigenschaft des Feldes $\int \vec{E}(\vec{x})d\vec{x}$ zu trennen. Dem Integral wird ein eigener Name „Spannung zwischen den Orten 1 und 2“ (vgl. [Ger89, S. 277]) und ein eigenes Formelzeichen U_{12} zugeordnet:

⁵James Prescott Joule, englischer Physiker, 1818–1889.

$$U_{12} := - \int_1^2 \vec{E}(\vec{x}) d\vec{x} \quad (3.10)$$

$$W_{12} = +Q \cdot U_{12} \quad (3.11)$$

Hieraus folgt für die Einheit der Spannung der Quotient aus Arbeit und Ladung J/C . Wegen der großen Bedeutung wurde hierfür die Einheit Volt⁶ V eingeführt.

$$1V := 1 \frac{J}{C} = 1 \frac{Nm}{C} \quad (3.12)$$

Mit dieser Einheit kann auch die Einheit der elektrischen Feldstärke ausgedrückt werden:

$$1 \frac{N}{C} = 1 \frac{Nm}{Cm} = 1 \frac{V}{m} \quad (3.13)$$

Potential Sehr eng mit dem Begriff „Spannung“ ist der Begriff des elektrischen Potentials verknüpft. Hierzu wird zunächst ein beliebiger Ort $\vec{x}_0$ als Referenzort definiert und die Arbeit berechnet, um die Ladung vom Ort $\vec{x}_0$ bis zum Ort $\vec{x}_1$ zu verschieben (analog für den Ort 2):

$$W_{01} = Q \int_0^1 \vec{E}(\vec{x}) d\vec{x} \quad (3.14)$$

$$W_{02} = Q \int_0^2 \vec{E}(\vec{x}) d\vec{x} \quad (3.15)$$

Das Potential eines Ortes wird definiert als

$$\varphi_1 := \frac{W_{01}}{Q} = U_{01} \quad (3.16)$$

$$\varphi_2 := \frac{W_{02}}{Q} = U_{02} \quad (3.17)$$

Die zwischen den Orten 1 und 2 messbare Spannung ist die Differenz der Potentiale

$$U_{12} = \varphi_2 - \varphi_1 \quad (3.18)$$

$$= \left(\int_0^2 \vec{E}(\vec{x}) d\vec{x} - \int_0^1 \vec{E}(\vec{x}) d\vec{x} \right) \quad (3.19)$$

$$= \int_1^2 \vec{E}(\vec{x}) d\vec{x} \quad (3.20)$$

Sofern ein einfacher Leiter betrachtet wird, wie z. B. ein einfacher gerader Draht o. ä., so verläuft das elektrische Feld nur in der x-Richtung und ist örtlich konstant. In diesem Fall gilt:

⁶ Alessandro Guiseppe Graf von Volta, italienischer Physiker, 1745–1827.

$$U_{12} = \int_1^2 E dx = E \int_1^2 dx = E(x_2 - x_1) \quad (3.21)$$

Das elektrische Feld kann damit aufgefasst werden als der Quotient zwischen Spannungsunterschied und Länge eines Leiters.

$$E = \frac{U_{12}}{x_2 - x_1} \quad (3.22)$$

Das gilt insbesondere auch für Leiter mit der differentiellen Länge dx , an dem ein differentieller Spannungsunterschied dU auftritt.

$$E = \frac{dU}{dx} \quad (3.23)$$

Die Differentiale in dieser Gleichung kann man sich einfach als sehr sehr kleine Spannungsunterschiede und Ortsabstände vorstellen. Obwohl diese Gleichung Differentiale enthält, so macht sie deutlich, dass das elektrische Feld das Verhältnis eines Spannungsunterschieds bezogen auf einen Ortsunterschied darstellt. Wenn zwischen Anfang und Ende eines Leiters eine Spannung von 1 V gemessen wird und diese beiden Orte 1 m Entfernung zu einander besitzen, dann beträgt das elektrische Feld 1 V/m.

Diese Definitionen und deren Anwendung wird ergänzt durch die (willkürliche) Festlegung

$$\varphi(\vec{x}_0) := 0 \quad (3.24)$$

Spannungen zwischen zwei verschiedenen Orten (wie. z. B. in elektronischen Schaltungen, Verschaltungen elektrochemischer Zellen usw.) lassen sich einfach als Potentialdifferenz auffassen.

Wird dem Ort 2 (in Abb. 3.1) das Potential 0 V zugeordnet, so herrscht am Ort 1 das Potential $\varphi_1 = 0 + U_{12}$. In einem Schaltplan kann ein Ort mit dem Potential $\phi = 0$ durch eine „Erdung“ gekennzeichnet werden. Sinnvoll ist die Erkenntnis, dass der Strom vom höheren Potential zum niedrigen fließt.

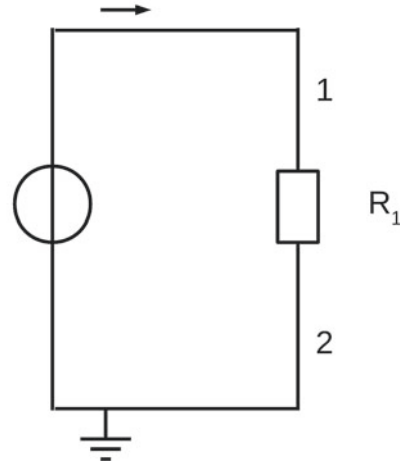
Widerstand Die gefundenen Begriffe sollen auf einen einfachen Schaltkreis angewendet werden. Ein einfacher elektrischer Schaltkreis besteht aus der Verschaltung einer Spannungsquelle und einem elektrischen Widerstand.

Eine ideale Spannungsquelle ist ein theoretisches Bauteil, das unabhängig vom Beschaltungszustand eine konstante Potentialdifferenz aufweist. Wird diese Spannungsquelle mit einem Widerstand R_1 kombiniert, so fließt ein Strom I_1 durch das Bauteil, d. h. es werden Ladungen in Form eines Elektronenstroms durch das Bauteil transportiert. Das Bauteil ist dadurch charakterisiert, dass der Strom I_1 mit einem Spannungsabfall U_{12} verbunden ist. Beide Größen sind im einfachsten Fall einander proportional

$$U_{12} = R_1 \cdot I_1 \quad (3.25)$$

Abb. 3.1 Einfacher Schaltkreis
aus Spannungsquelle,
Widerstand und Erdung

T14112



Dieser Zusammenhang wird als Ohmsches Gesetz⁷ bezeichnet. Die enthaltene Konstante R_1 ist eine Eigenschaft des Bauteils und wird als Widerstand bezeichnet. Die Einheit des Widerstands ist V/A. Wegen der großen Bedeutung erhält dieser Quotient eine eigene Einheitenbezeichnung Ohm, Einheitensymbol Ω .

$$1 \Omega := 1 \frac{\text{V}}{\text{A}} \quad (3.26)$$

Leistung Ladungsträger (z. B. Elektronen) ändern beim Durchtreten durch den Widerstand das Potential, was praktisch mit der Senkung der Energie der Ladungsträger verbunden ist. Das Bauteil gibt diese Energie ab, im Falle eines einfachen elektrischen Widerstands in Form von Wärme. Die elektrische Leistung P ergibt sich aus

$$P = U \cdot I \quad (3.27)$$

Der Strom I repräsentiert die Anzahl der Ladungsträger, die je Zeiteinheit fließen, der Spannungsabfall U repräsentiert die Energie, die die Ladungsträger verlieren. Die Einheitengleichung hierzu lautet

$$\frac{\text{J}}{\text{C}} \cdot \frac{\text{C}}{\text{s}} = \frac{\text{J}}{\text{s}} = \text{W} \quad (3.28)$$

Auch hierfür wird eine eigene Einheit Watt [W] vereinbart. Die Einheit ist im SI-Einheitensystem konsistent mit dem Leistungsbegriff der Mechanik und dem der Thermodynamik.

$$1 \text{ W} = 1 \text{ V} \cdot 1 \text{ A} \quad (3.29)$$

⁷Georg Simon Ohm, deutscher Physiker, 1789–1854.

Die Leistung wird in der Einheit Watt⁸ angegeben. Gelegentlich wird zur Kenntlichmachung, dass es sich um eine elektrische Größe handelt, auch die Einheit VA verwendet:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ VA} \quad (3.30)$$

In Kombination mit dem Ohmschen Gesetz kann in dem Term zur Berechnung der Leistung eine der beiden Variablen Strom I bzw. Spannung U eliminiert werden.

$$P = UI = RI^2 = \frac{1}{R}U^2 \quad (3.31)$$

Elektrischer Leitwert Gelegentlich wird das Ohmsche Gesetz auch in der Form

$$I = \frac{1}{R} \cdot U \quad (3.32)$$

geschrieben. Der Hintergrund für diese Schreibweise ist, dass der Stromfluss als Ursache einer angelegten Spannung angesehen werden kann. Die enthaltene Proportionalitätskonstante $1/R$ wird als elektrischer Leitwert G bezeichnet mit der Einheit Siemens⁹, Einheitenbezeichner S.

$$1 \text{ S} = 1 \frac{\text{A}}{\text{V}} = 1 \Omega^{-1} \quad (3.33)$$

Der Kehrwert des Widerstands wird in der Literatur gelegentlich auch mit der Einheit „Mho“ $\oslash$ bezeichnet, die sich in Europa aber nicht durchgesetzt hat.

Resistivität Wird ein elektrischer Leiter durchflossen, so hängt der elektrische Widerstand sowohl von der Geometrie als auch von den Eigenschaften des Leiters ab. Im Falle eines zylindrischen Drahtes (Länge L , Durchmesser d) vergrößert sich der Widerstand R mit zunehmender Drahtlänge L , wohingegen er sich mit zunehmendem Querschnitt A verringert. Der Widerstand des Leiters ergibt sich damit zu

$$R = \varrho \cdot \frac{L}{A} \quad (3.34)$$

Die enthaltene Proportionalitätskonstante ϱ ist die Resistivität. Diese Größe wurde früher als spezifischer Widerstand bezeichnet und kennzeichnet eine Eigenschaft des Leitermaterials. Beim Gebrauch des Formelzeichens besteht die Verwechslungsgefahr mit dem Zeichen für die Dichte. Die Größe besitzt die Einheit Ωm . Technisches Kupfer ist ein guter Leiterwerkstoff und besitzt z. B. einen spezifischen Widerstand $\varrho(\text{Cu}) = 180 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$. Die Stoffgröße Resistivität ist von der Temperatur abhängig.

⁸James Watt, schottischer Erfinder, 1736–1819.

⁹Werner Siemens, deutscher Ingenieur, Erfinder und Unternehmer, 1816–1892.

Elektrische Leitfähigkeit Der elektrische Leitwert ist der Kehrwert des elektrischen Widerstandes. Entsprechend lässt sich auch der Kehrwert der Resistivität angeben. Diese Größe wird als elektrische Leitfähigkeit bezeichnet. Der verkürzte Begriff „Leitfähigkeit“ kann mit der Wärmeleitfähigkeit verwechselt werden. Die elektrische Leitfähigkeit wird in Anlehnung an den englischsprachigen Begriff auch als elektrische Konduktivität bezeichnet. Die Größe erhält das Formelzeichen κ und die Einheit S/m. Als Formelzeichen können auch die Buchstaben σ oder γ verwendet werden. Das Formelzeichen κ für die elektrische Leitfähigkeit wird in der Literatur häufig verwendet. Nach DIN EN 27888 ist das Zeichen κ durch das Zeichen γ ersetzt worden. Es gilt der Zusammenhang

$$\kappa = \frac{1}{\varrho} \quad (3.35)$$

Stromdichte Fließt durch einen Leiter (z. B. durch einen Draht) ein Elektronenstrom, so ist es sinnvoll, die sog. Stromdichte zu definieren. Hierzu wird das Verhältnis aus Strom I und Querschnittsfläche A gebildet. Die Stromdichte wird mit dem Formelzeichen j und der Einheit A/m² versehen:

$$j := \frac{I}{A} \quad \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right] \quad (3.36)$$

Der Widerstand dieses Leiters beträgt

$$R = \varrho \frac{L}{A} \quad (3.37)$$

Unter Berücksichtigung des Ohm'schen Gesetzes folgt

$$U = \varrho \frac{L}{A} I \quad (3.38)$$

bzw.

$$U = \varrho \cdot L \cdot j \quad (3.39)$$

Damit ergibt sich die Stromdichte zu

$$j = \frac{1}{\varrho} \frac{U}{L} \quad (3.40)$$

Längs des Leiters herrscht ein konstantes elektrisches Feld. Würde in einem homogenen Leiter kein konstantes elektrisches Feld herrschen, so würde an verschiedenen Orten längs des Leiters unterschiedliche Stromdichten bzw. Ströme auftreten. Dies würde lokal zu einer Anreicherung bzw. Abreicherung von Elektronen führen. Ein Leiter ist nicht in der Lage, Elektronen zu speichern, da hierdurch die Bedingung der Elektroneutralität verletzt würde. Bei stationärem Stromfluss ist damit das Elektrische Feld E räumlich konstant. Damit folgt unter Berücksichtigung von $E = U/L$ und $\kappa = 1/\varrho$

$$j = \kappa \cdot E \quad (3.41)$$

Spannungsteiler Eine wichtige Schaltung ist der sog. Spannungsteiler. Es handelt sich dabei um eine Reihenschaltung z. B. von zwei Widerständen R_1 und R_2 (Abb. 3.2).

Wegen des Prinzips der Ladungserhaltung gilt, dass durch jeden der beiden Widerstände der gleiche Strom fließt:

$$I := I_1 = I_2 \quad (3.42)$$

Für jeden der beiden Widerstände ist das Ohm'sche Gesetz anwendbar

$$U_{12} = R_1 \cdot I \quad (3.43)$$

$$U_{23} = R_2 \cdot I \quad (3.44)$$

Beide Widerstände lassen sich zu einem Ersatzwiderstand R_{ges} zusammenfassen, für den ebenfalls das Ohm'sche Gesetz geschrieben werden kann

$$U_{13} = R_{\text{ges}} I \quad (3.45)$$

Wegen

$$U_{13} = U_{12} + U_{23} \quad (3.46)$$

folgt

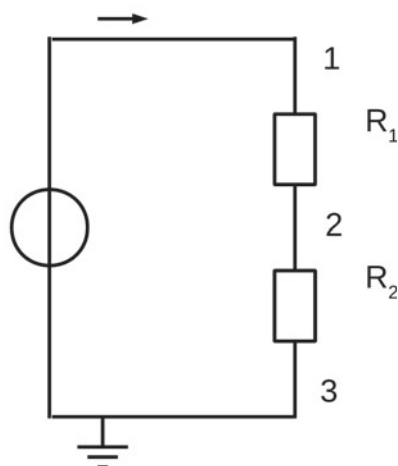
$$U_{13} = R_1 \cdot I + R_2 \cdot I = (R_1 + R_2) \cdot I \quad (3.47)$$

In einer Reihenschaltung ist offenbar der Gesamtwiderstand die Summe der Einzelwiderstände. Aus

$$I = \frac{U_{13}}{R_1 + R_2} \quad (3.48)$$

Abb. 3.2 Schaltkreis aus Spannungsquelle und zwei Widerständen als Spannungsteiler

T14113



und Einsetzen in Gl. 3.43 folgt

$$U_{12} = \frac{R_1}{R_1 + R_2} U_{13} \quad (3.49)$$

Passend dazu gilt ebenfalls

$$U_{23} = \frac{R_2}{R_1 + R_2} U_{13} \quad (3.50)$$

Und durch Summenbildung

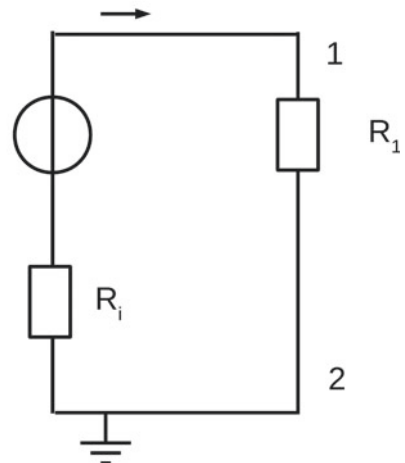
$$U_{12} + U_{23} = \frac{R_1}{R_1 + R_2} U_{13} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} U_{13} = U_{13} \quad (3.51)$$

Die Potentialdifferenz U_{12} am Widerstand R_1 ist damit ein Bruchteil der gesamten Potentialdifferenz. Dies führt zur Bezeichnung Spannungsteiler. Ein beliebiger Sonderfall ist die Verschaltung zweier gleich großer Widerstände, die zu einer Halbierung des Spannungsabfalls ($U_{12} = 1/2 U_{13}$) führt.

Innenwiderstand Eine reale Spannungsquelle unterscheidet sich von einer idealen Spannungsquelle durch auftretende Transportwiderstände (Ohm'sche Widerstände) für Elektronen oder für Ionen (z.B. in Form von Diffusionswiderständen). Das Verhalten der realen Spannungsquelle wird durch die Vorstellung verständlich, dass diese Transportwiderstände durch einen einzelnen elektrischen Ersatzwiderstand repräsentiert werden können. Dieser im Inneren der Spannungsquelle unterstellte (meist nicht lokalisierbare) elektrische Widerstand wird als Innenwiderstand bezeichnet (Abb. 3.3).

Abb. 3.3 Schaltkreis einer Spannungsquelle mit Innenwiderstand und äußerer Last

T14114



Das Auftreten eines Innenwiderstandes sorgt für verschiedene Phänomene:

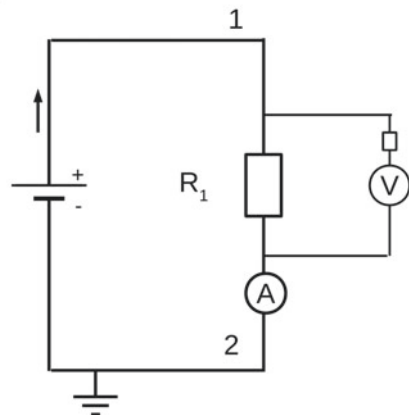
- Die an der Spannungsquelle außen messbare Potentialdifferenz (Klemmenspannung) ist im Leerlauf, d. h. bei unendlich großem Lastwiderstand, maximal. Diese Spannung wird als Leerlaufspannung bezeichnet. Der im Leerlauf auftretende Strom ist null und damit auch die Leerlaufleistung.
- Im Fall eines Kurzschlusses, d. h. einem Lastwiderstand von null ist die Klemmenspannung null, der Strom wird maximal, aber infolge des Innenwiderstandes nicht unendlich groß. Der auftretende Strom wird als Kurzschlussstrom bezeichnet.
- Bei der Herstellung technischer Spannungsquellen wird ein möglichst geringer Innenwiderstand angestrebt.
- Fließt in einer belasteten Schaltung ein Strom, so setzt der Innenwiderstand Leistung frei. Dabei handelt es sich um eine Verlustleistung, die wegen der Umwandlung in Wärme zu einer Erwärmung der Spannungsquelle führt. In ungünstigen Fällen führt dies zur thermischen Zerstörung der Spannungsquelle.

3.3 Messung elektronischer Größen

Bei der Messung elektrotechnischer Größen geht es meist um die Messung des Stroms I und der Spannung U in einer Schaltung. Abb. 3.4 zeigt einen Schaltkreis, der aus einer realen Spannungsquelle und einem Lastwiderstand besteht. Bei der Darstellung wurde ein technischer Schaltkreis dargestellt. Der technische Strom I fließt dabei vom eingezeichneten (+)-Pol über den eingezeichneten Lastwiderstand zum (–)-Pol. Es handelt sich dabei um die Vereinbarung der sog. technischen Stromrichtung. Der Elektronenfluss verläuft dabei – Elektronen sind negativ geladen – in der entgegengesetzten Richtung. Es handelt sich dabei um eine historische Vereinbarung.

Abb. 3.4 Schaltkreis mit Messung von Strom und Spannung

T14115



Zur Messung des Spannungsabfalls U_{12} wird ein Voltmeter verwendet. Dieses wird parallel zum zu vermessenden Lastwiderstand betrieben. Der Strom I , der durch den Lastwiderstand fließt, fließt dabei nicht durch das Voltmeter. Es liegt an den Klemmen des Messgeräts lediglich die gleiche Potentialdifferenz an wie am zu vermessenden Lastwiderstand.

Ein reales Voltmeter verfügt ebenfalls über einen Innenwiderstand. Auch die Zuleitungen zum Voltmeter stellen einen elektrischen Widerstand dar. Aus diesem Grund werden Voltmeter verwendet, deren Innenwiderstand extrem groß ist (Größenordnung $R_i > 1 \text{ M}\Omega$). Geräte mit dieser Eigenschaft werden als „hochohmig“ bezeichnet. Hierdurch wird verhindert, dass in den Zuleitungen bzw. im Innenwiderstand des Messgerätes ein Spannungsabfall auftritt. Dies würde dazu führen, dass die vom Messgerät registrierte Spannung systematisch niedriger ist als der zu messende Spannungsabfall am Lastwiderstand.

Zur Messung des Stroms I wird ein sog. Amperemeter verwendet (Symbol A). Das Messgerät wird in die Leiterbahn integriert, d. h. der Strom fließt durch das Messgerät.

Amperemeter unterscheiden sich im Aufbau und der Verwendung von Voltmetern. Ein Amperemeter verfügt über einen sehr kleinen Innenwiderstand, durch den der zu messende Strom geführt wird. Dieser spezielle Widerstand wird als „Shunt“ bezeichnet. Der Strom erzeugt an dem Shunt des Messgerätes einen möglichst kleinen, aber signifikanten Spannungsabfall, der dann wiederum von einem Voltmeter erfasst wird. Der Messbereich des Gerätes wird durch Variation des Shunts herbeigeführt.

Bei der Verwendung von Messgeräten ist unbedingt darauf zu achten, dass sowohl die zu vermessenden Spannungen als auch die Ströme im zulässigen Rahmen bleiben. Zu hohe Ströme zerstören Amperemeter. Zu hohe Spannungen bergen die Gefahr elektrischer Schläge. Es ist sinnvoll, in einem Anfängerpraktikum des Fachs Elektrochemie die maximal auftretenden Spannungen auf einen Wert z. B. von 36 V zu begrenzen.

Bei der Untersuchung elektrochemischer Versuchsanordnungen ist es erforderlich, die Art und Weise zu kennen, wie Voltmeter und Amperemeter angeschlossen werden. Bei der Benutzung der Messgeräte ist es sinnvoll, eine Messung zunächst mit großen Messbereichen zu beginnen und dann soweit zu verkleinern, bis die Messgröße passend erfasst wird. Dies verlängert die Lebensdauer der Geräte.

Schaltungen zur Messung weiterer Größen werden im Zusammenhang konkreter Experimenten vorgestellt.

Literatur

[Ger89] Gerthsen, Chr.; Kneser, H.; Vogel, H.; Physik. 16. Auflage, 1989. Springer Verlag.

Inhaltsverzeichnis

4.1	Photoeffekt	80
4.1.1	Theorie des äußeren Photoeffekts	80
4.1.2	Versuchsaufbau Vakuum-Photozelle	82
4.1.3	Ergebnisse Photoeffekt	84
4.2	Ladungsträger in Halbleitern	86
4.2.1	Leitungsverhalten von Halbleitern	86
4.2.2	Experiment NTC-Widerstand	92
4.3	Elektrische Leitfähigkeit von Graphit	94
4.3.1	Graphit	94
4.3.2	Versuchsaufbau Graphituntersuchung	96
4.3.3	Ergebnisse Graphitresistivität	98
4.4	Lichtbogen-Plasma	101
4.4.1	Physikalische Grundlagen des Lichtbogens	101
4.4.2	Versuchsaufbau DC-Lichtbogenplasma	107
4.4.3	Versuchsergebnis	108
4.4.4	Eyde-Birkeland-Verfahren	110
4.4.5	Versuch zum Eyde-Birkeland-Verfahren	112
4.4.6	Versuch zum Elektrodenschweißen	115
4.5	Flamm-Ionisations-Detektor	117
4.5.1	Flammenionisation	117
4.5.2	Ionisationsdetektor	119
4.5.3	Verweilzeitverhalten	120
4.5.4	Versuchsdurchführung	122
4.6	Übungsaufgaben	125
	Literatur	129

4.1 Photoeffekt

4.1.1 Theorie des äußeren Photoeffekts

Hallwachs¹ zeigte in einem Experiment, dass negativ geladene Metallplatten ihre Ladung verlieren, wenn diese mit ultravioletttem Licht bestrahlt werden (vgl. [Ard90, S. 188]). Lenard² zeigte, dass die aus dem Metall austretenden Ladungsträger Elektronen sind. Einer Oberfläche wird demnach durch Licht Energie zugeführt, was eine Emission von Elektronen nach sich zieht. Dies wird als Photoeffekt bezeichnet. Die Elektronen nehmen kinetische Energie auf und tragen sie aus dem System fort. Die Steigerung der Intensität des Lichtes führte allerdings nicht zur Steigerung der Elektronenenergie, sondern zur Vermehrung der Anzahl der Elektronen. Einstein³ konnte das von Lenard gefundene Phänomen deuten. Dies trug zur Begründung einer neuen Wissenschaftsdisziplin bei, der Quantenphysik.

Der Photoeffekt wird erklärbar, wenn Licht als Strom von Lichtteilchen, sog. Photonen aufgefasst wird. Photonen bewegen sich mit einer Geschwindigkeit c [m/s] im Raum, diese ist in der Regel etwas geringer als die sog. Vakuumlichtgeschwindigkeit, deren Wert eine Naturkonstante darstellt und etwa $2,99\,792 \cdot 10^8$ m/s beträgt. Die Steigerung der Intensität des Lichtes bedeutet die Erhöhung der Anzahl der Photonen je Fläche und Zeiteinheit. Licht stellt eine elektromagnetische Schwingung im Raum dar. Die Stärke des elektrischen Feldes ändert sich dabei mit einer sehr hohen Frequenz f , die in der unvorstellbaren Größenordnung von 10^{15} Hz liegt. Die Welle besitzt eine räumliche Periodizität, die durch die sog. Wellenlänge λ gekennzeichnet ist. Wellenlänge und Frequenz sind über die Lichtgeschwindigkeit verknüpft:

$$c = \lambda \cdot f \quad (4.1)$$

Es ist zweckmäßig, sich ein Photon als ein sehr kleines Objekt vorzustellen, dass aus einem kleinen räumlichen Abschnitt besteht, in dem das elektrische Feld schwingt. Dieses Objekt bewegt sich mit Lichtgeschwindigkeit fort. Einstein postulierte (vgl. [Moo86, S. 694], bzw. [Hec89, S. 572]), dass ein solches Photon Energie transportieren kann. Diese Energie ist mit der Frequenz des Lichtes verbunden und kann mit

$$E_{\text{Photon}} = h \cdot f = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.2)$$

berechnet werden. Die Konstante h ist die sog. Planck-Konstante⁴. Die wichtigste Aussage dieses Postulats ist die Quantisierung von Energie. Ein Photon trägt eine eindeutige Energie,

¹Wilhelm Hallwachs, deutscher Physiker, 1859–1922.

²Philipp Lenard, österreichisch-ungarisch-deutscher Physiker, 1862–1947. Nobelpreis für Physik 1905.

³Albert Einstein, deutscher und amerikanischer Physiker, 1879–1955. Nobelpreis für Physik 1921.

⁴Max Planck, deutscher Physiker, 1858–1947. Nobelpreis für Physik 1918.

die nur von der Wellenlänge abhängig ist. Ebenso, wie sich die elektrische Ladung eines Elektrons nicht teilen lässt, ist auch ein Photon ein nichtteilbares Quantenobjekt.

Trifft ein solches Photon auf eine Oberfläche, so kann es absorbiert werden. Es handelt sich dabei um einen Effekt auf atomarer Ebene. Die Energie des Photons wird auf das Atom übertragen. Dieses reagiert auf die Energiezufuhr im einfachsten Fall mit der Anregung eines Elektrons. Unter bestimmten Umständen kann dies zu einer kompletten Ablösung eines Elektrons vom Atom führen. Hierzu wird die Ionisierungsenergie benötigt, die im Fall fester Materialien auch als Austrittsarbeit W_A bezeichnet wird. Das derartig angeregte Elektron kann die Oberfläche verlassen und trägt dabei den Überschuss an Energie in Form kinetischer Energie fort. Es gilt

$$E_{\text{Photon}} = W_A + E_{\text{kin.}} \quad (4.3)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. 4.2 gilt ferner

$$E_{\text{kin.}} = hf - W_A \quad (4.4)$$

Die Energie des emittierten Elektrons kann experimentell unter Anwendung der sog. Gegenfeldmethode untersucht werden. Hierzu wird die emittierende Oberfläche als Kathode geschaltet, zu der in einem Abstand eine Anode angeordnet wird. Anode und Kathode sind über einen äußeren Leiter miteinander verbunden. Treten Elektronen aus der Kathode aus, so gelangen diese zur Anode und fließen über den äußeren Leiter wieder der Kathode zu. Der dabei auftretende Strom ist ein direktes Maß für die Häufigkeit, mit der die Photonenreaktion auftritt. Wird ein elektrisches Gegenfeld angelegt, so wird auf die Elektronen eine bremsende Kraft ausgeübt. Mit steigender Spannung nimmt die Anzahl der Elektronen, die an der Anode eintreffen können stetig ab. Der Strom im äußeren Leiter wird damit kleiner. Bei einer bestimmten Spannung U_B wird dieser Strom zu null. Diese Bremsspannung ist damit ein Maß für die Energie der emittierten Elektronen. Es gilt

$$eU_B = h \cdot f - W_A \quad (4.5)$$

Die experimentelle Bestätigung des Zusammenhangs kann erfolgen, in dem eine Kathodenoberfläche in verschiedenen Durchgängen mit Licht einer einheitlichen Frequenz bestrahlt wird. Die erforderliche Bremsspannung U_B sollte sich bei Gültigkeit des Zusammenhangs linear mit der Frequenz ändern:

$$U_B = \frac{h}{e} \cdot f - \frac{W_A}{e} \quad (4.6)$$

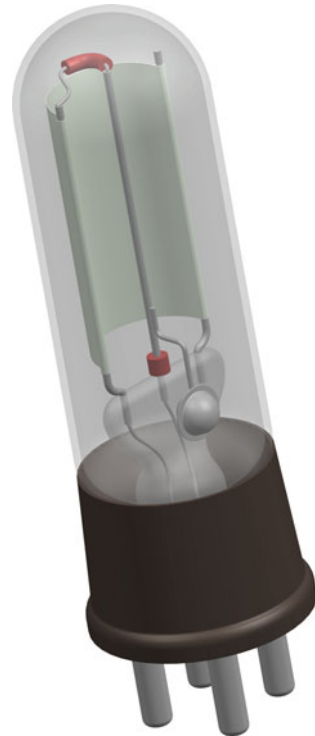
Die Proportionalitätskonstante entspricht dem Verhältnis der Naturkonstanten h/e . Aus diesem kann die Planck-Konstante berechnet werden.

4.1.2 Versuchsaufbau Vakuum-Photozelle

Photozelle Abb. 4.1 zeigt den Aufbau einer Photozelle. Es handelt sich um ein Bauteil in Röhrenbauform, das früher verwendet wurde um Lichtintensitäten zu messen. Heute sind diese Bauteile aus fast allen Anwendungen durch Halbleiterbauteile verdrängt worden. Für das vorliegende Experiment handelt es sich um ein Bauteil mit nahezu optimalen Eigenschaften.

Dargestellt ist eine großflächige Kathode, deren Form an eine Parabolrinne erinnert. Diese kann durch das Glas der Röhre hindurch mit Licht bestrahlt werden. Um im Bereich des sichtbaren Lichts eine Wirkung zu erzielen, ist die Oberfläche der Kathode mit einem Material beschichtet, das eine geringe Austrittsarbeit für Elektronen besitzt. Oftmals sind dies aufgedampfte Schichten von Alkalimetallen (Li, K, Na, Rb, Cs) oder Legierungen z. B. der Elemente Cäsium (Cs) und Antimon (Sb) (z. B. Vacuum Phototube Philips 92AV, CsSb, $W_A = 1,5 \text{ eV}$). Besonders niedrige Austrittsarbeiten treten bei Mischoxid-Beschichtungen aus Caesiumoxid, Bariumoxid (vgl. [Mes02, S. 447]) und Silberoxid auf. Die verschiedenen Photozellen der verschiedenen Hersteller weisen unterschiedliche Austrittsarbeiten auf. Die Anode ist in der dargestellten Röhre als einfacher Draht ausgeführt, der im „Brennpunkt“

Abb. 4.1 Aufbau einer Vakuum-Photodiode. Das rinnenförmige Blech ist mit einer Beschichtung versehen und dient als Kathode. Die Anode ist als Draht ausgeführt



der parabolisch geformten Kathode angeordnet ist. Beide Elektroden sind mit jeweils einem Sockelstift kontaktiert.

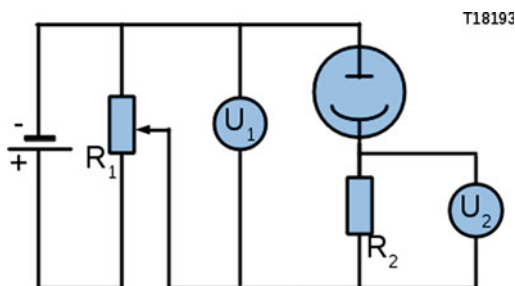
Gegenfeld-Erzeugung Eine Schaltung ([Ern18], vgl. auch [Ges98, S. 258]) zur Aufprägung der Bremsspannung und zur Messung des Stroms zwischen Kathode und Anode ist in Abb. 4.2 dargestellt. Als Spannungsquelle wird eine einfache Alkali-Manganzelle mit einer Nennspannung von 1,5 V verwendet. Der Widerstand R_1 ist ein verstellbarer Widerstand mit $R_1 = 10 \text{ k}\Omega$. Ein einfaches Multimeter U_1 mit einer Auflösung von etwa 1 mV dient der Messung der Spannung des Gegenfeldes, also der Bremsspannung. Die Photodiode ist mit einem äußeren Leiter versehen, der Anode und Kathode verbindet. In diesem äußeren Leiter befindet sich ein Widerstand $R_2 = 100 \text{ k}\Omega$. Der Spannungsabfall an diesem Widerstand wird mit einem Voltmeter U_2 erfasst. Diese Spannung ist damit ein Maß für den fließenden Strom. Das Voltmeter U_2 sollte eine Auflösung im 1–10 μV -Bereich besitzen.

Die Erfassung eines Messpunktes beginnt mit der Exposition der Röhre mit Licht, möglichst einer einheitlichen Wellenlänge. Dies führt zur Emission von Elektronen, was durch die Spannung U_2 festgestellt werden kann. Durch Veränderung des Potentiometers wird die Bremsspannung aufgeprägt. Durch Steigerung der Bremsspannung kann der Stromfluss manuell zu null geregelt werden.

Lichtquellen Die verwendete Lichtquellen sollten über ein möglichst enges Wellenlängenspektrum verfügen. Dies kann erreicht werden durch eine gewöhnliche Lichtquelle mit weißem Licht, das durch schmalbandige Farbfilter geleitet wird. Der Nachteil dieser Filter ist der vergleichsweise hohe Preis. Im vorliegenden Versuch werden verschiedenfarbige Leuchtdioden (LED) eingesetzt. Deren „bevorzugte“ Wellenlänge kann aus Datenblättern des jeweiligen Herstellers entnommen oder aber durch eine Spektralmessung ermittelt werden. Die Leuchtdioden werden an einer kleinen Gleichspannung (z. B. $U_B = 9 \text{ V}$) unter Verwendung eines Vorwiderstands betrieben. Dieser sollte den Wert R_V

$$R_V = \frac{U_B - U_F}{I_F} \quad (4.7)$$

Abb. 4.2 Schaltung zur Realisierung der Gegenfeldmethode



besitzen. Darin bedeutet U_B die gewünschte Betriebsspannung, U_F die Nennspannung der LED (z. B. 1,7 V) und I_F den Nennstrom (z. B. 20 mA). Ohne einen Vorwiderstand werden LEDs sofort zerstört.

Beim Aufbau des Versuchs ist zu berücksichtigen, dass die Photozelle von Fremdlicht abzuschirmen ist. Es ist möglich, Röhre und Widerstände in ein kleines Gehäuse zu bauen und das Licht der LED entweder durch Lichtleiter oder eine kleine Öffnung in das Innere des Gehäuses zu leiten. Die Messleitungen zu den Multimetern und die Spannungsversorgung lässt sich durch Buchsen am Gehäuse realisieren.

Materialien

Vakuum-Photozelle, zwei Multimeter, ein Dreh-Potentiometer 10 k Ω , ein Widerstand 100 k Ω , etwa 6–12 LEDs (jeweils unterschiedliche Farbe, 20 mA-Typen bevorzugen, Vorwiderstände), Informationen über jeweilige Spektralfarbe. Alkali-Mangan-Zelle 1,5 V. Kabel.

4.1.3 Ergebnisse Photoeffekt

Die Versuche wurden durchgeführt mit 7 verschiedenen LEDs, deren Wellenlängen mit einem einfachen Spektrometer ermittelt wurden. Es ist zu beachten, dass LEDs keine schmalbandige Emission zeigen, sondern in einem Wellenlängenbereich emittieren. Die Bremsspannung wurde mittel Potentiometer manuell eingestellt mit dem Ziel, den Strom zwischen Kathode und Anode zu null zu regeln. Ohne Gegenspannung werden Spannungsabfälle am Widerstand R_2 in der Größenordnung 1 bis 10 mV gemessen. Ein „Nullabgleich“ erfordert den Nachweis, dass der Spannungsabfall unter 5 μ V sinkt. Hier entsteht in geringem Umfang eine Subjektivität, da Störungen bereits Spannungen in der Größe von 2 μ V erzeugen. Für zwei LED ist der Zusammenhang zwischen dem Photostrom und der Gegenspannung in Abb. 4.3 exemplarisch dargestellt.

Abb. 4.3 ist zu entnehmen, dass zum einen die Wiederholgenauigkeit der Messung nicht sehr hoch ist. Insbesondere bei niedrigen Bremsspannungen tritt eine Variabilität des Photostroms auf. Tab. 4.1 weist die Ergebnisse von dreifach-Messungen je LED aus. Die Messwerte der Bremsspannung weisen eine Streuung in der Größenordnung von 20 mV aus. Die Daten sind in Abb. 4.4 dargestellt.

Die Bremsspannung U_B in Abhängigkeit von der Frequenz des Lichtes f [PHz] (vgl. Abb. 4.4) zeigt trotz der Einfachheit des Messverfahrens einen linearen Verlauf. Durch Approximation der Daten wurde ein Zusammenhang gemäß

$$U_B = a_0 + a_1 \cdot f = -0,693 + 2,635 \cdot f \quad (4.8)$$

Der Koeffizient a_0 entspricht dem Verhältnis der Austrittsarbeit W_A/e . Diese Schreibweise erlaubt, den Zahlenwert in der Einheit [eV] anzugeben:

$$W_A = -0,693 \text{ eV} \quad (4.9)$$

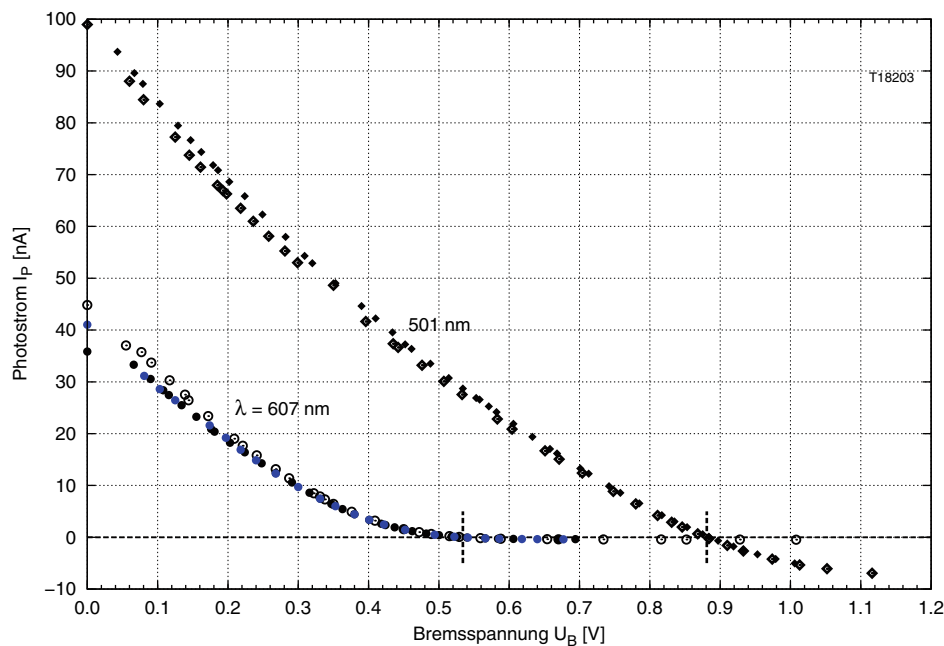


Abb. 4.3 Photostrom zwischen Kathode und Anode in Abhängigkeit von der Gegenspannung. In die weitere Auswertung geht nur die Bremsspannung U_B ein, für die der Photostrom den Wert null annimmt

Tab.4.1 Ergebnisse der Mehrfachuntersuchung einer Photozelle

Farbe	Wellenlänge λ [nm]	Bremsspannung U_B [V]		
Braun	833	0,210	0,259	0,210
Rot	656	0,521	0,548	0,534
Orange	607	0,618	0,655	0,634
Grün	530	0,815	0,824	0,826
Blaugrün	502	0,881	0,868	0,852
Blau	456	0,987	0,974	0,976
Violett	398	1,321	1,317	1,312

Bei der Steigung ist zu beachten, dass die Frequenz in der Einheit PHz angegeben ist. 1 PHz = 10^{15} Hz. Es gilt also

$$\frac{h}{e} = 2,635 \cdot 10^{-15} \text{ [V/Hz]} \quad (4.10)$$

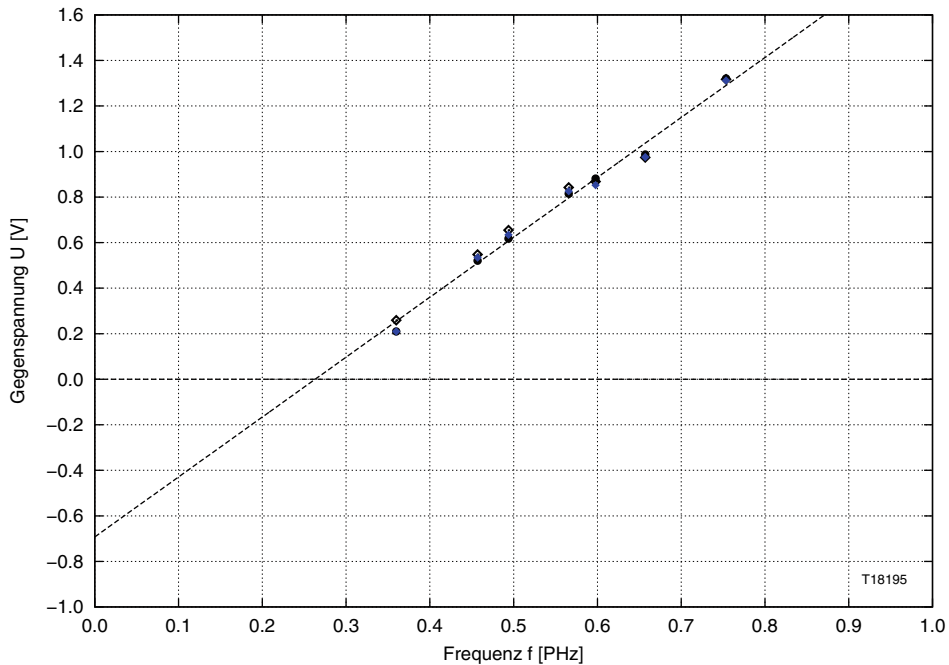


Abb. 4.4 Erforderliche Bremsspannung U_B in Abhängigkeit der Lichtfrequenz

Zu beachten ist, dass die Einheit [V/Hz] als [Vs] zu lesen ist. Daraus folgt der Wert der Planck-Konstanten zu

$$\begin{aligned} h &= 2,635 \cdot 10^{-15} \text{ Vs} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} [\text{C}] \\ &= 4,22 \cdot 10^{-34} [\text{Js}] \end{aligned} \quad (4.11)$$

Der tabellierte Wert wird in der Literatur mit rund $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ angegeben. Der experimentell ermittelte Wert entspricht damit rund 2/3 des theoretischen Wertes. Das Verfahren stellt sicher nicht das genaueste Bestimmungsverfahren dar, zählt dafür aber zu einfachsten.

4.2 Ladungsträger in Halbleitern

4.2.1 Leitungsverhalten von Halbleitern

Halbleiter sind feste Kristalle, z.B. aus Silizium, Germanium oder auch anderen Elementen. Die Atome in diesen Kristallen befinden sich auf festen Gitterplätzen. Jedes Atom bildet chemische Bindungen mit 4 Nachbaratomen aus, wodurch die optimale

Elektronenkonfiguration erreicht ist. Die Elektronen dieser chemischen Bindungen können vergleichsweise leicht ihren Energiezustand wechseln, d. h. angeregt werden. Im vorliegenden Experiment soll die thermische Anregung und der daraus resultierende Transportmechanismus für Ladungsträger untersucht werden.

In Kristallen existieren zahlreiche, sehr eng beieinander liegende Energieniveaus für Elektronen. Sie werden unter dem Begriff „Band“ zusammengefasst. In Halbleiterkristallen existieren Energieniveaus, die bei der Ausbildung der chemischen Bindungen betroffen sind. Diese Niveaus werden als Valenzband bezeichnet. Es existieren zusätzliche, höhere Energieniveaus, die als Leitungsband bezeichnet werden. Werden Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angeregt, so ist die örtliche Fixierung d. h. die Zuordnung zu bestimmten Atomen aufgehoben (Abb. 4.5).

Zwischen den höchsten Energieniveaus des Valenzbandes und den geringsten Niveaus des Leitungsbandes besteht eine Energiedifferenz. Die zugehörige Energiedifferenz wird als Bandlückenenergie bezeichnet. Diese hängt zum einen von der Art des Halbleiterwerkstoffs (Silizium, Germanium, usw.) ab. Zum anderen hängt sie von der weiteren chemischen Zusammensetzung des Kristalls ab. Bei der Herstellung können Fremdelemente, sog. Dotierungen eingebracht werden, die die Bandlückenenergie eines Kristalls in geringem Umfang gegenüber einem Kristall des Reinstoffs ändern können. Die Bandlückenenergie beträgt immer nur Bruchteile der Ionisationsenergie.

Befinden sich keine Elektronen im Leitungsband, so existieren keine beweglichen Ladungsträger. In diesem theoretischen Fall ist die Leitfähigkeit des Materials null. Dieser Zustand könnte beispielsweise in einem idealen Silizium-Kristall der Temperatur $T = 0\text{ K}$ erfüllt sein. Bei höheren Temperaturen (z. B. 300 K) treten Atomschwingungen auf, die einer gewissen Intensitäts-Häufigkeits-Verteilung unterliegen. An einzelnen Positionen ist

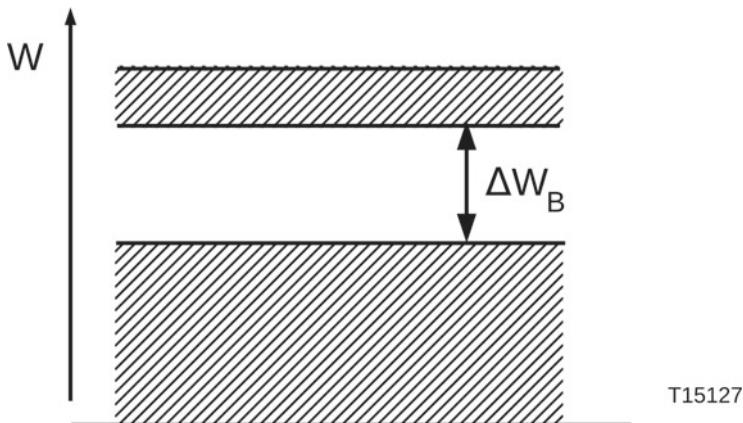


Abb. 4.5 Skizze zum Bandlückenmodell. Erlaubte Energiezustände der Elektronen liegen in den schraffierten Bereichen. Zwei Bereiche sind durch eine Bandlücke getrennt, die einen „verbotenen Bereich“ charakterisiert

die Energie derartig hoch, dass es zur Anregung eines Elektrons in das Leitungsband kommt. Dadurch entstehen bewegliche Ladungsträger. Zum einen ist das freie Elektron ein solcher Ladungsträger, zum anderen aber auch die positive Elektronenfehlstelle⁵. Wird an einen solchen Kristall eine äußere Spannung angelegt, wandern die Elektronen zum Pluspol. Eine Fehlstelle ist ebenfalls imstande zu wandern. Dies erfolgt durch den Einbau eines Elektrons aus den Orbitalen eines Atoms der näheren Umgebung. Dies hat zur Folge, dass die Fehlstelle zum Nachbaratom gewandert ist. Fehlstellen sind positiv geladen und wandern unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes zum Minuspol. Auch die Fehlstellen tragen zur Leitfähigkeit eines Halbleiters bei.

Abb. 4.6 stellt ein sehr stark vereinfachtes Modell eines Si-Kristallgitters dar. Dargestellt ist der zeitliche Ablauf des Mechanismus der Leitung. Das Kristallgitter des Werkstoffs Silizium ist durch die Ausbildung von 4 Valenzbindungen eines Atoms zu vier Nachbaratomen gekennzeichnet, bei der jedes Atom die Edelgaskonfiguration einnimmt. Zur Einleitung des Leitungsmechanismus tritt in einem (hypothetischen) ersten Schritt (Zeile a) durch Energiezufuhr eine Spaltung einer Bindung in zwei Einzelelektronen auf. Bei einigen Elektronenpaaren wird also eines der Elektronen durch die Übertragung von kinetischer Energie und quantisierten Impulsbeiträgen (vgl. [Wag07, S.20]) in das Valenzband angeregt, während das andere Elektron in einen metastabilen Zustand gerät.

Das angeregte Elektron kann sich innerhalb der Gitterstruktur frei bewegen, vergleichbar mit der Bewegung von Elektronen in Metallen. Zurück bleibt ein einfach positiv geladenes Si-Atom (b3). Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes kann ein negativ geladenes Elektron von einem Nachbaratom (c2) auf das Atom (c3) unter Neubildung einer Valenzbindung übertragen werden. Hierdurch wird das Atom (d2) positiv geladen. Durch diesen Vorgang ist scheinbar das positive geladene Atom von der Position (3) in die Position (2) gelangt. Durch die Absorption von Energie ist ein Paar einer negativen und einer positiven Ladung entstanden. Beide Ladungsträgern sind imstande, in einem elektrischen Feld zu wandern und zum Ladungstransport beizutragen.

Neben der Bildung von Ladungsträgern durch Anregung können Elektronen und Fehlstellen auch rekombinieren. Der Rekombinationsmechanismus verringert die Konzentration beweglicher Ladungsträger.

Da die Konzentration negativer Ladungsträger c_n und positiver Ladungsträger c_p in diesem Fall gleich groß ist, kann die sog. „intrinsische Ladungsträgerkonzentration“ c_i [m^{-3}] angegeben werden:

$$c_i = c_n = c_p \quad (4.12)$$

Für diese besteht eine Abhängigkeit von der Temperatur, die von Bystron angegeben wird (vgl. [Bys90, S. 3] oder [Mue85, S. 115]):

$$c_i = c_1 T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta W_B}{2kT}\right) \quad (4.13)$$

⁵In der Literatur werden Elektronenfehlstellen auch als „Löcher“ bezeichnet.

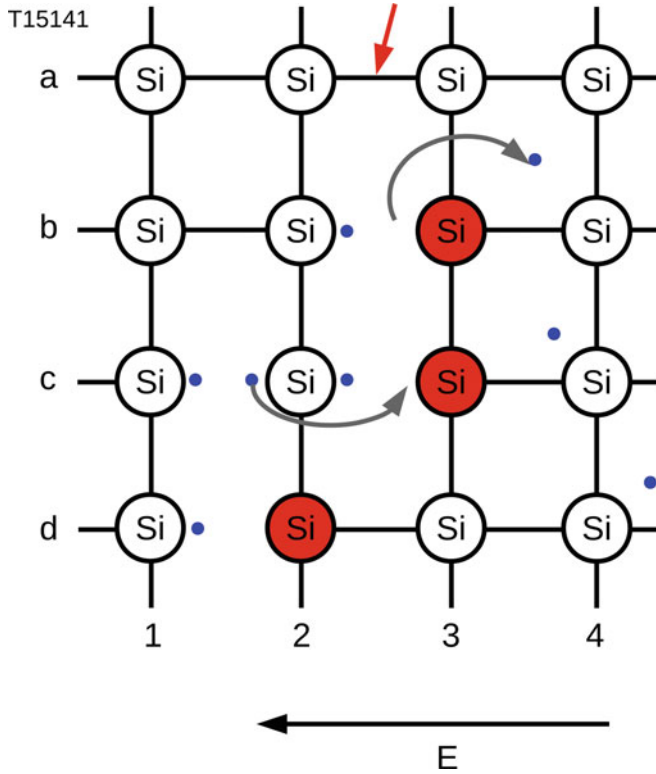


Abb. 4.6 Stark vereinfachtes Si-Kristallgitter. Dargestellt ist der zeitliche Ablauf der Eigenleitung

Darin bedeutet: c_1 empirische Konstante, T [K] Temperatur, ΔW_B [J] Bandlückenenergie, k [J/K] Boltzmannkonstante.

Die elektrische Leitfähigkeit ist der Konzentration der Ladungsträger proportional. Die Stromdichte j [A/m²] beträgt

$$j_n = \frac{I_n}{A} = u_n E c_n e^- \quad (4.14)$$

darin bedeutet u_n [m²/(Vs)] die Beweglichkeit der negativen Ladungsträger, E [V/m] die elektrische Feldstärke, c_n die Konzentration der negativen Ladungsträger und e^- [C] die Elementarladung.

Eine vollkommen analoge Beziehung ergibt sich für die Bewegung der positiven Ladungsträger

$$j_p = u_p E c_p e^- \quad (4.15)$$

Die gesamte Stromdichte im Leiter gem. Abb. 4.7 beträgt

$$j = j_n + j_p = (u_n \cdot c_n + u_p \cdot c_p) e^- E \quad (4.16)$$

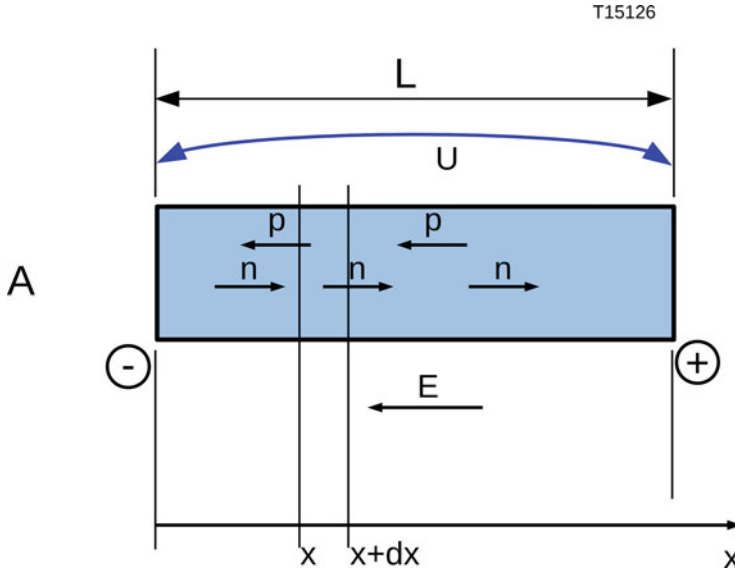


Abb. 4.7 Schematische Darstellung eines Leiters. Negative Ladungsträger wandern zum +Pol, positive Ladungsträger zum -Pol

bzw. unter Berücksichtigung der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration

$$j = (u_n + u_p)c_i e^- E \quad (4.17)$$

Bei gegebener Feldstärke hängt die sich einstellende Stromdichte zum einen von den Beweglichkeit der unterschiedlichen Ladungsträger ab, zum anderen aber auch von der Konzentration der jeweiligen Ladungsträger. Wegen der Ladungsträgerpaarbildung handelt es sich dabei nicht um eine Konstante, sondern um eine Größe, die von der Temperatur abhängt.

Die grundsätzliche Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern von der Temperatur kann trotzdem es sich um ein Grundsatzproblem der Elektronik handelt, aus einem reaktionskinetischen chemischen Modell abgeleitet werden. Ein Siliziumkristall möge aus Siliziumatomen bestehen, die sich in einem ungeladenen Grundzustand befinden. Die Anregung, also die Anhebung eines Elektrons in das Valenzband, kann als chemische aFGleichgewichtsreaktion verstanden werden:



Zur Vereinfachung der Schreibweise kann diese geschrieben werden als



Für die Reaktion lässt sich eine Reaktionsgeschwindigkeit formulieren (vgl. [Jos73, S. 99])

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = \vec{r} c_A \quad (4.20)$$

$$-\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_A}{dt} = \overleftarrow{r} c_B \quad (4.21)$$

Im Gleichgewicht werden in einem Zeitintervall ebenso viele angeregte Zustände entstehen wie auch durch Rekombination wieder abgebaut werden. Es gilt

$$\vec{r} c_A = \overleftarrow{r} c_B \quad (4.22)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten lassen sich zusammenfassen

$$r := \frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}} = \frac{c_B}{c_A} \quad (4.23)$$

Die derart gebildete Konstante r wird als Gleichgewichtskonstante bezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten wird durch den sog. Arrhenius-Ansatz⁶ abgebildet

$$\frac{c_B}{c_A} = r_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.24)$$

Die Größe E_A [J/mol] ist die Aktivierungsenergie der Reaktion, R die universelle Gaskonstante. Der Vergleich mit Gl. 4.13 zeigt, dass die hier definierte Aktivierungsenergie der halben Bandlückenenergie ΔW_B entspricht. Zu beachten ist auch, dass die Aktivierungsenergie sich in der hier vorgestellten Form auf die Stoffmenge 1 mol, die von Bystron angegebene Energie sich aber auf einen einzelnen Anregungsvorgang bezieht. Die Umrechnung erfolgt unter Beachtung von $k = R/N_A$.

Im Volumen befinden sich eine Konzentration an Atomen $c_{A,0}$. Nach der Anregung befindet sich eine Konzentration angeregter Atome c_B im Volumen. Wegen

$$c_{A,0} = c_A + c_B \quad (4.25)$$

folgt

$$\frac{c_B}{c_{A,0} - c_B} = r_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.26)$$

In praktischen Fällen ist die Konzentration angeregter Atome sehr viel kleiner als die Gesamtzahl der Atome. Die Konzentration c_B kann daher im Nenner der linken Seite vernachlässigt werden. Es verbleibt

$$c_B = c_{A,0} r_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.27)$$

Die Leitfähigkeit ist proportional zur Konzentration der Ladungsträger, der Widerstand R eines Bauteils hingegen indirekt proportional zur Konzentration der Ladungsträger.

⁶Svante Arrhenius, schwedischer Physiker und Chemiker, 1859–1927. Nobelpreis für Chemie 1903.

$$\frac{1}{R} \sim c_B \quad (4.28)$$

Es ist also eine Temperaturabhängigkeit für den Widerstand R in der Form

$$\frac{1}{R} = r_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.29)$$

zu erwarten. Dieser Zusammenhang gestattet eine experimentelle Überprüfung des Ansatzes sowie eine experimentelle Ermittlung der Bandlückenenergie.

4.2.2 Experiment NTC-Widerstand

Ein handelsüblicher NTC-Widerstand wird über Kabel an ein Ohmmeter angeschlossen. Ein 500 mL Becherglas wird mit einer Mischung aus 100 g Eis und 400 g kaltem Wasser gefüllt, der NTC-Widerstand und ein Thermometer (z. B. Thermoelement) darin getaucht. Mittels einer Magnetrührer-Heizplatte wird das Wasser mit einer geringen Heizleistung bis zur Temperatur 60 °C erwärmt. Wertepaare für Temperatur und Widerstand werden aufgezeichnet.

Es werden folgende Daten (Auszug) erhalten und nach Linearisierung in Abb. 4.8 dargestellt. Den Daten in Tab. 4.2 kann direkt entnommen werden, dass mit steigender Temperatur der Widerstand des Bauteils exponentiell abnimmt. Entsprechend nimmt die Leitfähigkeit exponentiell zu. Derartige Bauteile werden als NTC-Bauteile⁷ bezeichnet.

Die Auftragung $\ln(1/R)$ vs. $1/T$ zeigt einen Zusammenhang der Form

$$\ln(1/R) = a_0 - a_1 \frac{1}{T} \quad (4.30)$$

Es kann direkt abgelesen werden, dass die Messdaten dem hergeleiteten Zusammenhang sehr gut folgen. Ermittelt wurden die Parameter $a_0 = 1,55962$ und $a_1 = 3905$. Die Steigung a_1 entspricht dem Quotienten E_A/R , was die Ermittlung der Aktivierungsenergie der Anregungsreaktion, d. h. die Bandlückenenergie gestattet.

$$E_A = a_1 \cdot R = 3905 \cdot 8,314 = 32466 \text{ J/mol} \quad (4.31)$$

Diese Energie kann bezogen werden auf eine einzelne Anregung. Es wird erhalten

$$E_A = \frac{32466}{6,022 \cdot 10^{23}} = 5,39 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,33 \text{ eV} \quad (4.32)$$

Wegen $E_A = 1/2 \Delta W_B$ folgt $\Delta W_B = 0,66 \text{ eV}$. Dieser Wert stimmt in etwa mit der für das Element Germanium mitgeteilten Bandlückenenergie überein. Bystron [Bys90] teilt verschiedene Daten für die Halbleiter Germanium und Silizium mit. Diese sind in Tab. 4.3

⁷NTC = negative temperature coefficient.

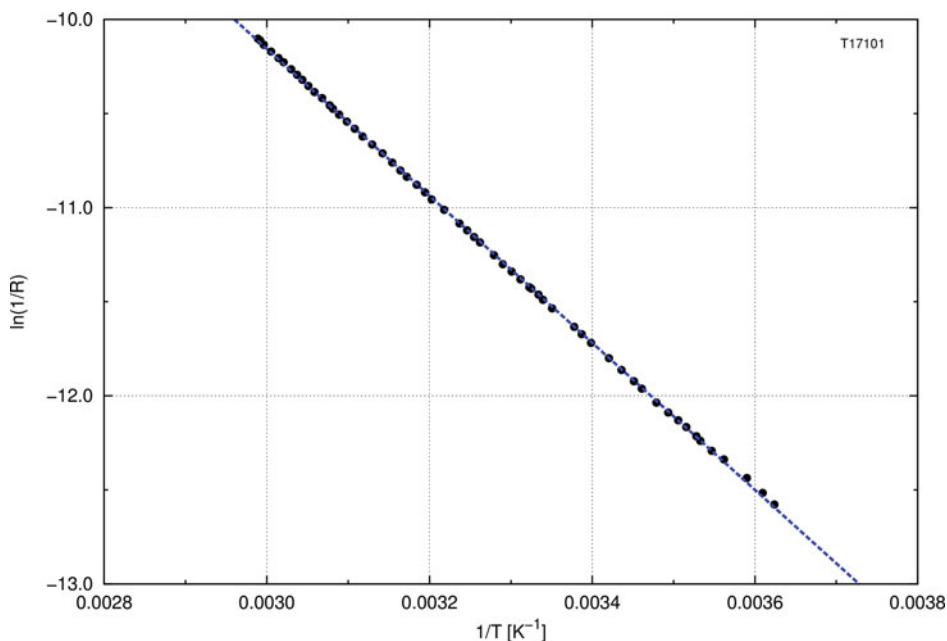


Abb. 4.8 Auftragung von Messwerten in der Form $\ln(1/R)$ vs $1/T$ für ein NTC-Bauteil. Angegeben sind Daten im Temperaturintervall $0^\circ\text{C} < \vartheta < 60^\circ\text{C}$

Tab. 4.2 Widerstands-Temperaturverhalten eines 100 k Ω -NTC-Widerstands

$\vartheta \text{ [}^\circ\text{C]}$	$R \text{ [k}\Omega\text{]}$
2,8	290,0
10,3	201,7
21,1	122,9
33,4	72,05
46,4	42,81
60,6	25,22

zusammengestellt. Bei dem untersuchten NTC Baustein wurde offenbar Germanium als Basiswerkstoff verwendet. Unabhängig von der Exaktheit der Modellvorstellung liefert die Untersuchung eine empirische Beschreibung des $R(T)$ -Verhaltens des Bauteils. Dieses ist offenbar durch den Mechanismus bestimmt, dass im Halbleiter durch die Zufuhr thermischer Energie Elektronen angeregt werden. Das Niveau der Anregung ist dabei so hoch, dass die Elektronen in das Leitungsband gelangen. Es kommt aber nicht zur vollständigen Ionisation.

Tab.4.3 Typische Daten der Halbleiter Germanium und Silizium [Bys90]

Größe	Einheit	Ge	Si
Ordnungszahl		32	14
Anz. Valenzelektronen		4	4
Atomkonzentration	cm^{-3}	$4,24 \cdot 10^{22}$	$4,99 \cdot 10^{22}$
Ladungsträgerkonzentration (intrinsisch)	cm^{-3}	$2,4 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{10}$
Elektronenbeweglichkeit u_n	$\frac{\text{cm/s}}{\text{V/cm}}$	1300	500
Spezifischer Widerstand	Ωcm	50	63.000
Bandlückenenergie	eV	0,72	1,1
Diffusionskonstante Elektronen	cm^2/s	100	31
Diffusionskonstante Defektstellen	cm^2/s	49	13

Dieses Verhalten tritt in zahlreichen elektronischen Bausteinen auf. Beispielsweise basiert die Wirkung von Photowiderständen auf der Anregung von Elektronen durch Photonen. Es handelt sich dabei um einen mit der thermischen Anregung direkt vergleichbaren Vorgang.

4.3 Elektrische Leitfähigkeit von Graphit

4.3.1 Graphit

Graphit besitzt insbesondere für die technische Elektrochemie eine sehr große Bedeutung. In zahlreichen Verfahren wie z. B. metallurgischen Elektrolysen, dem Aufbau von Lithium-Ionen-Zellen oder der Widerstandsheizung technischer Glasschmelzen wird Graphit als Elektrodenmaterial verwendet. Die Gründe hierfür sind in den Stoffeigenschaften zu sehen. Es ist einerseits elektrisch leitend, andererseits beständig gegen chemisch aggressive Substanzen, auch bei hohen Temperaturen. Es ist daher lohnenswert, den Blick auf einige Eigenschaften zu richten.

Kohlenstoff führt die 4. Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente an, die ferner die Elemente Silizium und Germanium enthält. Silizium und Germanium sind Halbleiter, deren elektrische Leitfähigkeit z. B. von der Temperatur abhängt. Eine interessante Frage ist, ob die elektrische Leitfähigkeit von Graphit ebenfalls eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit aufweist. Einen ersten Hinweis liefern Tabellen (z.B. [HCP15, S.12–46]), in denen die Resistivität ρ mit einem negativen Temperaturkoeffizienten (NTC) angegeben wird:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d\vartheta} \approx -5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad (4.33)$$

Die Resistivität beträgt bei 20°C etwa 1,6 mΩ cm und nimmt nach diesen Angaben linear mit der Temperatur ab.

Der Aufbau von Graphit weicht signifikant vom Aufbau des Siliziums oder des Germaniums ab. Es ist daher damit zu rechnen, dass das Verhalten dieses Elektrodenmaterials abweichend ist. Graphit besitzt einen schichtartigen Kristallaufbau (vgl.: Abb. 4.9). Entlang dieser Schichten ist Graphit sowohl ein guter Wärmeleiter als auch ein guter elektrischer Leiter. Senkrecht zu den Schichten hingegen werden Strom und Wärme nur schlecht geleitet. Eine Übersicht von Werten ist in Tab. 4.4 gegeben. Die vergleichsweise gute Beweglichkeit der Elektronen im Graphitgitter ist durch die Art der Bindungen der Kohlenstoffatome gegeben. Zwischen den Kohlenstoffatomen bestehen sowohl Doppelbindungen als auch Einzelbindungen, die aber nicht statisch zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen bestehen, sondern dynamisch oszillieren. Die benachbarten Bindungen bilden Resonanzstrukturen aus ([Sch75, S. 139]), bei denen innerhalb eines 6-Rings Elektronen verschoben werden. Quer zu den Kristallebenen treten diese Resonanzstrukturen nicht auf.

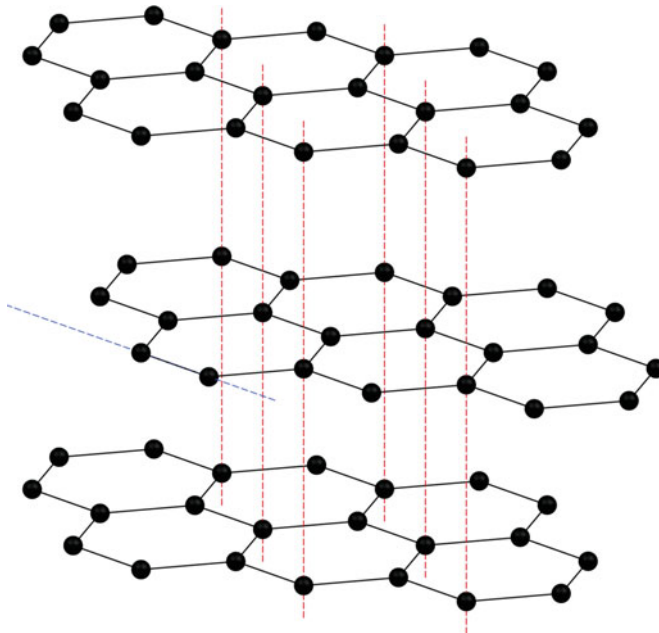


Abb. 4.9 Kristallgitterstruktur des α -Graphits. Die C-C-Abstände innerhalb einer Ebene betragen 142 pm, der Abstand der Ebenen zueinander 335 pm (siehe [Sch75, S. 139]). Die Schichtung führt zu anisotropen Materialeigenschaften

Tab. 4.4 Eigenschaften von Graphit (20 °C).

Resistivität	$\rho_{\parallel}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	Ωm
	$\rho_{\perp}$	$1500 \cdot 10^{-6}$	Ωm
	$\bar{\rho}$	$16 \cdot 10^{-6}$	Ωm
Elektr. Leitf.	$\kappa_{\parallel}$	$2500 \cdot 10^3$	S/m
	$\kappa_{\perp}$	$0,666 \cdot 10^3$	S/m
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda_{\parallel}$	$42 \cdot 10^{-3}$	W/mK
	$\lambda_{\perp}$	$0,397 \cdot 10^{-3}$	W/mK

Quelle: [HCP15, S. 12–46; 12–218]

Graphit ist als Naturstoff bereits sehr lange bekannt. Er ist trotzdem im Zentrum aktueller wissenschaftlicher Fragestellungen. Erst in jüngster Zeit wurden von Geim⁸ und Novoselov⁹ Untersuchungen an Graphen durchgeführt. Es handelt sich dabei um eine Kohlenstoffmodifikation, die aus einlagigen evtl. auch aus weniglagigen Graphitgitterebenen bestehen und über besondere physikalisch-chemische Eigenschaften verfügt, z. B. eine hohe elektrische Leitfähigkeit.

Die Abhängigkeit der Resistivität des Graphits von der Temperatur soll experimentell in einem größeren Temperaturbereich untersucht werden, um zu einer empirischen Beschreibung des Phänomens zu gelangen.

4.3.2 Versuchsaufbau Graphituntersuchung

Zum Einsatz kommt ein aus dem Alltag bekanntes Material in Form einer Bleistiftmine der Härtestufe 2B mit einem Durchmesser von 2 mm und einer Länge von etwa 120 mm. Bleistiftminen bestehen aus einer Mischung aus Graphit und mineralischen Zusätzen. Je weicher der Bleistift ist, desto höher ist der Graphitanteil. Diese Mine wird durch Stromfluss geheizt, Strom und Spannung werden gemessen. Abb. 4.10 zeigt den prinzipiellen Versuchsaufbau.

Die Spannungsversorgung sollte Spannungen bis etwa 20 V DC/10 A liefern. Die Spannung der Spannungsversorgung wird durch ein Voltmeter erfasst. Graphitmine (R_1) und ein Widerstand $R_2 = 5 \Omega$ bilden einen Spannungsteiler. Der Spannungsabfall an R_2 wird mittels Voltmeter erfasst und dient der Messung des Stroms. Da vergleichsweise große Ströme (z. B. 5 A) auftreten können, sollte bei der Auswahl des Widerstands R_2 auf eine ausreichende Belastbarkeit geachtet werden. Die Verwendung eines Kühlkörpers ist daher sinnvoll.

Die Graphitmine wird durch hohe Ströme bis zur leichten Rotglut gebracht. Eine Erhöhung der Temperatur auf Werte oberhalb von 400 °C ist nicht sinnvoll, da das Material in Brand gesetzt wird. Die Temperatur wird mittels einer Thermographiekamera erfasst.

⁸Andre Geim, niederländischer Physiker, 1958. Nobelpreis für Physik 2010.

⁹Konstantin Novoselov, russisch-britischer Physiker, 1974. Nobelpreis für Physik 2010.

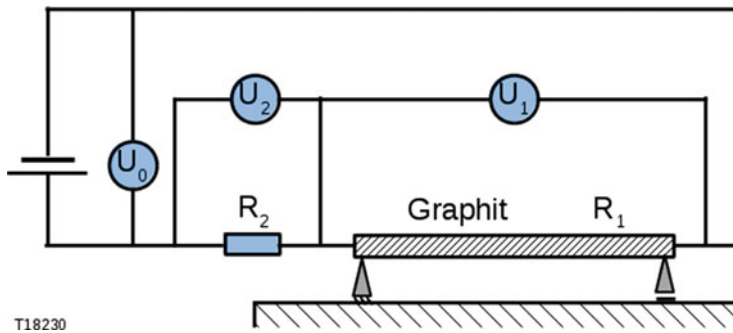


Abb. 4.10 Schaltung zur Untersuchung der Resistivität einer Graphit-Mine

Denkbar sind aber auch andere Verfahren, z. B. eine Messung mit IR-Photodioden. Abb. 4.11 zeigt eine Momentaufnahme einer Thermographie während einer Messung.

Die Thermographiekamera erlaubt die Zusammenfassung von Bildpunkten in Form eines Rechtecks. Die mittlere Temperatur des Rechtecks wird von der Kamera zur Anzeige gebracht. Auf dem Thermographiebild sind unterhalb der Mine Reflexe zu erkennen. Es handelt sich dabei um Spiegelungen der Wärmestrahlung auf dem Untergrundmaterial (Ceran-Glasplatte, dünnes Metallblech).

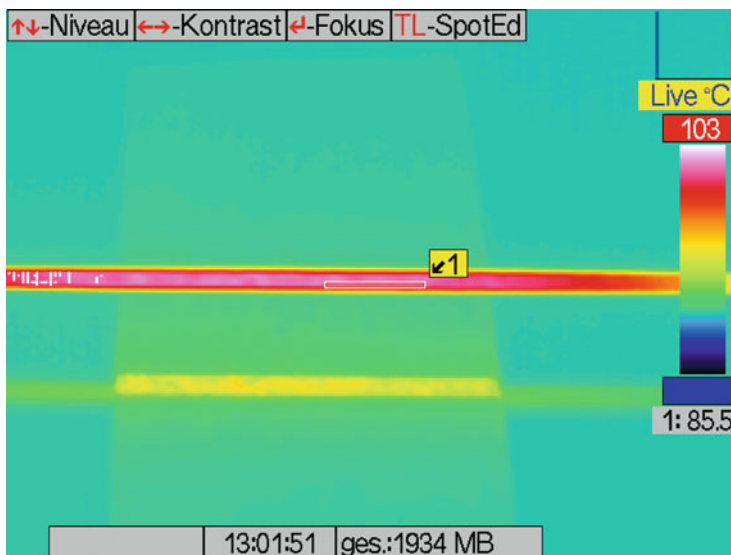


Abb. 4.11 Thermographiebild einer elektrisch beheizten Bleistiftmine

4.3.3 Ergebnisse Graphitresistivität

Einige der experimentell erhaltenen Werte sind in Tab. 4.5 zusammengestellt. Die Länge der Graphitmine betrug $L = 120\text{ mm}$, der Durchmesser $d = 2,0\text{ mm}$. Aus dem ermittelten Widerstand und den Abmessungen kann die Resistivität $\rho = R \cdot A/L\text{ }[\Omega\text{m}]$ berechnet werden. Der Kaltwiderstand wurde zu $4,1\text{ Ohm}$ bestimmt. Durch den Stromfluss wird eine Leistung P in die Graphitmine eingebracht. Hierdurch nimmt die Mine im thermischen Gleichgewicht eine gegenüber der Umgebungstemperatur erhöhte Temperatur an. Bei Eintrag von 50 W werden $423\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Die elektrisch eingebrachte Energie wird konvektiv in Form von Wärme sowie per Infrarotstrahlung an die Umgebung abgeführt.

Die Messreihe zeigt, dass der Widerstand $4,1\text{ Ohm}$ auf $2,55\text{ Ohm}$ absinkt. Entsprechend den Ausführungen zum NTC-Widerstand kann das Verhalten empirisch durch eine sog. Arrheniusdarstellung beschrieben werden. Die Konzentration der Ladungsträger ist proportional zur Leitfähigkeit $\kappa = 1/\rho$. Wenn unterstellt wird, dass diese durch thermische Dissoziation entstehen und ein Arrhenius-Ansatz zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit für diese Reaktion gilt, so würde sich ein Zusammenhang in der Form

$$\kappa \sim \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \tag{4.34}$$

ergeben, der durch Logarithmieren übergeht in eine lineare Funktion der Form

$$\ln \kappa = a_0 - a_1 \cdot \frac{1}{T} \tag{4.35}$$

Tab. 4.5 Ergebnisse der Untersuchung einer Graphitmine

U [V]	I [A]	ϑ [° C]	R Ω	ρ $\Omega\text{ m}$	P [W]
2,59	0,63	57,3	4,011	$1,050 \cdot 10^{-4}$	1,63
3,59	0,89	97,0	3,934	$1,030 \cdot 10^{-4}$	3,20
4,59	1,17	134,0	3,823	$1,000 \cdot 10^{-4}$	5,37
5,59	1,48	179,0	3,677	$9,626 \cdot 10^{-5}$	8,27
6,59	1,85	229,0	3,462	$9,064 \cdot 10^{-5}$	12,19
7,59	2,25	274,0	3,273	$8,570 \cdot 10^{-5}$	17,08
8,59	2,72	313,0	3,058	$8,006 \cdot 10^{-5}$	23,36
9,58	3,23	335,0	2,866	$7,503 \cdot 10^{-5}$	30,94
10,58	3,83	372,0	2,662	$6,970 \cdot 10^{-5}$	40,52
11,58	4,36	423,0	2,556	$6,691 \cdot 10^{-5}$	50,49

übergeht. Zur Überprüfung sind die experimentell ermittelten Werte in Abb. 4.12 in der Form $\ln \kappa$ vs. $1/T$ aufgetragen.

Die Daten folgen einem monoton fallenden Zusammenhang. Allerdings treten bei tiefen (rechter Kurvenast) und bei hohen Temperaturen (linker Kurvenast) unterschiedliche Steigungen auf. Ein einfaches Erklärungsmuster könnte identifizieren, dass eine geringe Steigung mit einer geringen Aktivierungsenergie gleichzusetzen ist. Bei niedrigen Temperaturen werden durch Energiezufuhr Elektronen im Graphit zunächst leichter beweglich gemacht, mit zunehmender Leitfähigkeit wird die „Befreiung“ von Elektronen zusehends schwieriger.

Ein solches Erklärungsmuster muss aber keineswegs zutreffend sein. Moore ([Moo86, S. 455 ff.]) berichtet, dass sich in einigen Fällen der Arrheniusansatz zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit als wenig zutreffend erwiesen hat. In der Folge wurde -allerdings ohne Erfolg- versucht, diesen Ansatz mit zusätzlichen Termen zu ergänzen, die ihrerseits von der Temperatur abhängig sind. Dieser Ansatz erwies sich als nicht zielführend. Es darf vermutet werden, dass der Hauptgrund für die fehlende Anwendbarkeit des Arrheniusansatzes darin zu sehen ist, dass die Energieverteilung der Reaktanden der thermischen Dissoziation nicht der Maxwellverteilung unterliegen, die dieser Theorie zugrunde liegt.

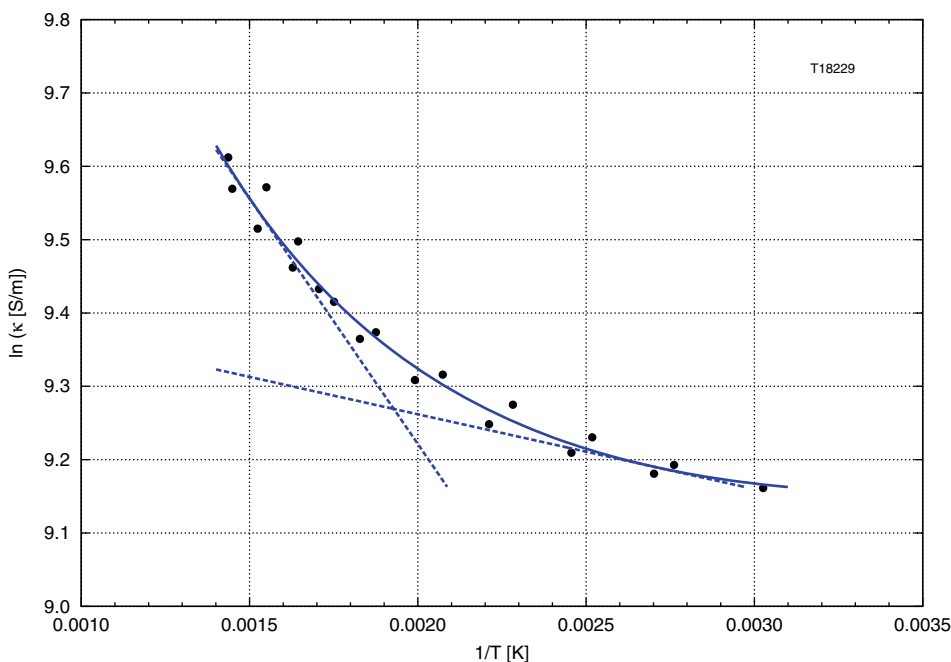


Abb. 4.12 Arrhenius-Auftragung der elektr. Leitfähigkeit für das Graphitminen-Experiment. Zusätzlich sind Tangenten eingezeichnet

Die experimentell gefundenen Daten folgen einem Zusammenhang der Form

$$\ln \kappa = a_0 - a_1 \cdot \frac{1}{T} + b \cdot T \quad (4.36)$$

Es handelt sich um eine Zahlenwertgleichung. Folgende Koeffizienten wurden ermittelt: $a_0 = 8,098$; $a_1 = -151,2$; $b = 1,847 \cdot 10^{-3}$. Zu beachten ist, dass sich in dem vergleichsweise großen Intervall von 400 K die Leitfähigkeit nur um Faktor 1,6 ändert. Dies stellt eine nur sehr kleine Änderung dar im Vergleich zu der, die in Germaniumhalbleitern festgestellt wird. In letzteren werden Widerstandsänderungen beobachtet, die sich über mehrere Zehnerpotenzen erstrecken können. Damit zeigt Graphit offenbar kein Halbleiterverhalten. Alternativ kann die Resistivität direkt in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt werden (vgl. 4.13).

Die Resistivität des Materials zeigt eine einfache lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Die hier gefundenen Werte liegen etwa 1 Zehnerpotenz höher als Werte aus der Literatur. Dies rührt daher, dass die untersuchte Bleistiftmine nicht aus reinem Graphit besteht, sondern nennenswerte Anteile an nichtleitenden Tonmineralien enthält.

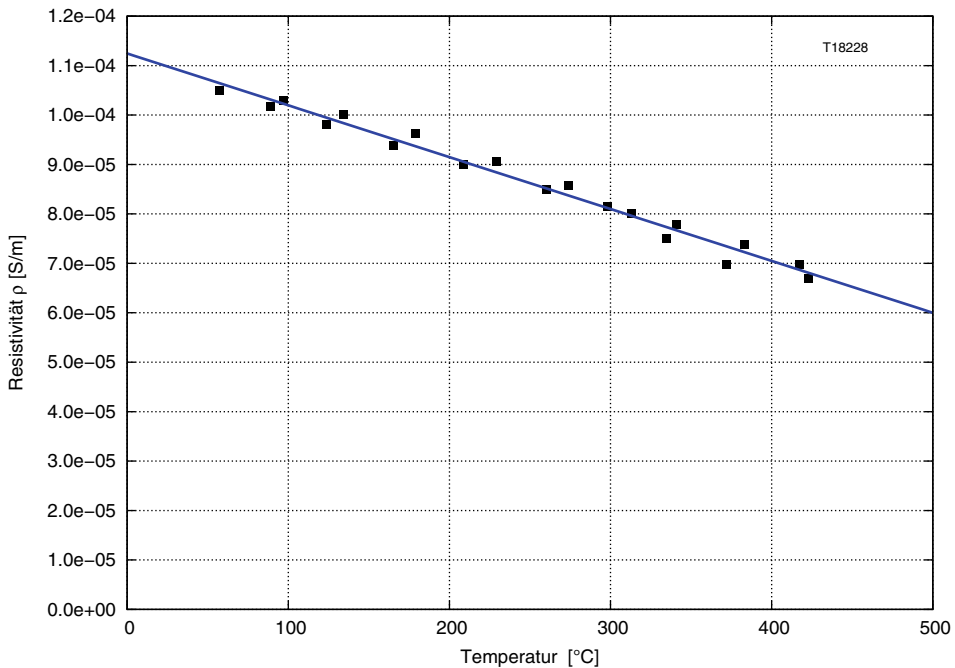


Abb. 4.13 Resistivität der Graphitmine in Abhängigkeit von der Temperatur

4.4 Lichtbogen-Plasma

4.4.1 Physikalische Grundlagen des Lichtbogens

Sehr heiße Flammen und Gase weisen eine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit auf. Dies setzt die Anwesenheit von Ladungsträgern voraus. Nach A. Rutscher (in: [Ard90, S. 103]) entstehen diese Ladungsträger aus ungeladenen Atomen, die durch Energiezufuhr eine Ionisation erfahren. Im Zusammenhang mit Plasmen, die sich in einem Labor realisieren lassen, tritt vor allem die Stoßionisation auf. In diesem Fall überträgt ein Teilchen kinetische Energie auf ein Atom. In Frage kommen neutrale Teilchen, aber auch Elektronen oder Ionen. Das stoßende Teilchen trägt die zu übertragene Energie in Form kinetischer Energie, wobei der Übertragungsmechanismus ein Stoß ist.

Ein Plasma entsteht aus einem Gas bei sehr hohen Temperaturen, z. B. oberhalb 2000 K. Einem Gas niedriger Temperatur (Anfangszustand 1) wird Energie zugeführt, wobei es primär nicht auf die Methode der Energiezufuhr ankommt. Das Gas nimmt die Temperatur T an. Die übertragene Wärme ist näherungsweise proportional zu erreichten Temperatur.

Der überwiegende Anteil der zugeführten Energie erhöht die sog. Innere Energie U des Gases. Eine zentrale Aussage der kinetischen Gastheorie ist, dass die Innere Energie ein Maß für die kinetische Energie der Gasmoleküle ist und diese sich über die physikalische Größe Temperatur ausdrücken lässt. Zur Abschätzung der Geschwindigkeit von Gasmolekülen kann ein thermodynamisches System eines Gases mit der Molmasse M und der Stoffmenge $n = 1$ mol gewählt werden. Zur ersten Abschätzung wird vereinfachend unterstellt, dass alle Moleküle des Gases die gleiche Geschwindigkeit v besitzen. Ferner wird angenommen, dass dieses Gas am absoluten Temperaturnullpunkt (Zustand 0) die Energie null besitzen möge: In diesem fiktiven Zustand befinden sich die Moleküle in Ruhe. Nach Zufuhr der Wärme Q besitze das Gas die Temperatur T . Die Innere Energie des Gases beträgt damit

$$U(T) = m \cdot c_V \cdot (T - T_0) = M c_V T \quad (4.37)$$

Die enthaltene Konstante c_V ist die spezifische Wärmekapazität des Gases. Für ein einatomiges Gas gilt $c_V = 3/2 R_i T$, wobei R_i die individuelle Gaskonstante des Gases ist. Diese steht mit der universellen Gaskonstanten $R = 8,3145 \text{ J/(mol K)}$ und der Molmasse M im Zusammenhang

$$M R_i = R \quad (4.38)$$

Die Innere Energie des betrachteten Systems beträgt damit

$$U(T) = \frac{3}{2} R T \quad (4.39)$$

bzw. die kinetische Energie eines einzelnen Atoms

$$E_{\text{kin}} = \frac{U}{N_A} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k T \quad (4.40)$$

Die enthaltene Konstante k ist die sog. Boltzmann-Konstante:

$$k := \frac{R}{N_A} = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Aus dem Ausdruck für die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \frac{M}{N_A} v^2 \quad (4.41)$$

kann durch Gleichsetzen mit Gl. 4.40 die Geschwindigkeit des Teilchens (vgl. [Jos73, S. 20] oder [Atk13, S. 793]) bestimmt werden.

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (4.42)$$

Für ein Gas mit der Molmasse 40 g/mol bedeutet eine Temperatur von 1000 K eine Geschwindigkeit in Höhe von 790 m/s. Gl. 4.40 offenbart, dass die kinetische Energie eines Atoms eines einatomigen Gases ausschließlich von der Temperatur und nicht von der Masse eines Atoms abhängig ist.

Trifft ein Molekül eines Gases auf ein anderes Molekül, so ist es möglich, dass dieses bei der Kollision Energie aufnimmt. Bei Steigerung der Temperatur in einem Gas wird zunächst ein Niveau der kinetischen Energie erreicht, bei dem die Gasmoleküle thermisch dissoziieren, d. h. die Bindung zwischen den Gasatomen aufgebrochen wird. Die hierfür erforderlichen Energien werden als Bindungsenergie bezeichnet und können der Tab. 4.6 entnommen werden. Bindungsenergien und Dissoziationsenergien besitzen den selben Zahlenwert. Die Bindungsenergie ist die frei werdende Energie bei der Knüpfung einer Bindung, die Dissoziationsenergie ist die zur Spaltung einer Bindung aufzuwendende Energie.

Für das Gas Sauerstoff O_2 liegt diese Energie bei 5,16 eV.¹⁰ Mit steigender Temperatur wird zunächst die Mehrzahl der Sauerstoffmoleküle aufgespalten, anschließend die Stickstoffmoleküle, da die Bindungsenergie des Stickstoffs mit 9,79 eV größer ist als die des Sauerstoffs. Die hohe Stabilität des Stickstoffs basiert auf der im Molekül liegenden Dreifachbindung. Nach der thermischen Dissoziation liegen zunächst einatomige ungeladene Gasatome vor.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur kann die sog. erste Ionisationsenergie übertragen werden. Dabei handelt es sich um denjenigen Energiebetrag, der benötigt wird, ein Elektron aus dem höchsten besetzten Orbital soweit anzuheben, dass es das Atom verlassen kann. In diesem Fall wird der Ionisationsmechanismus als „thermische Ionisation“ bezeichnet. Einige Ionisationsenergien sind in Abb. 1.7 (vgl. Abschn. 1.2.5, S. 14) in Abhängigkeit von der Ordnungszahl dargestellt. Für Sauerstoff beträgt diese 13,6 eV, für Stickstoff 14,5 eV. Die Energien zur Abtrennung eines zweiten Elektrons liegen etwa um einen Faktor 2 höher, weshalb in einem Laborplasma einfach geladene Ionen auftreten.

¹⁰Umrechnung: 1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J.

Tab. 4.6 Mittlere Bindungsenergien bei 298 K in eV. (Quelle: [Ric04, S. 119])

	H	C	Si	N	O	S	Cl	Br
Einfachbindungen								
H	4,52							
C	4,31	3,58						
Si	3,35	3,17	3,13					
N	4,05	3,16	3,47	1,65				
O	4,80	3,71	4,60	1,88	1,49			
S	3,74	3,00	2,34	–	–	2,78		
Cl	4,48	3,39	4,13	2,00	2,14	2,82	2,65	
Br	3,79	2,82	3,41	1,65	2,48	–	2,90	2,00
Doppelbindungen								
C		6,37						
N		6,38		4,34				
O					5,16			
Dreifachbindungen								
C		8,40						
N		9,24		9,79				

Die wahren Verhältnisse werden etwas dadurch verkompliziert, dass nicht alle Atome eines Gases die gleiche kinetische Energie aufweisen. Vielmehr unterliegen sie der sog. Maxwell-Boltzmann-Verteilung^{11, 12} (vgl. [Atk13, S. 794]). Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (Gl. 4.43) gibt die Häufigkeitsverteilung der Geschwindigkeit an:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} c^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right) \tag{4.43}$$

Für ein einatomiges Gas mit der Molmasse 14 g/mol (also z. B. thermisch dissoziierter Stickstoff) ist diese Verteilung in Abb. 4.14 dargestellt.

Das Integral der Maxwellverteilung gibt den Anteil ε der Atome an, deren Geschwindigkeitswerte zwischen den Werten v_1 und v_2 liegen:

$$\varepsilon = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv \tag{4.44}$$

Diese Verteilung liefert auch Auskunft darüber, wie hoch der Anteil der Atome ist, deren Energie über einem bestimmten Mindestwert liegen. Dies ist in Abb. 4.14 durch die gefüllten

¹¹James Clerk Maxwell, schottischer Physiker, 1831–1879.

¹²Ludwig Boltzmann, österreichischer Physiker, 1844–1906.

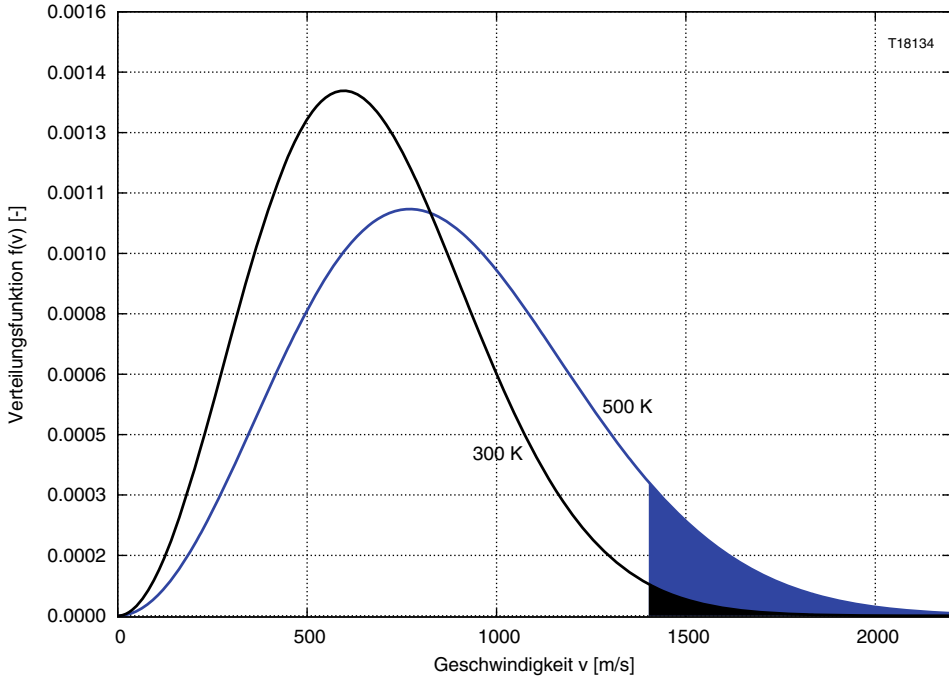


Abb. 4.14 Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung für ein einatomiges Gas mit der Molmasse 14 g/mol

Flächen dargestellt: der Anteil der gefüllten Fläche entspricht dem Anteil der Atome, deren Geschwindigkeit über 1400 m/s liegt. Bei Erhöhung der Temperatur von z.B. 300 K auf 500 K nimmt dieser Anteil offenbar zu.

Sofern bei einer Kollision mehr Energie übertragen wird, als zur Ionisation benötigt wird, trägt das emittierte Elektron diese Energie mit sich. Ein solches Elektron kann mit einem Ion rekombinieren. Der Betrag an Energie, der über der Ionisationsenergie liegt, wird bei der Rekombination über die Emission eines Photons abgegeben. Dies ist der Grund, warum ein Plasma leuchtet.

Der Ionisationsvorgang wird durch die Saha-Eggert-Gleichung beschrieben, die in der Form

$$\frac{x^2}{1-x^2} = g(T) \quad \text{mit} \quad (4.45)$$

$$g(T) = a_0 \cdot T^{\frac{5}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_I}{RT}\right)$$

vorliegt (nach: [Her65, S. 25], vgl. auch [Mes02, S. 449]). Die Variable x bezeichnet den Ionisationsgrad. Bei der Saha-Eggert-Gleichung handelt es sich um eine modifizierte Arrhenius-Gleichung für thermische Plasmen. Der Parameter E_I stellt die Ionisierungsenergie der Gasatome dar. Die Form des Exponentialterms beruht auf der Aussage der Maxwellgleichung, dass nur ein Anteil der Atome Energien oberhalb der notwendigen Ionisationsenergien besitzt. Der Parameter a_0 ist vom Druck abhängig und beruht auf einer quantenmechanischen Betrachtung der Kollisionshäufigkeit. Der Ionisationsgrad kann explizit ausgedrückt werden:

$$x(T) = \left(\frac{g(T)}{1 + g(T)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.46)$$

Diese Größe ist in Abb. 4.15 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Darstellung beruht auf von Hertz mitgeteilten Daten und gilt für Atmosphärendruck (vgl. [Her65, S. 24]). Abb. 4.15 ist zu entnehmen, dass eine nennenswerte Ionisation erst bei sehr hohen Temperaturen von z. B. 5000 K auftritt.

Abb. 4.16 zeigt die Saha-Eggert-Beziehung in logarithmischer Darstellung. Ein Ionisationsgrad von $x = 10^{-23}$ bedeutet näherungsweise, dass lediglich ein einzelnes Atom je mol ionisiert ist. Selbst dies ist erst bei Temperaturen oberhalb 1600 K festzustellen. Unter-

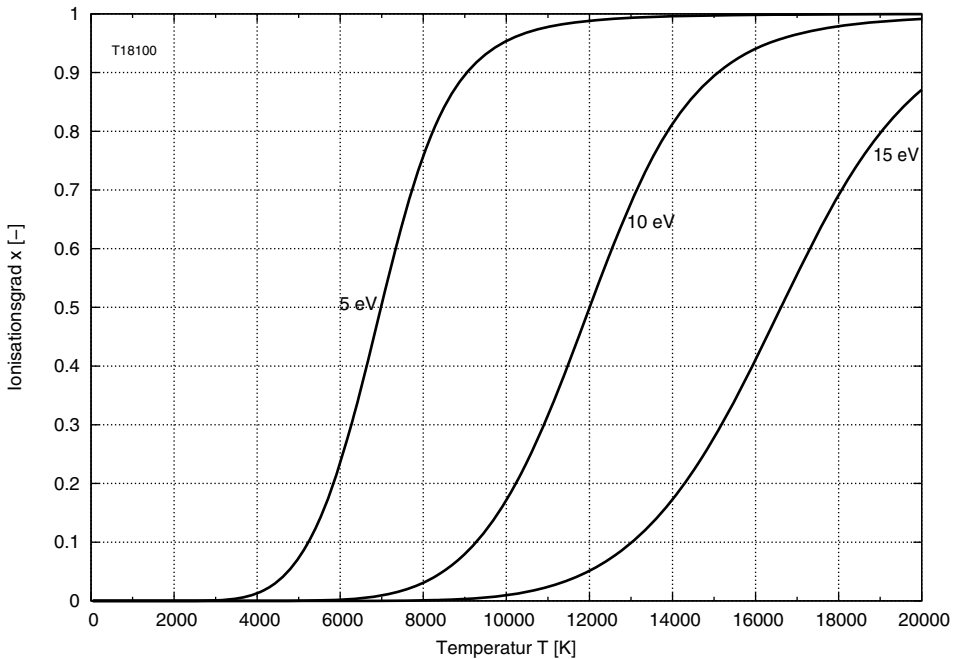


Abb. 4.15 Ionisationsgrad x von Gasen in Abhängigkeit der Temperatur. $E_I = 15 \text{ eV}$ entspricht näherungsweise der Ionisationsenergie von Sauerstoff und Stickstoff

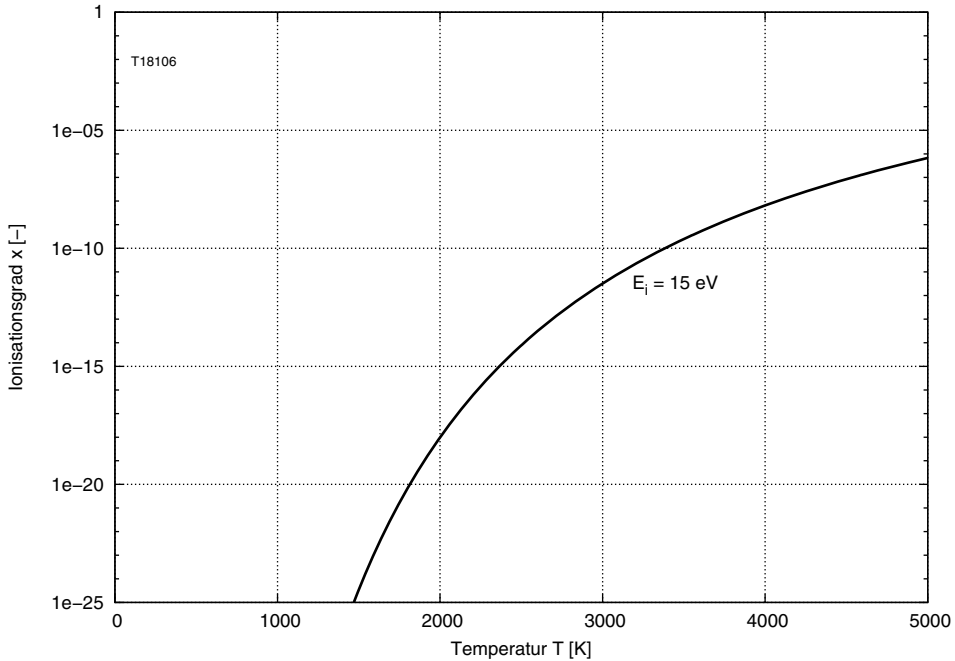


Abb. 4.16 Ionisationsgrad nach Saha und Eggert für $E_I = 15 \text{ eV}$

halb dieser Temperatur sind Luftmoleküle nicht thermisch ionisiert. Mit einer Zunahme der Temperatur um 100 K nimmt der Ionisationsgrad etwa um eine Zehnerpotenz zu. Um freie Ladungsträger zu erzeugen, muss also eine hinreichend hohe Temperatur vorliegen. Praktisch bedeutet dies, dass ein Plasma gezündet werden muss.

Die Wandlung von elektrischer in thermische Energie erfolgt im Lichtbogen über verschiedene Schritte:

- Austritt von Elektronen aus der Kathode.
- Beschleunigung von Elektronen im elektrischen Feld
- Transfer der Energie der Elektronen auf Gasatome bzw. Moleküle durch Stoß
- Thermische Dissoziation der Gasmoleküle
- Ionisation der Gasmoleküle, dabei Aussendung von Photonen (Energieüberschuss)
- Beschleunigung der entstehenden Kationen und Elektronen im elektrischen Feld
- Konvektiver Wärmeübergang durch Überlagerung eines Strömungsfeldes.
- Übertragung von kinetischer Energie der Elektronen auf die Anode
- Anode gibt Wärmestrahlung (Planck-Strahlung) ab.

4.4.2 Versuchsaufbau DC-Lichtbogenplasma

In einem Vorversuch kann ein Miniaturplasma mittels Graphitpulver erzeugt werden. Etwa 5 ml Graphitpulver werden in eine Magnesiumrinne gebracht, in der sich ein als Anode geschalteter Metalldraht von etwa 2 mm Dicke befindet. Ein weiterer Draht aus Edelstahl wird als Kathode geschaltet, die Spannung beträgt z. B. 20 V DC. Der Metalldraht wird vorsichtig über die Graphitschicht geführt. Gelegentlich können einzelne Funken beobachtet werden, es ist aber auch möglich, den Draht zum Glühen zu bringen. Auch in diesem Fall entstehen kleine Lichtbögen, die z. B. mit einer Webcam aufgenommen und gezeigt werden können. Abb. 4.17 zeigt einen Miniaturlichtbogen.

Für eine Versuchsaufbau zur Demonstration eines Gleichstromlichtbogens lassen sich Graphitelektroden mit einem Durchmesser von ca. 8 mm und einer Länge von 250 mm verwenden, die über ein geregeltes Labornetzteil versorgt werden. Es ist wichtig, ein Netzteil mit wählbarer Spannung und einstellbarer Strombegrenzung zu verwenden.

Sicherheitshinweis: Beim Aufbau ist darauf zu achten, dass die Mindestspannung stabiler Lichtbögen höher sein muss als die sog. Sicherheitskleinspannung. Der Aufbau ist damit potentiell gefährlich. Auf jedenfall sollte sorgfältig eine Spannungsbegrenzung auf Werte unterhalb 70 V sicher gestellt werden. Der Aufbau darf nur von ausgebildeten Elektrofachkräften in Betrieb gesetzt werden.

Der Aufbau wird ergänzt durch eine Spannungs- und eine Strommessung. Diese liefern Aufschluss über das Verhalten des Lichtbogens. Die Elektroden werden mit einem Schleifpapier sorgfältig angespritzt. Die Montage erfolgt in kollinear Anordnung auf einer mechanisch verfahrbaren Traverse. Hier kann eine einfache Holzkonstruktion hilfreich sein.

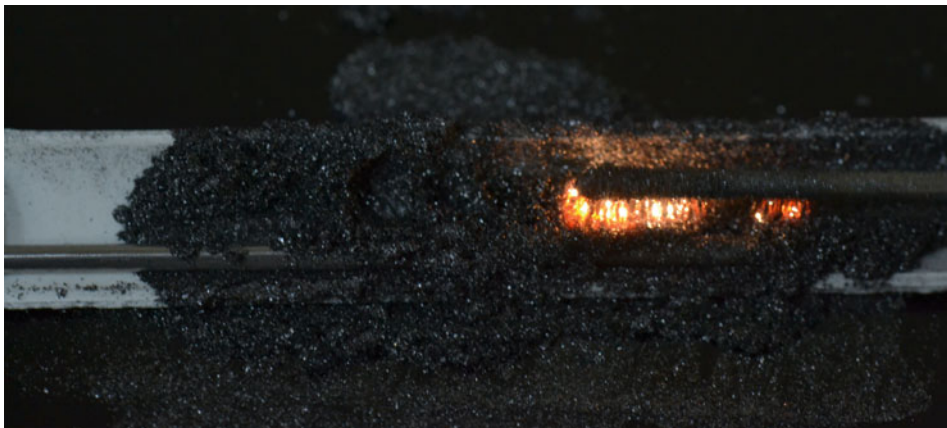


Abb. 4.17 Miniaturlichtbogen über einer Schüttung aus Graphitpulver

Im vorliegenden Fall wurde zusätzlich eine Thermographiekamera zur berührungslosen Temperaturmessung der spannungsfrei geschalteten Elektroden verwendet. Eine Messung der Temperatur des Lichtbogens selbst ist auf thermographischem Wege nicht möglich.

4.4.3 Versuchsergebnis

Die Elektroden werden mit der Traverse auf einen sehr kurzen Abstand gebracht, z. B. auf den Abstand 1 mm. Am Netzteil wird eine maximale Spannung von 70 V und ein maximaler Strom von 7 A vorgewählt. Durch diesen Vorgang liegt Spannung an, der Lichtbogen zündet aber nicht. Unter Verwendung einer weiteren Elektrode wird an den Elektrodenenden eine Überbrückung vorgenommen, was zu einem kurzzeitigen Kurzschluss führt und ein Zünden des Lichtbogens auslöst. Die Traverse wird eingesetzt, um die Länge des Lichtbogens zu vergrößern (Abb. 4.18).

Versuchsergebnis

Lichtbogen können bei Spannungen in der Größenordnung von 60 . . . 70 V stabil betrieben werden, wobei ein gelegentliches Nachführen des Elektrodenabstands erforderlich ist. Im vorliegenden Fall werden folgende Daten ermittelt:

Spannung: 70 V Strom: 7 Ampere Elektrodenabstand ca. 4 mm

Der Widerstand des Lichtbogens beträgt

$$R = \frac{U}{I} = \frac{70\text{V}}{7\text{A}} = 10\ \Omega \quad (4.47)$$

Abb. 4.19 zeigt die Lichtbogenversuchsanordnung unmittelbar nach dem Abschalten des Lichtbogens. Die wahre Temperatur der Graphitelektroden wird nicht korrekt dargestellt,

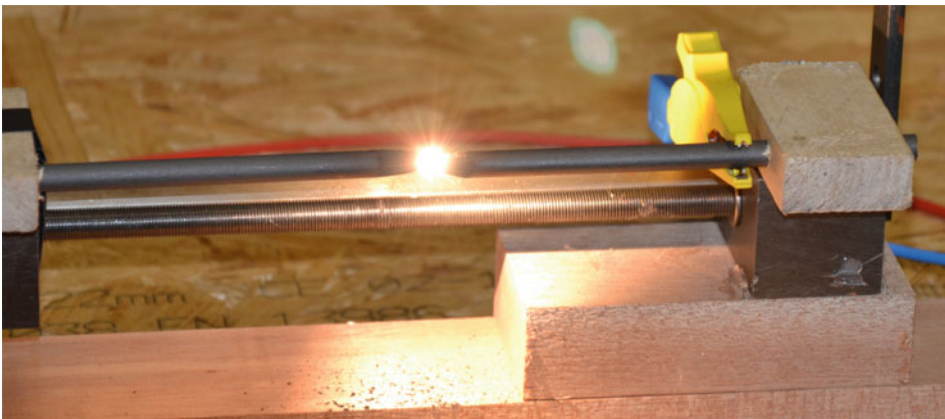


Abb. 4.18 Graphitelektroden mit einem 70 V DC-Lichtbogen

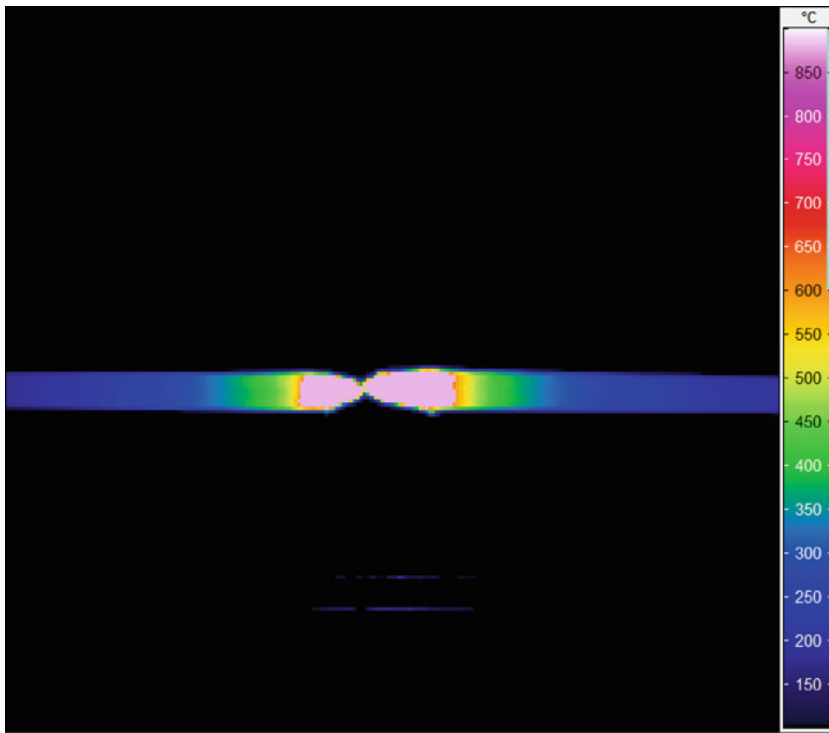


Abb. 4.19 Thermographische Aufnahme der Versuchsanordnung unmittelbar nach dem Löschen des Lichtbogens

da diese mit etwa 3900 K (vgl. [Mag66]) deutlich oberhalb der maximal darstellbaren Temperatur der Thermographiekamera liegt. Es ist thermographisch aber sehr gut erkennbar, dass die Anode signifikant höhere Temperaturen aufweist.

Der genaue Wert des Lichtbogenwiderstandes hängt sehr von experimentellen Einzelheiten ab. Die hohe Temperatur des Plasmas wird erreicht durch die Leistungsfreisetzung im Lichtbogen. Diese beträgt im vorliegenden Fall $P = U \cdot I = 490 \text{ W}$. Energie wird einerseits über Strahlung abgegeben, andererseits über einen konvektiven Wärmeübergang. Die Dichte des erhitzten Gases ist extrem gering, wodurch eine Auftriebsströmung entsteht. Heißes Gas tritt aus der Oberseite des Bogens aus, kalte Luft strömt auf der Unterseite nach. Durch diese konvektive Bewegung wird bei längeren Lichtbögen eine mechanische Deformation herbeigeführt, was zur Bezeichnung Licht-„bogen“ führte. Bei einer sehr kurzen Bogenlänge ist dies selbstverständlich nicht direkt beobachtbar.

Interessant hervorzuheben ist der Effekt der Viskositätszunahme der Luft mit steigender Temperatur. Diese wird beschrieben durch die empirische Sutherland-Gleichung¹³ (vgl.

¹³William Sutherland, australischer Chemiker, 1859–1911.

Becker [Bec69, S. 192]):

$$\eta = C\sqrt{T} \left(1 + \frac{D}{T}\right)^{-1} \quad (4.48)$$

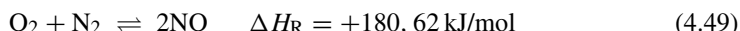
mit den Konstanten¹⁴ $C = 1,640 \mu\text{Pas}$ und $D = 183,9 \text{ K}$. Steigende Temperaturen bedeuten steigende Viskositäten. Die Viskosität beträgt bei 2000 K etwa 68 μPas , bei 4000 K bereits etwa 100 μPas . Die Zunahme der Viskosität schränkt die Beweglichkeit der Ladungsträger im Plasma ein. Die Ladungstransportvorgänge im Plasma sind offenbar kompliziert, da sowohl die Ladungsträgerkonzentration als auch deren Beweglichkeit extrem von der Temperatur abhängig sind. Dies beeinflusst den Ladungsträgerfluss und letztendlich die Verlustleistung.

4.4.4 Eyde-Birkeland-Verfahren

Etwa um 1900 entwickelte Birkeland¹⁵ ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure aus den Rohstoffen Luft und Wasser. Es basiert auf der direkten Oxidation von Luftstickstoff mit Luftsauerstoff im elektrischen Lichtbogenplasma. Bei der Reaktion entstehen Stickoxide, die mit Wasser Salpetersäure bilden. Eine Umsetzung mit Kalilauge liefert Kaliumnitrat, einem wirksamen Düngemittel.

Birkeland und Eyde¹⁶ gründeten etwa ab 1904 das Unternehmen Norsk Hydro mit dem Ziel, Düngemittel herzustellen und zu vermarkten. Die Unternehmensbezeichnung deutet an, dass die für die chemische Reaktion benötigte Energie aus norwegischen Wasserkraftanlagen stammt. Das Eyde-Birkeland-Verfahren wurde nach nur wenigen Jahren durch das effizientere Ostwald-Verfahren abgelöst ([Bue86, S. 59]).

Die Summenreaktion des Verfahrens lautet



Die Reaktion ist stark exotherm, benötigt also Energie. Diese für die Reaktion erforderliche Energie wird mittels eines Lichtbogens auf die Edukte übertragen. Die Reaktion beginnt mit der thermischen Dissoziation der Edukte



Die Reaktionen sind im strengen Sinne keine Parallelreaktionen, da die Bindungsenergien von Stickstoff und Sauerstoff sich stark unterscheiden unterscheiden. Die Reaktion verläuft nach dem Zeldovich-Mechanismus (vgl. [Bau94, S. 30], [Bli95, S. 160])

¹⁴Anm.: Die Konstanten wurden unter Berücksichtigung aktueller Stoffdaten neu berechnet.

¹⁵Kristian Birkeland, norwegischer Physiker, 1867–1917.

¹⁶Samuel Eyde, norwegischer Ingenieur, 1866–1940.



Die Ausbeute dieser Reaktion ist gering und zu dem sehr stark von der Plasmatemperatur abhängig. Bei den Reaktionen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, die nach einen Ansatz von Jost (vgl. [Jos73, S. 119f.]) beschrieben werden können. Die Edukte seien mit dem Index 1, die Produkte mit dem Index 2 bezeichnet. Damit gilt

$$n_{2,\text{O}_2} = n_{1,\text{O}_2} - \frac{1}{2}n_{2,\text{NO}} \quad (4.54)$$

$$n_{2,\text{N}_2} = n_{1,\text{N}_2} - \frac{1}{2}n_{2,\text{NO}} \quad (4.55)$$

Mit diesen Definitionen lässt sich die Gleichgewichtskonstante bilden

$$K := \frac{n_{2,\text{NO}}^2}{n_{2,\text{O}_2} \cdot n_{2,\text{N}_2}} = \frac{n_{2,\text{NO}}^2}{\left(n_{1,\text{O}_2} - \frac{1}{2}n_{2,\text{NO}}\right) \cdot \left(n_{1,\text{N}_2} - \frac{1}{2}n_{2,\text{NO}}\right)} \quad (4.56)$$

Die Ausbeute y wird definiert als der Anteil eines Eduktes, der bei der Reaktion umgesetzt wird, also z. B. auf das Edukt O_2 . Die Stoffmenge des Produkts wird unter Verwendung dieser Definition ausgedrückt.

$$n_{2,\text{NO}} = 2y \cdot n_{1,\text{O}_2} \quad (4.57)$$

Schließlich wird das Stöchiometrieverhältnis b der Edukte definiert, da in Luft die Stickstoffkomponente dominiert:

$$n_{1,\text{N}_2} = b \cdot n_{1,\text{O}_2} \quad (4.58)$$

Die Gleichgewichtskonstante beträgt damit

$$K = \frac{4y^2 \cdot n_{1,\text{O}_2}}{\left(n_{1,\text{O}_2} - yn_{1,\text{O}_2}\right) \left(b \cdot n_{1,\text{O}_2} - yn_{1,\text{O}_2}\right)} \quad (4.59)$$

Daraus wird der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten K und der Ausbeute y erhalten:

$$K = \frac{4y^2}{(1-y)(b-y)} \quad (4.60)$$

Für Luft beträgt das Stöchiometrieverhältnis $b = 78/21$. Für diesen Wert und für $b = 1$ ist der Zusammenhang $y(K)$ in Abb. 4.20 dargestellt.

Der Zusammenhang gem. Gl. 4.60 ist universell auf Gasreaktionen vom Typ $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightleftharpoons 2\text{AB}$ anwendbar. Die Gleichgewichtskonstante ist stark von der Temperatur abhängig und kann aus thermodynamischen Größen berechnet werden (vgl. [Moo86, S. 342] oder [Gme92, S. 186]). Troe gibt für die Stickoxid-Bildung die in Tab. 4.7 dargestellten Werte an.

Der Wert für $\log(K)$ nähert sich mit steigender Temperatur dem Wert null. Die Reaktion wird also bei hohen Temperaturen oberhalb 3000 K begünstigt. Dies ist der Grund,

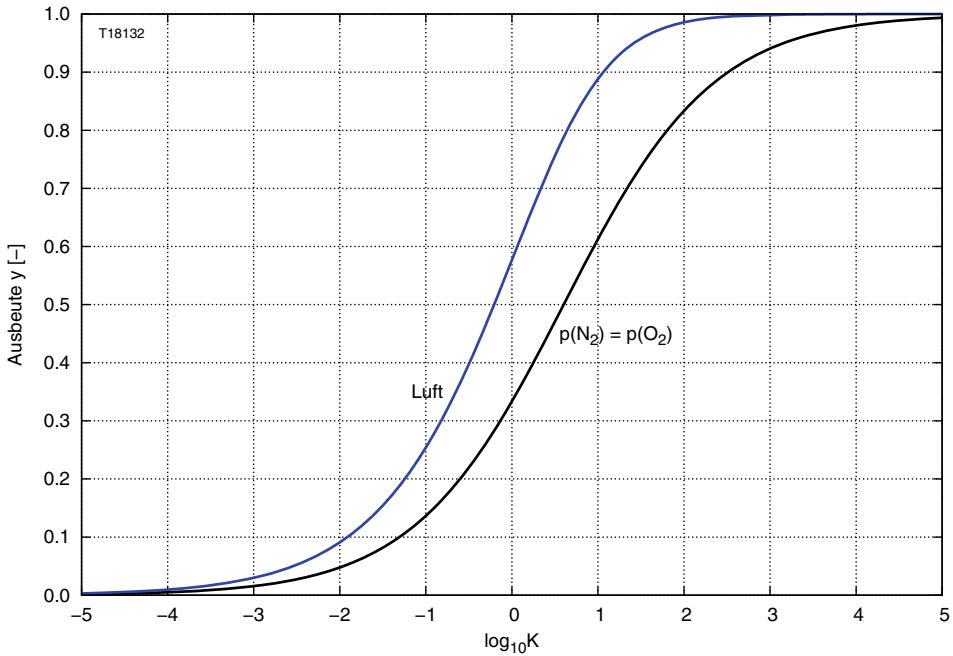


Abb. 4.20 Zusammenhang zwischen der Ausbeute und der Gleichgewichtskonstanten für Gasreaktionen des Typs $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$

Tab. 4.7 Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$. (Quelle: [Jos73, S. 125])

T [K]	$\log_{10}(K)[-]$
1000	-8,136
2000	-3,406
3000	-1,831
4000	-1,052

warum Birkeland ein Lichtbogenplasma als Ort der Reaktion wählte. Die Erzeugung der hohen Temperaturen ist nicht an die Temperaturfestigkeit fester Wände gebunden, da ein Lichtbogen ein Plasma im freien Raum zwischen zwei Elektroden produziert.

4.4.5 Versuch zum Eyde-Birkeland-Verfahren

Hochspannungsversorgung

Der Lichtbogen wird mit einer Hochspannung versorgt, die aus einem Stelltransformator und einem Hochspannungstransformator besteht. Der Stelltransformator ist geeignet, eine

Spannung zu liefern, die kleiner ist als die Netzspannung. Der verwendete Hochspannungstrafo verfügt über ein Wickungsverhältnis 1:30. In diesem Verhältnis wird die Unterspannung (Primärspannung) verstärkt.

Elektroden

Als Elektroden werden zwei Edelstahl-Gewindestangen verwendet, die an der Vorderseite angespitzt sind. Der lichte Abstand der Elektrodenspitzen beträgt ca. 4 mm. Die Elektroden werden in einem Glaskolben mit 4 Zugängen montiert.

Luftführung

Zur Aufrechterhaltung einer Luftströmung von etwa 2 L/min wird eine Wasserstrahlvakuumpumpe verwendet, die in dem Glaskolben einen geringen Unterdruck erzeugt. Die abgesaugten Reaktionsgase werden durch eine Waschflasche geleitet. In dem Wasser der Waschflasche wird ein Teil der Stickoxide gelöst unter Bildung von Salpetersäure und kann dort nachgewiesen werden. Nennenswerte Mengen werden jedoch über die Strahlpumpe abgeführt.

Sicherheitshinweis

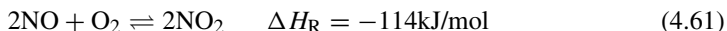
Die Durchführung von Arbeiten mit Hochspannungen sind sehr gefährlich und dürfen nur von berechtigten Personen ausgeführt werden, die in Hochspannungstechnik ausgebildet sind und entsprechende Prüfungen abgelegt haben. Die Hauptgefahr besteht darin, dass Spannungsdurchschläge auftreten. Dies kann auch auf größeren Entfernungen auftreten, die unterschätzt werden. Der Versuch ist auf keinenfall zur Nachahmung durch Laien geeignet.

Stickoxide sind toxisch und führen zu verschiedenen Gesundheitsschäden, auch bei kürzerer Exposition. Schädigungen der Schleimhäute treten sehr rasch auf. Abzug verwenden!

Versuchsdurchführung

Die Zündung des Lichtbogens erfolgt mit einer Primärspannung von 180 V AC. Dies entspricht einer Lichtbogenspannung von 5400 V AC¹⁷. Unmittelbar nach dem Zünden wird die Primärspannung auf 150 V gesenkt. Der Strom beträgt in diesem Betriebspunkt 3 A, was einer Leistung von 450 W entspricht. Die Sekundärspannung beträgt etwa 4500 V, der Sekundärstrom etwa 0,1 A. Verluste im Hochspannungstrafo sind dabei nicht berücksichtigt. Abb. 4.21 zeigt den Versuchsaufbau nach etwa 100 s Brenndauer des Lichtbogens.

Die Reaktionen im Lichtbogen führen zuerst auf Stickstoffmonoxid NO, das sofort mit weiterem Sauerstoff zu braunem Stickstoffdioxid NO₂ reagiert. Während der Versuchsdauer kann diese NO₂ Bildung mit bloßem Auge erkannt werden.



¹⁷ AC – alternating current, Wechselspannung. DC – direct current, Gleichstrom.

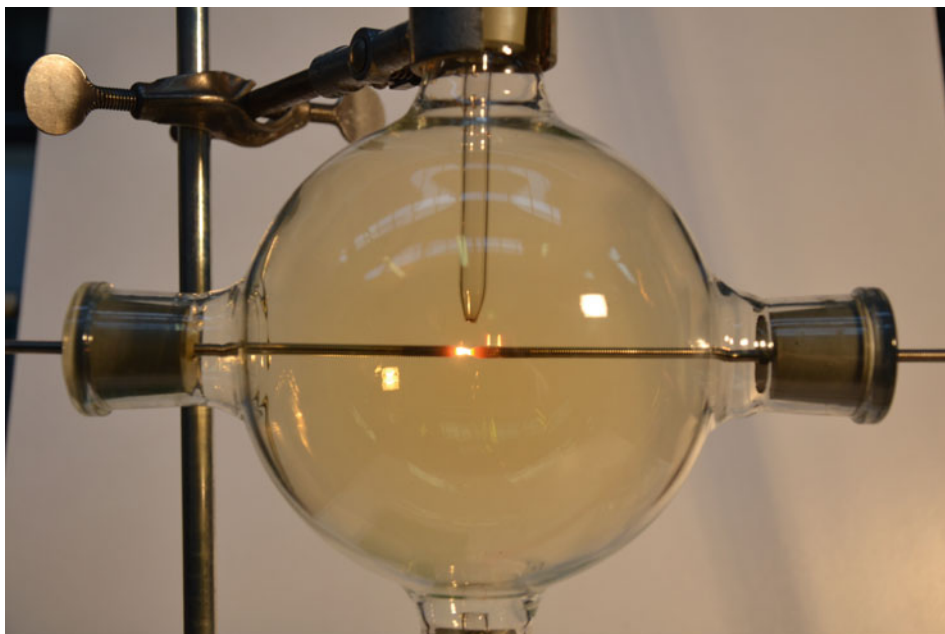


Abb. 4.21 Glaskolben zur Erzeugung von Stickoxiden

Die Reaktion mit Wasser zu Salpetersäure wird von Holleman ([Hol07, S. 730]) beschrieben. Unter Fortlassung von Zwischenschritten lässt sich die folgende vereinfachte Summengleichung angeben:



Salpetersäure ist eine starke Säure, d. h. sie dissoziiert in wässriger Lösung nahezu vollständig. Zum Nachweis kann in der Waschflasche ein geeigneter Indikator verwendet werden. Beispielsweise kann eine schwach basische Lösung vorgelegt werden, die mit Phenolphthalein eingefärbt wird. Es tritt eine Entfärbung auf, die entweder auf der pH-Wert-Senkung oder auf der oxidativen Zerstörung des Indikators beruht. Alternativ kann nach Neutralisation ein Nitrat-Nachweis unter Verwendung von Nitrat-Teststäbchen erfolgen. Zur quantitativen Untersuchung wird eine einfache Titration mit einer Base empfohlen. Die Ausbeute ist gering, was die Verdrängung des Verfahrens in der Vergangenheit durchaus plausibel macht.

Die Reaktion „Direktoxidation von Stickstoff“ besitzt heute eine große ungewollte Bedeutung im Zusammenhang mit technischen Verbrennungen in Kolbenmotoren, Gasturbinen für Flugzeugantriebe und Kraftwerksfeuerungen (vgl. hierzu [Mer99, S. 108–114]; [Bau94, S. 30 ff.]). Die hierbei erzeugten Stickoxide gelangen in die Atmosphäre und tragen zum sog. sauren Regen bei, der einen starken Eingriff in die Ökologie darstellt. Aus diesem Grund wurden in der Vergangenheit große Anstrengungen unternommen, diese Emissionen zu mindern (vgl. [Sch85]).

4.4.6 Versuch zum Elektrodenschweißen

Eine einfache Art einen Lichtbogen zu erzeugen und seine Eigenschaften zu vermessen besteht in der Anwendung eines einfachen kommerziellen Lichtbogenschweißgerätes. Es handelt sich dabei um spezielle Transformatoren, die im einfachsten Fall die Netzwechselspannung von 230 V auf Werte von ca. 60 V transformieren. Geräte mit höheren Leistungen existieren zwar auch, die messtechnischen Anforderungen werden aber mit steigender Leistung ebenfalls anspruchsvoller. Eine weitere Aufgabe dieser Geräte besteht darin, den Strom im Falle eines Kurzschlusses zu begrenzen sowie während des Schweißens die freigesetzte Leistung in einem gewünschten Wertebereich zu halten.

Einfache Geräte älterer Bauart verwenden hierzu massive Transformatorspulen. Diese Geräte zeichnen sich durch ein hohes Gewicht aus. Modernere Geräte verwenden statt schwerer Spulen Leistungstransistoren. Diese sog. Inverter-Schweißgeräte können auch über die Eigenschaft verfügen, die Frequenz des Stroms zu ändern oder auch einen Gleichstrom zur Verfügung zu stellen. Im vorliegenden Versuch wird das Verhalten eines einfachen Wechselspannungs-Schweißgerätes untersucht.

Die Instrumentierung ist wegen der hohen auftretenden Ströme und der nicht ungefährlichen Spannungen apparativ anspruchsvoll. Die Spannungsmessung erfolgt unter Verwendung geeigneter Tastköpfe, die das angeschlossene Voltmeter vor möglichen Schäden schützen. Zur Strommessung werden sog. Strommesszangen verwendet. Vor der Verwendung ist zu prüfen, ob das Schweißgerät Wechselspannung oder Gleichspannung liefert und ob die vorgesehene Strommesszange hierfür geeignet ist. Der Messbereich der Stromzange ist in jedem Fall auf Eignung zu prüfen.

Im vorliegenden Versuch kommt eine einfache 2 mm Schmelzelektrode aus Stahl zum Einsatz. Eine „Schweißnaht“ wird gezogen und die dabei auftretenden Spannungen und Ströme gemessen. Die Abtastrate beträgt 10 kHz. Auf eine Periode entfallen damit 200 Wertepaare. Abb. 4.22 zeigt die ermittelten Werte sowie die daraus abgeleiteten Werte für Widerstand $R(t) = U(t)/I(t)$ und Leistung $P(t) = U(t) \cdot I(t)$.

Der in Abb. 4.22 dargestellte Spannungsverlauf $U(t)$ zeigt einen sinusoidalen Verlauf mit einer Frequenz von 50 Hz und Amplituden im Bereich $\pm 60 \dots 80$ V. Bei den dargestellten 5 Zyklen werden jeweils unterschiedliche Spannungswerte erreicht, was darauf schließen lässt, dass keine zeitlich stabilen Bedingungen erreicht werden. Der Strom $I(t)$ folgt einem eher an ein Rechtecksignal erinnernden Verlauf. Ein Nulldurchgang der Spannung tritt etwa zeitgleich mit einem Nulldurchgang des Stroms auf. Ursache für die Abweichung des Signalverlaufs zwischen Spannung U und Strom I liegt in der zeitlichen Variabilität des elektrischen Widerstands. Während des Nulldurchgangs beträgt die momentan eingetragene Leistung ebenfalls null. Zu diesem Zeitpunkt ist der Lichtbogen erloschen. Der Gasraum zwischen Elektrode und Werkstück kühlt ab und der Ionisationsgrad des Plasmas reduziert sich drastisch. Im vorliegenden Fall beträgt der Widerstand des Systems etwa 20Ω , zum Zeitpunkt des maximalen Energieeintrags hingegen nur ca. $2,5 \Omega$.

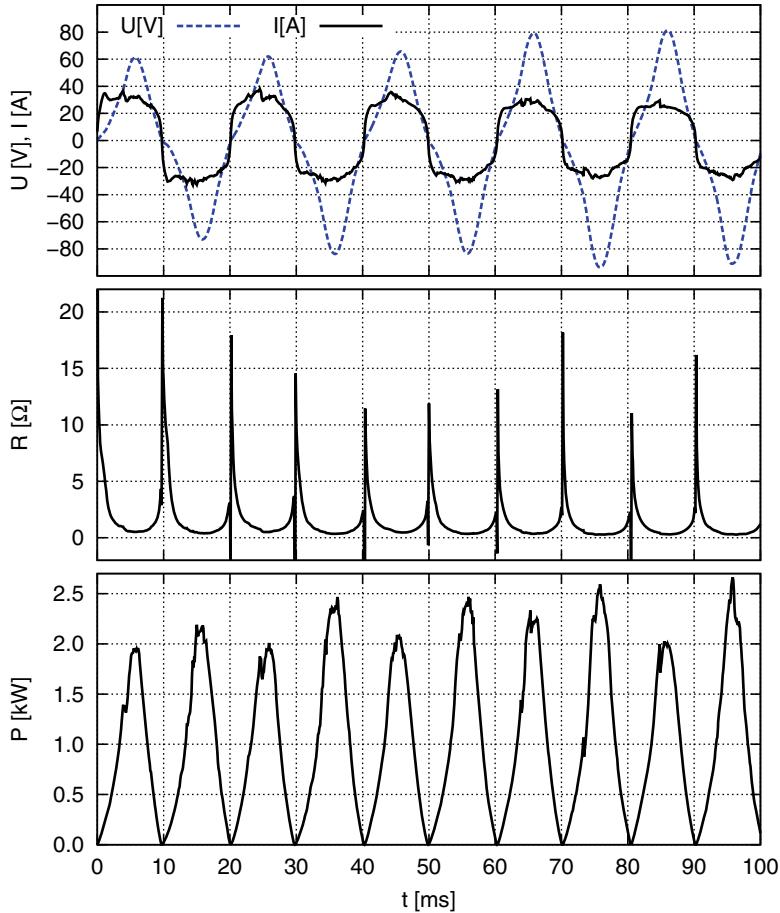


Abb. 4.22 Zeitlicher Strom-, Spannungs-, Widerstands- und Leistungsverlauf beim Lichtbogenschweißen während eines 100-ms-Zeitintervalls

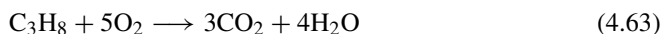
In der $R(t)$ -Darstellung sind negative Widerstände verzeichnet. Dabei handelt es sich um numerische Artefakte. In der Umgebung des Nulldurchgangs kann der Widerstand nicht zuverlässig ermittelt werden, da bei der Berechnung Terme der Form $0/0$ auftreten.

Der Leistungsverlauf $P(t)$ weist relative Maxima mit einer Häufigkeit von 100 Hz auf. Auch die negativen Halbwellen der Spannung tragen zur Leistung bei. Der für die Werkstückbearbeitung wichtige Wert des mittleren Leistungseintrags kann aus dem Leistungsverlauf durch Integration ermittelt werden. Dieser mittlere Leistungseintrag ist maßgeblich für die Geschwindigkeit des Schweißvorgangs.

4.5 Flamm-Ionisations-Detektor

4.5.1 Flammenionisation

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (z. B. Propan C_3H_8) in Luft entstehen in einer heißen Flamme als Produkte Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf gemäß



Weder die Edukte noch die Produkte sind ionische Verbindungen. Trotzdem weist eine brennende Flamme eine zwar geringe, aber dennoch messbare elektrische Leitfähigkeit auf. Es liegen offenbar elektrische Ladungsträger vor. Die Temperaturen in einer solchen Flamme sind allerdings nicht hoch genug, eine thermische Dissoziation von Bindungen herbeizuführen. Da weder die Edukte noch Produkte Ladungsträger bereitstellen, muss offenbar ein anderer Mechanismus zur Erzeugung von Ladungsträgern wirken. Dieser wird als Chemi-Ionisation bezeichnet: Zwei Reaktanden gehen eine Bindung ein nach dem Schema (vgl. [Den01] S. 21)



Als Reaktanden kommen weder der Kohlenwasserstoff noch Sauerstoff in Frage, sondern Zwischenprodukte der Reaktion. In der Literatur (vgl. auch [Poo15]) wird



als wichtige Reaktion genannt. In diesem Fall entstehen als Ladungsträger positive Molekülfragmente sowie freie Elektronen. Das gebildete Kation vermag in schnellen Folgereaktionen weitere Ionen bilden, z. B. durch Reaktion mit Wassermolekülen



Auch bereits gebildete freie Elektronen können durch assoziative Anlagerung an Moleküle oder -fragmente Anionen bilden. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion (vgl. [Den01, S. 21])



Bei der Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs treten offenbar zahlreiche Teilreaktionen als Parallelreaktionen oder Folgereaktionen auf mit einer sehr großen Anzahl ($\approx 10^2 \dots 10^3$) an Zwischenprodukten, die z. T. sehr unterschiedliche Lebensdauern besitzen. Als Ursache für diese hohe Zahl an Zwischenprodukten kann angesehen werden, dass bei der Verbrennungsreaktion jedes Kohlenstoffatom und jedes Wasserstoffatom alle ursprünglichen Bindungen verliert. Alle C-C-Bindungen und C-H-Bindungen werden im Laufe der Verbrennungsreaktion gelöst und gegen solche mit dem Element Sauerstoff ausgetauscht. Der vorherrschende Mechanismus ist die homolytische Spaltung von Bindungen unter Bildung von Radikalen. Das bindende Elektronenpaar wird getrennt und jedes Spaltprodukt nimmt eines der

Elektronen mit. Es entstehen Radikale, die in ihren Orbitalen ein einzelnes ungebundenes Elektron mit sich führen (vgl. [Vol11, S. 108 ff.]). Diese Radikale sind z. T. sehr reaktiv. In einer Reaktionsvariante spaltet ein Radikal eine Bindung in einem anderen Molekül. Dies führt zu einer Radikal-Kettenreaktion. Eine andere Variante ist, dass ein Radikal mit einem anderen Radikal unter Knüpfung einer Bindung rekombiniert. Dies führt zu einem Abbruch der Kettenreaktion. Der Beginn einer Radikalkettenreaktion wird durch Energiezufuhr initialisiert, die bei Verbrennungsreaktionen als Zündung bezeichnet wird. Allein aus kombinatorischen Gründen tritt eine sehr große Anzahl unterschiedlicher Spezies auf.

Der Ionisationsprozess der Verbrennung wird als Reaktion erster Ordnung hinsichtlich der in der Flamme enthaltenen Kohlenstoffatome angesehen, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist direkt proportional zur Konzentration des in der Flamme befindlichen Kohlenwasserstoffs (vgl. [Poo15, S. 139]). Dies bedeutet, dass auch die Konzentration der freien Ladungsträger dieser Konzentration proportional ist.

Dieser grundsätzliche Zusammenhang gestattet den Bau von Flammenionisationsdetektoren (FID). Dabei handelt es sich um ein hochempfindliches Nachweisgerät für Kohlenwasserstoffe, das z. B. in der chemischen Analytik in der Gaschromatographie eingesetzt wird. Das Verfahren ist geeignet, Stoffe sowohl qualitativ als auch quantitativ zu untersuchen.

Ein zu untersuchendes Stoffgemisch wird einem Trägergasstrom (z. B. Helium) durch Injektion zugesetzt. Bei der Passage durch eine sog. Trennsäule erfährt jeder im Stoffgemisch enthaltene Stoff ein Wechselspiel zwischen Adsorption und Desorption an einem festen Trennmaterial. Das Resultat ist, dass enthaltene Stoffe unterschiedliche Aufenthaltszeiten in der Trennsäule aufweisen können. In diesem Fall erscheinen die im Gemisch enthaltenen Stoffe am Austritt aus der Säule zu verschiedenen Zeitpunkten und können dort mit dem Detektor festgestellt werden. Die Zeitdifferenz zwischen dem Austreten des jeweiligen Stoffs und dem Zeitpunkt der Injektion wird als Retentionszeit betrachtet. Sie ist im Idealfall charakteristisch für den jeweiligen Stoff. Die quantitative Erfassung des Stoffs kann mittels FID erfolgen.

Die Funktion des FID ist denkbar einfach. Da bei der Verbrennung von reinem Wasserstoff keine Ionen entstehen, wird Wasserstoff zur Erzeugung einer kleinen (ca. 10 mm) Flamme verwendet. Der Trägergasstrom, der nach Ablauf der Retentionszeit den zu untersuchenden Kohlenwasserstoff enthält, wird in das Zentrum der Flamme geleitet. Der Kohlenwasserstoff verbrennt beim Durchtritt durch die Flamme. Die bei der Verbrennung entstehenden Ladungsträger verleihen der Flamme eine elektrische Leitfähigkeit, die der Konzentration des Kohlenstoffs proportional ist. Die Leitfähigkeit wird mittels Elektroden ermittelt, die an geeigneten Orten innerhalb der Flamme positioniert werden. Im Kern der Flamme liegt nur Wasserstoff und Trägergas vor, die Verbrennungsreaktion hat hier noch keinen Umsatz erbracht. Es können dort keine Ladungsträger vorhanden sein. Ebenso ist außerhalb der Flamme die Reaktion bereits abgeschlossen, alle Ladungsträger und Ionen sind bereits rekombiniert zu elektrisch neutralen Reaktionsprodukten. Zur Detektion der Ionen ist also ein Ort innerhalb der Flamme mit mittlerem Umsatzgrad zu suchen.

4.5.2 Ionisationsdetektor

Ein Versuchsaufbau zur Erklärung der Funktion eines Flammionisationsdetektor ist in Abb. 4.23 dargestellt. Wasserstoff wird einer Stahlflasche entnommen, zunächst durch ein Speichervolumen geleitet und am Ende eines zur Spitze ausgezogenen Glasrohrs verbrannt. Zwei Edelstahldrähte (Schweißdrähte, $d = 1\text{ mm}$) dienen als Elektrode. Die Elektroden werden mit einem einfachen Verstärker verbunden. Die zu untersuchende Substanz wird mittels einer Spritze injiziert. Der Ort der Injektion befindet sich in dem Speichervolumen oder in dem Schlauch zwischen Speichervolumen und Flamme.

Abb. 4.24 zeigt den elektronischen Schaltplan eines Verstärkers auf Basis einer Darlington-Schaltung (vgl. [Boe10, S. 156 f. und S. 397], sowie [Tie93, S. 64 f.]). Diese sei kurz erläutert. In dieser Schaltung wirken die Transistoren T_1 und T_2 als Stromverstärker. Unter der Stromverstärkung wird das Verhältnis des Stroms am Emitter (E) zu dem an der Basis (B) verstanden. Beim Transistor BC550C beträgt dieses Stromverstärkungsverhältnis etwa 500. Da der Emitter des Transistors T_1 mit der Basis des Transistors T_2 verbunden ist, beträgt das gesamte Stromverstärkungsverhältnis der Kombination etwa $500^2 = 250 \cdot 10^3$. Wenn sich zwischen den Elektroden ein leitfähiges Gas befindet und bedingt durch das Anlegen der Versorgungsspannung eine Potentialdifferenz vorliegt, dann fließt zwischen den Elektroden ein geringer Strom. Dieser ist deutlich kleiner als $0,1\text{ }\mu\text{A}$. Dieser kleine Strom fließt der Basis des Transistors T_1 zu, was am Emitter des Transistors T_2 zu einem messbaren Strom in der Größenordnung von 20 mA führt. Dieser Strom fließt über den

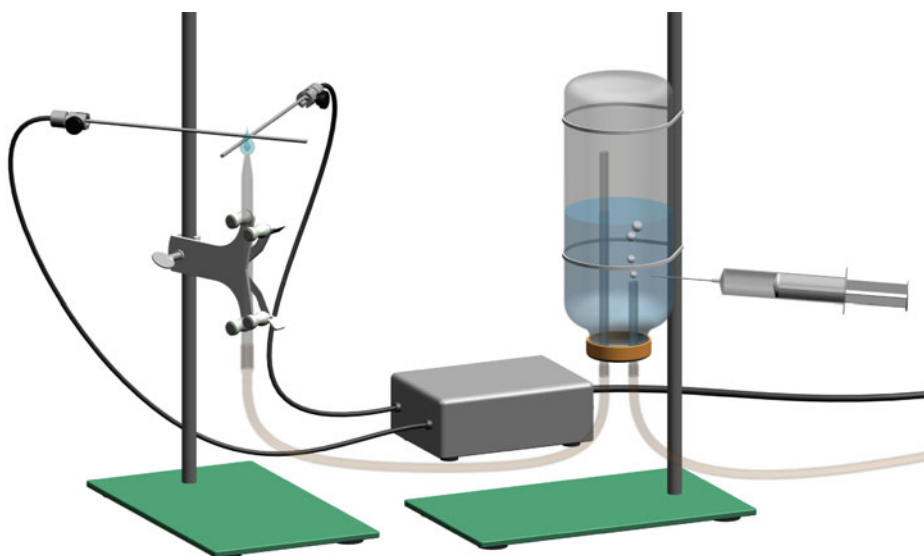


Abb. 4.23 Aufbau zur Demonstration eines Flammenionisationsdetektors (FID)

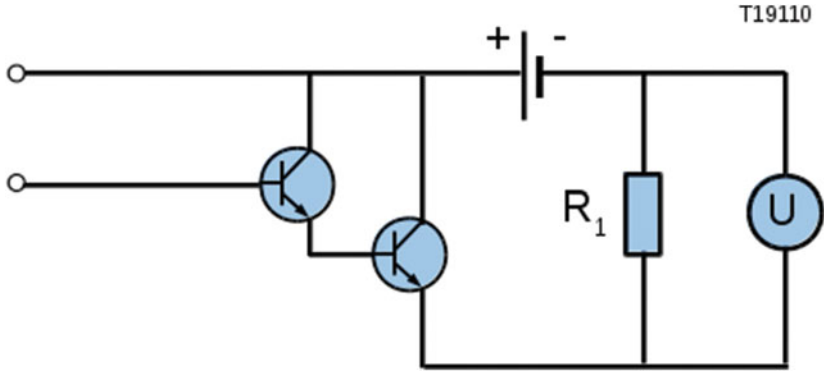


Abb. 4.24 Schaltplan eines einfachen Darlington-Verstärkers. Daten: Transistoren BC550C, $R_1 = 470 \, \Omega$, Spannungsversorgung 9 V. Die Elektrodenanschlüsse befinden sich am linken Bildrand

Widerstand R_1 und erzeugt dort einen Spannungsabfall von etwa 8 V. Befindet sich hingegen ein Gas ohne bewegliche Ladungsträger zwischen den Elektroden, so fließt der Basis des Transistors kein Strom zu. In der Folge ist der Spannungsabfall am Widerstand R_1 etwa null.

Es sei darauf hingewiesen, dass der Verstärker sehr empfindlich ist. Dem Ausgangssignal sind zahlreiche Störungen aus der Umgebung überlagert. Die Schaltung kann also keiner genauen Messung dienen, sondern lediglich zur Demonstration der Existenz von Ladungsträgern in einer FID-Flamme.

Technisch werden FID zum Nachweis von Kohlenwasserstoffen in Gaschromatographen eingesetzt. Die in der Praxis eingesetzten Verstärkerschaltungen sind mit zusätzlichen Eigenschaften ausgestattet, z. B. mit einem Tiefpassfilter zur Elimination von Störungen oder auch einem variablen Verstärkungsfaktor. Ein anderes Anwendungsbeispiel ist der Einsatz zum Nachweis unverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas von Fahrzeugen oder Kolbenmotoren. Der FID eignet sich zum Einsatz in diesen Anwendungen, da auch geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden können. Ohne Problem lassen sich technisch Konzentrationen von $1 \, \text{mg/m}^3$ nachweisen, unter Laborbefindungen auch deutlich darunter.

Im vorliegenden Versuch soll unter Verwendung des einfachen Aufbaus und der einfachen Schaltung gezeigt werden, dass ein FID eine Ausgangsspannung liefert, die der Konzentration proportional ist. Hierzu wird das sog. Verweilzeitverhalten des in Abb. 4.23 gezeigten Aufbaus gezeigt.

4.5.3 Verweilzeitverhalten

Der Aufbau des Experiments unterscheidet sich in einem Punkt gravierend von dem eines Gaschromatographen mit FID. In der Gaschromatographie wird der Wasserstoff zur Erzeu-

gung der Flamme und der Trägergasstrom, der den nachzuweisenden Stoff enthält separat zugeführt (vgl. [Poo15]) und erst unmittelbar vor der Flammenentstehung vermischt.

Im vorliegenden Aufbau wird der Wasserstoff zur Erzeugung der Flamme durch einen Speicher (Flasche) geleitet. Die zu untersuchende Substanz (Propangas) wird direkt in das Speichervolumen injiziert. Da Wasserstoff aufgrund der Kleinheit des H_2 -Moleküls sehr gute Diffusionseigenschaften besitzt, darf unterstellt werden, dass es sehr rasch zu einem Konzentrationsausgleich kommt.

Sei V das Volumen des Speichers und n die Stoffmenge der Probe, so beträgt die Konzentration c nach dem Konzentrationsausgleich

$$c(t = 0) = c_0 := \frac{n}{V} \quad (4.68)$$

Hierbei ist berücksichtigt, dass durch Injektion der Stoffmenge ein gewisses Teilvolumen des in der Flasche befindlichen Wasserstoffs unmittelbar verdrängt wird. Auch nach der Injektion strömt Wasserstoff aus der Stahlflasche nach. Vom Ausgang des Speichers fließt aber Probenmaterial zur Flamme. Die Konzentration im Speicher nimmt damit stetig ab. Der Konzentrations-Zeitverlauf kann berechnet werden durch eine Stoffmengenbilanz am Speicher. Es gilt

$$\frac{dn}{dt} = -\dot{n}_{ab} \quad (4.69)$$

Die Stoffmenge wird durch das Produkt aus Konzentration und Volumen ausgedrückt, der Stoffmengenstrom am Ausgang durch das Produkt aus Konzentration und Volumenstrom $\dot{V}$:

$$\frac{dc}{dt} \cdot V = -c \cdot \dot{V} \quad (4.70)$$

Darin ist c die Konzentration im Speicher bzw. im Ausgang. Bei der Gleichung handelt es sich um eine Differentialgleichung, die die Funktion $c(t)$ und ihre Ableitung verknüpft. Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet

$$c(t) = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{\dot{V}}{V} \cdot t\right) \quad (4.71)$$

Der theoretische Verlauf dieser Funktion erreicht zum Zeitpunkt $t = 0$ ihren Maximalwert c_0 , klingt dann exponentiell ab und nähert sich asymptotisch dem Wert null.

Das Verhältnis $V/\dot{V}$ wird als Verweilzeit bezeichnet. Anschaulich handelt es sich um die mittlere Zeitspanne, die sich der Wasserstoff im Speicher aufhält. Mit steigendem Volumenstrom wird diese Verweilzeit kürzer.

Wenn ein Wasserstoffstrom mit einer abklingenden Konzentration eines Kohlenwasserstoffs zum FID gelangt, so sollte sich ein zu Gl. 4.71 geometrisch ähnlicher Verlauf der Ausgangsspannung des Darlingtonverstärkers ergeben.

Zusätzlich kann eine Injektion direkt in der Schlauchverbindung zwischen Speicher und FID vorgenommen werden. Hier sollte sich mit entsprechender Zeitverzögerung eine nadel-förmiger Impulsantwort des Verstärkers zeigen.

4.5.4 Versuchsdurchführung

Der Umgang mit Wasserstoff ist potentiell gefährlich. Aus diesem Grund werden hier Einzelheiten zur Versuchsdurchführung genannt, die zur Sicherheit beitragen sollen. Wasserstoff bildet mit Luft Knallgas. Das Gemisch ist zündfähig in dem sehr weiten Mischungsverhältnis zwischen 4 % und 75 %!

Wasserstoff ist allerdings sehr viel leichter als Luft, weshalb dieser in experimentellen Aufbauten rasch senkrecht nach oben aufsteigt und sich damit aus einer Gefahrenzone wegbewegt.

Der Wasserstoff ist einer Stahlflasche zu entnehmen. Die Standsicherheit der Stahlflasche während des Betriebs muss gegeben sein. Es ist ein geprüfter Druckminderer zu verwenden. Ein Maulschlüssel mit passender Schlüsselweite zum Festziehen der Verschraubungen ist zu verwenden. Zu beachten ist, dass Druckminderer für Wasserstoff ein Linksgewinde aufweisen. Die Dichtigkeit der Verschraubungen ist sicherzustellen. Alle Zündquellen sind aus dem Experimentierbereich zu entfernen. Dazu gehören auch elektrische Schalter jeglicher Art. Der freie Zugang zur Flasche muss zu jedem Zeitpunkt des Experiments sichergestellt bleiben.

Im Versuch werden Schläuche eingesetzt. Hier ist darauf zu achten, dass diese in tadellosem Zustand sind und Steckverbinder zu den Schlauchdurchmessern passen. Als Speicher kommt eine dünnwandige (!) PET-Flasche mit dem Volumen 1 L zum Einsatz. Schlauchverbindungen werden mit einem weichen, elastischen Schmelzkleber (Heißkleber) sorgfältig verschmolzen. Die PET-Flasche wird mit 250 mL Wasser gefüllt. Der Blasenanstieg im Wasser dient zur Kontrolle des Volumenstroms. Der Wasserstoff wird einem etwa 200 mm langen 8 mm Glasrohr zugeführt, das in einem Stativ sicher gehalten wird. Das Glasrohr ist zu einer Spitze auszuziehen, scharfe Kanten zu vermeiden.

Als Kohlenwasserstoff wird Propangas verwendet. Dieses wird mit einer 10 mL Spritze (Apotheke) injiziert. Die Befüllung einiger Spritzen sollte zeitlich vor dem Arbeiten mit dem Wasserstoff erfolgen. Eine Injektionsnadel wird dicht mit der PET-Flasche heißgeklebt und verbleibt im Aufbau. Im Glasrohr befindet sich ein Knäuel von Kupferwolle. Dieses dient als Rückschlagsicherung, die aber im Fall von Knallgas nicht, im Fall von Wasserstoff wirksam ist.

Vor der Zündung der Wasserstoffflamme muss der gesamte Sauerstoff aus der Apparatur entfernt werden. Hierzu wird ein Volumenstrom von etwa 0,5 bis 1 L/min für etwa 10 min aufrecht erhalten. Danach wird der Volumenstrom reduziert. Es ist zwingend erforderlich, anschließend die sog. Knallgasprobe mindestens 5 mal durchzuführen. Hierzu wird ein Reagenzglas über die Austrittsöffnung gestülpt. Wasserstoff tritt in das Reagenzglas ein. Nach

etwa 30–60 s wird das Reagenzglas mit dem Daumen verschlossen und zu einer weit entfernten Zündquelle (Nachbarraum) gebracht und dort gezündet. Sollte Knallgas vorliegen, so ist dies akustisch deutlich vernehmbar. Sollte reiner Wasserstoff vorliegen erfolgt die Verbrennung gefahrlos und nahezu geräuschlos. Eine mehrfache Wiederholung ist unbedingt erforderlich. Es wird im Abzug gearbeitet. Frontglas geschlossen halten. Schutzbrille und Kittel sind obligatorisch.

Nach dem Einstellen einer kleinen, stabilen Flamme werden die Elektroden platziert. Sie werden windschief in die Flamme gebracht. Sie kreuzen sich dabei in einem Winkel von etwa 90 Grad. Der kleinste Abstand zwischen den Elektroden sollte etwa 1 bis 2 mm betragen. Bei guter Platzierung geräten die Elektroden in leuchtende Rotglut. Bei der Herstellung der Drähte werden sog. Ziehöle eingesetzt. Auf den Oberflächen der Elektroden haften daher noch Kohlenwasserstoffe an, die mit dem Verfahren nachgewiesen werden können. Nach mehreren Minuten des Betriebs verliert sich der Einfluss des Ziehöls auf das FID-Signal.

Eine Kontrolle, ob das System auf Kohlenwasserstoffe reagiert, kann durch vorsichtiges Dosieren kleiner Propangasmengen in die Schlauchleitung geprüft werden. Das Ergebnis einer solchen Prüfung ist in Abb. 4.25 dargestellt.

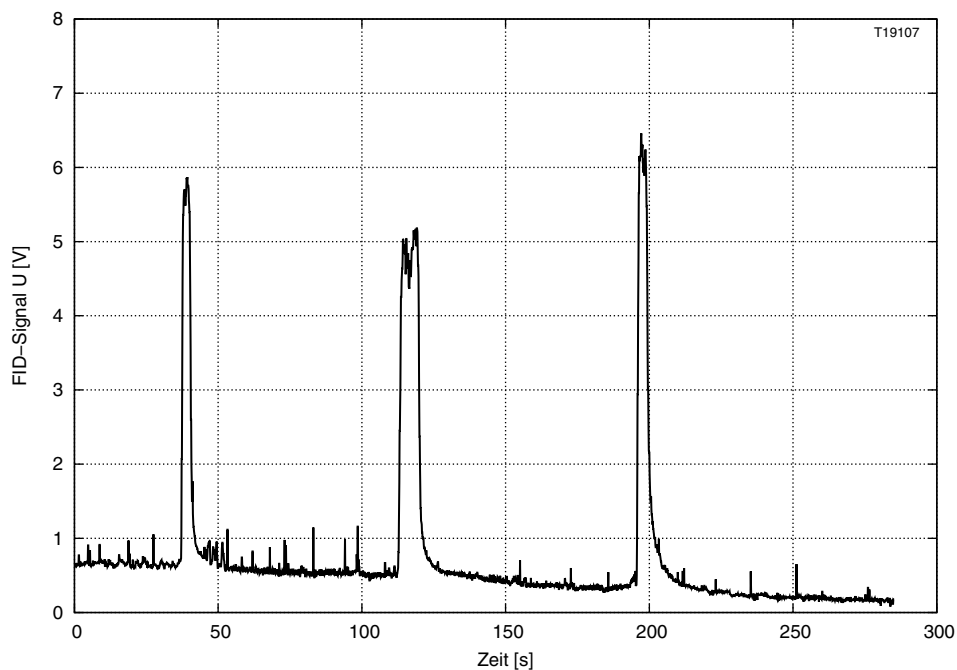


Abb. 4.25 Signalverlauf bei drei zeitlich versetzten Propaninjektionen. Injiziert wurden 3 mL, 4 mL und wieder 3 mL in die Schlauchleitung zwischen Speicher und FID

Mit diesem Vorversuch wird auch der Signalpegel geprüft. Im vorliegenden Fall werden 6 V erreicht. Die Versorgungsspannung des Verstärkers betrug 9,5 V. Es fallen damit etwa 3,5 V Spannung über den Transistor T_2 ab. Bei vollem Signalausschlag werden etwa 8 V erreicht. Bei der Durchführung des Experiments ist zu beachten, dass zwischen dem Zeitpunkt der Injektion und dem Auftreten eines Peaks am Signalausgang eine Zeitdifferenz auftritt, die zur Länge des verwendeten Schlauchs proportional ist.

Hervorhebenswert ist auch der Verlauf des Signals zwischen den Peaks. Hier deutet sich das flache Ende einer Abklingkurve aus einem vorhergehenden Experiment an. Die im Signalverlauf mehrfach auftretenden Spitzen (Spikes) sind durch die Elektronik bedingt und besitzen hinsichtlich der Chemie keine Bedeutung.

Das Ergebnis der Injektion von 10 mL Propan in den Speicher ist in Abb. 4.26 dargestellt.

Interessant ist das Auftreten starker Fluktuationen im Signal. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Größe der Flamme durch die Propanzugabe verändert und die Elektroden sich hierdurch nicht im optimalen Bereich befinden. Durch Anpassung von Strömungsgeschwindigkeit, Elektrodenposition und -abstand kann die Amplitude der Störung beeinflusst werden. Es ist zu erkennen, dass unmittelbar nach der Injektion das FID-Signal ein Maximum

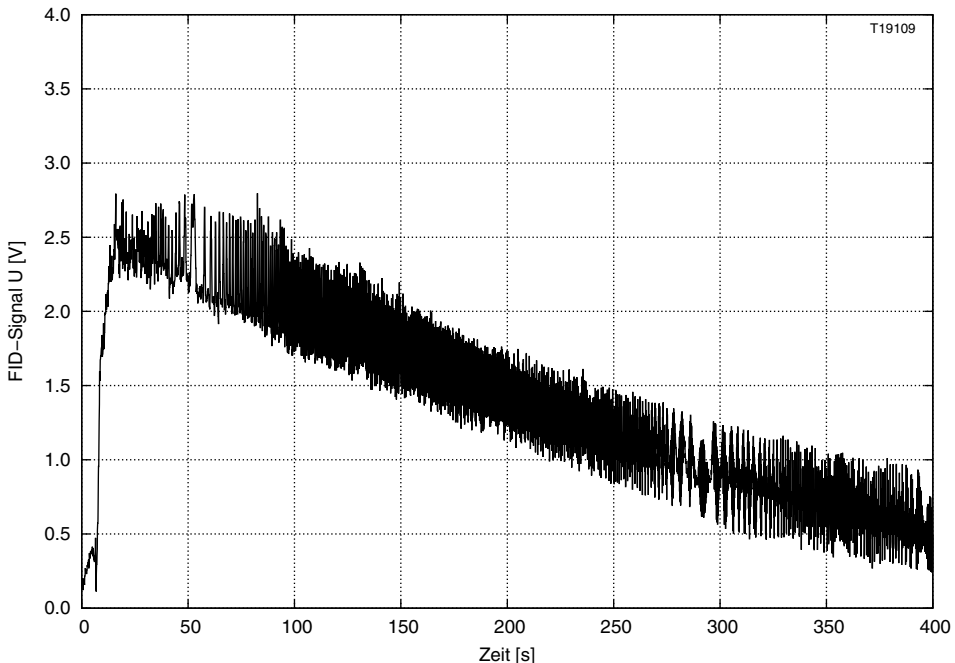


Abb. 4.26 Signalverlauf bei einer Injektion von 10 mL Propan in den Speicher. Speichervolumen $V = 0,75$ L. Trotz des Auftretens vergleichsweise starker Signal-Fluktuationen ist das Verweilzeitverhalten im Speicher erkennbar

erreicht. Anschließend klingt das Signal entsprechend der erwarteten Exponential-Funktion gem. Gl. 4.71 ab.

4.6 Übungsaufgaben

Aufgaben

Aufgabe 4.6.1 Grenzwellenlänge

In einer Photozelle besteht die Kathode aus Wolfram-Metall, auf das ein dünner Film aus Cäsium aufgedampft wurde. Die Austrittsarbeit dieses Materials beträgt 1,36 eV (vgl. [Mes02, S. 447]). Welche Wellenlänge darf ein Photon maximal besitzen, um ein Elektron aus dieser Oberfläche ausschlagen zu können?

Aufgabe 4.6.2 Photonenrate

Bei der Vermessung einer Photozelle wird ohne Gegenspannung ein Strom in Höhe von 100 nA zwischen Kathode und Anode gemessen. Wie groß ist die Anzahl der Photonen, die je Sekunde auf die Kathode trifft?

Aufgabe 4.6.3 Photostromverlauf

Abb. 4.3 zeigt den Verlauf des Photostroms in Abhängigkeit von der Bremsspannung. Der Verlauf zeigt eine stetige Abnahme des Photostroms. Für die Lichtquelle mit der Wellenlänge 501 nm beträgt der Photostrom 100 nA für die Bremsspannung null. Bei ca. 0,35 V wird ein Wert von 50 nA erreicht. Der Wert hat sich damit halbiert. Wie ist das grundsätzliche Verhalten zu erklären? Wie würde der Verlauf aussehen, wenn die Lichtquelle monochromatisches, d. h. Licht von exakt einer Wellenlänge aussenden würde?

Aufgabe 4.6.4 Umsatzvergleich

Riedel ([Rie04, S. 473]) gibt für die Bildung von NO bei einer Reaktionstemperatur von 3000 °C eine Gleichgewichtskonzentration von 5 % NO an. Ist diese Angabe mit der von Jost (vgl. Tab. 4.7) für diese Temperatur angegebene Gleichgewichtskonstanten kompatibel?

Aufgabe 4.6.5 Lichtbogenwiderstand Der in Abb. 4.21 dargestellte Hochspannungslichtbogen ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet: $U = 4500 \text{ V AC}$; $I = 0,1 \text{ A}$; Bogenlänge $L = 4 \text{ mm}$; Bogendurchmesser $d = 2 \text{ mm}$; Berechnen Sie den Widerstand R und die Resistivität σ .

Aufgabe 4.6.6 Propankonzentration

In eine PET-Flasche mit dem Volumen 0,75 L wird eine Probe von 10 mL Propangas injiziert. Wie hoch ist die Konzentration des Propans in der Einheit mol/L? Die Temperatur betrage 25 °C, der Druck 1,013 bar.

Aufgabe 4.6.7 FID-Strom

Die in Abb. 4.24 gezeigte Schaltung eines FID-Verstärkers möge am Ausgang eine Spannung von 6 V anzeigen. Die Stromverstärkung der Darlington-Schaltung möge den Wert 500^2 besitzen. Geben Sie den Strom an, der zwischen den Elektroden des FID fließt.

Aufgabe 4.6.8 FID-Volumenstrom

Nach dem Einspritzen von 10 mL Propan in 0,75 L Wasserstoff möge sich eine Anfangskonzentration c_0 einstellen. Durch ständige Einbringung von Wasserstoff mit dem Volumenstrom $\dot{V}$ kommt es in dem Speichervolumen zu einer stetigen Verdünnung. Nach etwa 200 s wird die Konzentration c_1 erreicht, die dem halben Wert der Anfangskonzentration entspricht. Dies lässt sich am FID-Signal ablesen, dessen Wert sich ebenfalls halbiert hat. Wie groß ist in diesem Fall der Volumenstrom?

Lösungen**Lösung 4.6.1** Grenzwellenlänge

Ein Photon trägt die Energie hc/λ . Der Grenzfall tritt ein, wenn die Photonenenergie gerade die Austrittsarbeit erreicht. In diesem Grenzfall besitzt ein Elektron die kinetische Energie von null. Es gilt also

$$eU = \frac{hc}{\lambda} - W_A = 0 \quad (4.72)$$

Auflösen liefert

$$\lambda = \frac{hc}{W_A} \quad (4.73)$$

Die Austrittsarbeit ist mit 1,36 eV angegeben. Mit der Umrechnung $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ folgt

$$\begin{aligned} W_A &= 1,36 \text{ eV} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV} \\ &= 2,18 \cdot 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

Die Wellenlänge beträgt damit

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,99 \cdot 10^8}{2,18 \cdot 10^{-19}} \\ &= 9,08 \cdot 10^{-7} \text{ m} \\ &= 908 \text{ nm} \end{aligned}$$

Die Photozelle kann offenbar Licht im Infrarotbereich „lesen“.

Lösung 4.6.2 Photonenrate

Ein Strom $I = 100 \text{ nA}$ bedeutet einen Ladungstransport von $I = 10^{-7} \text{ C/s}$. Die Rate der Elektronen $\dot{N}$ beträgt damit

$$\dot{N} = \frac{I}{e} = \frac{10^{-7} \text{ C/s}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}} = 6,24 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \quad (4.74)$$

Da jedes Photon exakt ein Elektron emittiert ist dies auch die Anzahl der Photonen, die auf der Oberfläche den gewünschten Effekt zeigen. Es ist allerdings zu erwarten, dass nur ein Teil der Photonen ein Elektron emittiert. Andere Effekte wäre z. B. die Erwärmung des Metalls oder eine Reflektion des einfallenen Lichts an der Oberfläche. Bei diesen Effekten würde die Emission eines Elektrons ausbleiben. Insofern stellt die berechnete Photonenrate eine Untergrenze dar.

Lösung 4.6.3 Photostromverlauf

Der fallende Verlauf in der Kennlinie der Abb. 4.3 deutet darauf hin, dass die verwendete LED Photonen unterschiedlicher Wellenlängen emittiert. Die Energie der emittierten Elektronen ergibt sich aus der Differenz der Photonenenergie und der Austrittsarbeit. Bei Anlegen einer Spannung von 0,35 V halbiert sich die Elektronenrate. Dies bedeutet, dass die Hälfte der Photonen die Energie von 0,35 eV + W_A nicht überschreitet. Je breiter die Energieverteilung des Lichts ist, desto flacher verläuft der Kurvenzug $I_P(U)$.

Bei Verwendung von monochromatischem Licht würde sich eine Funktion mit einer steil fallenden Flanke ergeben. Alle Photonen emittieren zunächst Elektronen: es ergibt sich eine maximale Rate. Bei einer bestimmten Gegenspannung bricht der Strom vollständig ein, da alle Elektronen über die gleiche kinetische Energie verfügen und damit vom Gegenfeld gleichzeitig abgebremst werden können. Ein derartiges Verhalten würde z. B. bei Verwendung von Laserlicht auftreten.

Lösung 4.6.4 Umsatzvergleich

Der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten wird von Jost mit $\log_{10} K = -1,831$ angegeben. Konstante K und Umsatz y sind über Gl. 4.60 miteinander verknüpft. Es gilt

$$10^{-1,831} = \frac{4y^2}{(1-y)(b-y)} \quad (4.75)$$

b ist darin der das Verhältnis der Partialdrücke des Stickstoffs und des Sauerstoffs. Der Zahlenwert beträgt für die Umsetzung in Luft etwa 78/21. Die Gleichung wird gelöst durch

$$y = 0,10887$$

was durch Lösen der quadratischen Gleichung oder mit einem Mathematikprogramm ermittelt werden kann. Der Volumenanteil des NO im Produkt wird ermittelt über

$$c_{2,\text{NO}} = 2y \cdot c_{1,\text{O}_2} = 2 \cdot 0,10887 \cdot 0,21 = 0,0457 \approx 0,05 \quad (4.76)$$

Die Angaben von Jost und Riedel sind in etwa kompatibel. Bei dem Vergleich der Zahlenwerte ist zu beachten, dass es sich zwar um Gleichgewichtsdaten handelt, in einem Licht-

bogen die Aufenthaltsdauer des Gases aber nur kurz ist. Es ist also nicht sichergestellt, dass sich die Gleichgewichtskonzentrationen einstellen. Es wird aber deutlich, dass die Reaktion auch bei hohen Temperaturen (3000 °C!) nur einen geringen Umsatz liefert.

Lösung 4.6.5 Lichtbogenwiderstand

$$R = \frac{U}{I} = \frac{4500 \text{ V}}{0,1 \text{ A}} = 45 \cdot 10^3 \Omega \quad (4.77)$$

Für die Resistivität wird erhalten durch

$$\sigma = \frac{RA}{L} = \frac{U}{I} \frac{\pi d^2}{4 L} = \frac{4500 \text{ V}}{0,1 \text{ A}} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{(2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2}{4,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}} = 35,3 \Omega\text{m} \quad (4.78)$$

Trotz der geringen Abmessungen des Lichtbogens tritt ein erheblicher Widerstand auf.

Lösung 4.6.6 Propankonzentration

Die Stoffmenge des injizierten Propan kann mit dem idealen Gasgesetz berechnet werden:
Aus $pV = nR^*T$ folgt

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-6}}{8,3145 \cdot (273,15+25)} = 0,408 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (4.79)$$

Die Einheit folgt aus der Überlegung, dass die Einheit des Drucks geschrieben werden kann als

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Nm/m}^3 = 1 \text{ J/m}^3 \quad (4.80)$$

Die Konzentration beträgt unmittelbar nach der Injektion

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,408 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,75 \text{ L}} = 0,545 \text{ mmol/L} \quad (4.81)$$

Lösung 4.6.7 FID-Strom

Das Ausgangssignal des Verstärkers ist der Spannungsabfall an einem Widerstand $R_2=470 \Omega$. Der Strom durch den Widerstand beträgt

$$I_2 = \frac{U}{R} = \frac{6 \text{ V}}{470 \Omega} = 12,7 \text{ mA} \quad (4.82)$$

Der Strom in der ionisierten Flamme zwischen den Elektroden beträgt damit

$$I_1 = \frac{I_2}{500^2} = 51 \text{ nA} \quad (4.83)$$

Es handelt sich um einen sehr sehr kleinen Strom. Da die Spannung an den Elektroden einige Volt beträgt, kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass das ionisierte Gas der Flamme einen Widerstand von einigen $10 \text{ M}\Omega$ besitzt.

Lösung 4.6.8 FID-Volumenstrom

Zum Zeitpunkt t_1 wird die Konzentration $c(t_1) = c_1 = 1/2 c_0$ erhalten. Daher gilt

$$c_1 = c_0 \exp\left(-\frac{\dot{V}}{V} t_1\right) \quad (4.84)$$

Umstellung nach dem Volumenstrom liefert

$$\dot{V} = -\frac{V}{t_1} \ln\left(\frac{c_1}{c_0}\right) = -\frac{0,75 \text{ L}}{200 \text{ s}} \ln\left(\frac{1}{2}\right) = 2,6 \text{ mL/s} \quad (4.85)$$

Mit einigem experimentellen Geschick sollte sich dies mittels einer pneumatischen Wanne überprüfen lassen.

Literatur**Literatur zu 4.1**

- [Ard90] Ardenne, M.v.; Musiol, G.; Reball, S. Effekte der Physik und ihre Anwendungen. 1990. Verlag Harri Deutsch. Thun, Frankfurt/Main.
- [Ern18] Ernst, Chr.; Persönliche Mitteilung durch Chr. Ernst, Graz, Österreich.
- [Ges98] Geschke, D. (Hrsg.); Ernst, H.; Kirsten, P.; Schenk, W.; Physikalisches Praktikum. 11. Auflage, 1998. G.G. Teubner Stuttgart, Leipzig.
- [Hec89] Hecht, E.; Optik. 1998. Addison-Wesley GmbH
- [Mes02] Meschede, D.; Gerthsen Physik. 21. Auflage, 2002. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Moo86] Moore, W.J.; Hummel, D.O.; Physikalische Chemie. 4. Auflage, 1986. Walter de Gruyter, Berlin, New York.

Literatur zu 4.2

- [Bys90] Bystron, K.; Borgmeyer, J.; Grundlagen der Technischen Elektronik. 2. Aufl. 1990. Carl Hanser Verlag, München, Wien.
- [Jos73] Jost, W.; Troe, J.; Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie. 18. Auflage, 1973. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- [Mue85] Münch, W.v.; Werkstoffe der Elektrotechnik. 5. Auflage, 1985. B.G. Teubner, Stuttgart.
- [Wag07] Wagemann, H.-G.; Eschrich, H.; Photovoltaik. Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften. Solarzellenkonzepte und Aufgaben. 2007. B.G. Teubner Verlag.

Literatur zu 4.3

- [HCP15] Haynes, W.M., Lide, D.R.; Bruno, T.J.; CRC Handbook of Chemistry and Physics. 96. Hrsg., 2015. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [Moo86] Moore, W.J.; Hummel, D.O.; Physikalische Chemie. 4. Auflage, 1986. Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [Sch75] Schwabe, K.; Physikalische Chemie. Band 1. 2. Auflage, 1975. Akademie Verlag Berlin.

Literatur zu 4.4

- [Ard90] Ardenne, M.v.; Musiol, G.; Reball, S.; Effekte der Physik und ihre Anwendungen. 1990. Verlag Harri Deutsch. Thun, Frankfurt/M.
- [Atk13] Atkins, P.W.; de Paula, J.; Physikalische Chemie. 5. Auflage, 2013. Wiley-VCH, Verlag, Weinheim.
- [Bau94] Baumbach, G.; Luftreinhaltung. 3. Auflage, 1994. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Bec69] Becker, E.; Gasdynamik. 1969. B.G. Teubner, Stuttgart.
- [Bli95] Bliefert, C.; Umweltchemie. 1995. VCH Weinheim.
- [Bue86] Büchner, W.; Schliebs, R.; Winter, G.; Büchel, K.H.; Industrielle Anorganische Chemie. 2. Auflage, 1986. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Gme92] Gmehling, J.; Kolbe, B.; Thermodynamik. 2. Auflage, 1992. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [Her65] Hertz, G.; Rompe, R.; Einführung in die Plasmaphysik und ihre technische Anwendung. 1965. Akademie Verlag, Berlin.
- [Hol07] Holleman, A.F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.; Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage, 2007. Walter de Gruyter, Berlin.
- [Jos73] Jost, W.; Troe, J.; Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie. 18. Auflage, 1973. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- [Mag66] Magdeburg, H.; Schley, U.; Spektralphotometrische Eigenschaften des Niederstrom-Kohlelichtbogens. Zeitschrift für angew. Physik. 20 (1966) 465–473.
- [Mer99] Merker, G.P.; Stiesch, G.; Technische Verbrennung Motorische Verbrennung. 1999. B.G. Teubner, Stuttgart.
- [Mes02] Meschede, D.; Gerthsen Physik. 21. Auflage, 2002. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Moo86] Moore, W.J.; Hummel, D.O.; Physikalische Chemie. 4. Auflage, 1986. Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [Rie04] Riedel, E.; Anorganische Chemie. 6. Auflage, 2004. Walter de Gruyter. Berlin, New York.
- [Sch85] Schrod, M.; Semel, J.; Steiner, R.; Verfahren zur Verminderung von NO_x-Emissionen in Rauchgasen. Chemie Ingenieur Technik 57 (1985) Nr. 9, S. 717–727.

Literatur zu 4.5

- [Boe10] Böhmer, E.; Ehrhardt, D.; Oberschelp, W.; Elemente der angewandten Elektronik. 16. Auflage, 2010. Vieweg+Teubner GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden.
- [Den01] Dennebaum, J.; Negative und positive Ionen in Benzol/Chlorbenzol /Sauerstoff-Niederdruckflammen. 2001. Dissertation TU Darmstadt.
- [Poo15] Poole, C.F.; Ion based Detectors for gas chromatography. J. of Chromatography A, 1421 (2015) 137–153.
- [Tie93] Tietze, U.; Schenk, Ch.; Halbleiter-Schaltungstechnik. 10. Auflage, 1993. Springer Verlag.
- [Vol11] Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E.; Organische Chemie. 5. Auflage 2011. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Inhaltsverzeichnis

5.1	Ionenbeweglichkeit	132
5.1.1	Theorie zur Ionenbeweglichkeit	132
5.1.2	Versuchsanleitung Ionenbeweglichkeit	134
5.1.3	Versuchsauswertung Ionenbeweglichkeit	136
5.2	Leitfähigkeit	141
5.2.1	Theorie zur Leitfähigkeitsmessung	141
5.2.2	Versuchsanleitung Leitfähigkeitsmessung	144
5.2.3	Versuchsauswertung Leitfähigkeit	146
5.3	Ionenbewegung im Magnetfeld	148
5.3.1	Magnetfelder	148
5.3.2	Fadenstrahlrohr	149
5.3.3	Versuchsaufgabe Fadenstrahlrohr	152
5.3.4	Versuche Fadenstrahlrohr	153
5.3.5	Magnetohydrodynamik-Kreisel	154
5.4	Papiererelektrophorese	158
5.4.1	Theorie der Papiererelektrophorese	158
5.4.2	Aufbau der Papiererelektrophorese	159
5.4.3	Versuchsauswertung Papiererelektrophorese	161
5.5	Gelelektrophorese	163
5.5.1	Theorie der Gelelektrophorese	163
5.5.2	Aufbau der Gelelektrophorese	169
5.5.3	Versuchsauswertung Gelelektrophorese	171
5.6	Salzschmelze	171
5.6.1	Theorie der Salzschmelze	171
5.6.2	Versuchsaufbau Salzschmelze	177
5.6.3	Versuchsauswertung Salzschmelze	178
5.7	Ionenaustauscher	180
5.7.1	Theorie der Ionenaustauscher	180
5.7.2	Versuchsaufbau Ionenaustauscher	185
5.7.3	Versuchsauswertung Ionenaustauscher	186

5.8	Ladungstransport in Metallen	189
5.8.1	Drude-Lorentz-Modell	189
5.8.2	Versuchsaufbau Ladungstransport in Metallen	194
5.9	Elektrodenkessel	196
5.9.1	Theorie des Elektrokessels	196
5.9.2	Versuchsaufbau Elektrokessel	200
5.9.3	Auswertung Elektrokessel	202
5.10	Übungsaufgaben	204
	Literatur	220

5.1 Ionenbeweglichkeit

5.1.1 Theorie zur Ionenbeweglichkeit

Auf Ionen in Elektrolyten wirken im elektrischen Feld Kräfte, die zu einer Bewegung dieser Ionen führen. Im vorliegenden Versuch soll die Beweglichkeit von Ionen untersucht werden mit dem Ziel, eine quantitative Aussage zur Ionenbeweglichkeit treffen.

Die grundsätzliche Versuchsanordnung hierzu ist eine z. B. quaderförmige Messzelle der Länge L , in der sich ein Elektrolyt befindet. An den Stirnseiten der Messzelle befinden sich metallische Elektroden, an die eine Spannung U angelegt wird. Hierdurch entsteht in der Messzelle ein elektrisches Feld der Feldstärke E

$$E = \frac{U}{L} \quad (5.1)$$

Betrachtet wird die Wirkung des Feldes auf ein einzelnes Ion. Das Ion verfügt über eine Ladung Q

$$Q = ze^- \quad (5.2)$$

wobei z die Ladungszahl und e^- die Elementarladung ist. Die Ladungszahl für das Permanganat-Ion MnO_4^- beträgt -1 . Auf das Ion wirkt infolge des Feldes E eine Kraft F_E

$$F_E = QE = ze^- E = ze^- \frac{U}{L} \quad (5.3)$$

Diese Kraft wird auch als Coulomb-Kraft¹ bezeichnet (vgl. [Mes02, S. 296], [Tip15, S. 662]). Sie führt prinzipiell zu einer Bewegung in Richtung der Kraft. Allerdings existiert eine weitere Kraft in Form einer Widerstandskraft, die der Bewegungsrichtung entgegengesetzt ist. Für diese Widerstandskraft F_W wird ein Ansatz der Strömungsmechanik gewählt.

Es wird angenommen, dass sich das Ion mit einer Geschwindigkeit v relativ zum umgebenden Fluid bewegt. Ferner sei angenommen, das Ion besitze die Gestalt einer Kugel mit dem Durchmesser d . Auf dieses Ion wirkt die Widerstandskraft F_W

¹Charles Augustin de Coulomb, französischer Physiker, 1736–1806.

$$F_W = c_W \cdot \frac{\pi}{4} d^2 \cdot \frac{\varrho_F}{2} v^2 \quad (5.4)$$

Darin bedeutet c_W einen dimensionslosen Widerstandsbeiwert und ϱ_F die Dichte des Fluids. Für den Widerstandsbeiwert fand Stokes² einen Ansatz in Abhängigkeit von der sog. Reynoldszahl³. Die Reynoldszahl Re mit der Definition

$$Re := \frac{v \cdot d \cdot \varrho_F}{\eta} \quad (5.5)$$

ist eine dimensionslose Kennzahl der Fluidmechanik. Die enthaltenen Stoffgrößen sind ϱ_F [kg/m^3], die Dichte und η [$\text{Pa} \cdot \text{s}$] die dynamische Viskosität des Fluids. Die dynamische Viskosität kann als Zähigkeit des Fluids verstanden werden. Der von Stokes gefundene Ansatz lautet

$$c_W = \frac{24}{Re} = 24 \cdot \frac{\eta}{v \cdot d \cdot \varrho_F} \quad (5.6)$$

und beschreibt das Widerstandsverhalten kleiner kugelförmiger Körper während einer langsamen Bewegung in einem Fluids (vgl. [Sti95, S. 10]). Die von Stokes unterstellte Strömung ist eine sog. schleichende Strömung, bei der keinerlei Wirbelbildungen oder Strömungsablösungen auftreten. Die Gültigkeit des Ansatzes beschränkt sich auf den Zahlenwertbereich $Re < 1$.

Nach Zusammenfassung wird für die Widerstandskraft erhalten:

$$F_W = 3 \cdot \eta \cdot \pi \cdot d \cdot v \quad (5.7)$$

Die wirkende Widerstandskraft wächst offenbar linear mit der Ionengeschwindigkeit v . Nach Anlegen des elektrischen Feldes beschleunigt das Ion, allerdings stellt sich nach sehr kurzer Zeit eine konstante Geschwindigkeit v ein, bei der die Coulombsche Kraft und die Widerstandskraft gleich groß sind. Gleichsetzen liefert

$$ze^- E = 3\eta\pi d v \quad (5.8)$$

Die vom Ion erreichte Geschwindigkeit beträgt damit (vgl. [Atk13, S. 808])

$$v = \frac{ze^-}{3\eta\pi d} \cdot E \quad (5.9)$$

Die Vorstellung der Bewegung eines Ions in einem Fluid, das selbst aus Molekülen besteht, deren Abmessungen in der gleichen Größenordnung liegen, wie die der Ionen selbst, weicht erheblich von den Voraussetzungen ab, die Stokes als Grundlage seiner Herleitung definierte. Trotzdem erweist sich die Übertragung des Stokesschen Modells auf die vorliegende Situation der Ionenbewegung als sinnvoll, da aus ihr einige Vorhersagen zutreffend getroffen werden können.

²George Gabriel Stokes, irischer Mathematiker und Physiker, 1819–1903.

³Osborne Reynolds, britischer Physiker, 1842–1912.

Die Geschwindigkeit ist proportional zur Feldstärke E des angelegten Feldes und damit ebenfalls proportional zur angelegten Spannung U . In Gl. 5.9 tritt die unbekannte Größe des Ionendurchmessers d auf. Es handelt sich dabei um eine fiktive Größe, die von dem „wahren“ Ionendurchmesser alleine schon dadurch abweicht, als dass in wässrigen Lösungen Ionen mit einer sog. Hydrathülle umgeben sind, die vom Ion während der Bewegung im elektrischen Feld mitgeschleppt wird (vgl. [Brd82, S.553]). Der formulierte Ansatz ist geeignet, eine Abschätzung des Radius bzw. Durchmessers der hydratisierten Ionen vorzunehmen.

Die in Gl. 5.9 enthaltenen Konstanten werden zu einer Proportionalitätskonstanten u zusammengefasst.

$$v = u \cdot E \quad (5.10)$$

Diese neue Konstante erhält die Bezeichnung Ionenbeweglichkeit u :

$$u := \frac{v}{E} \quad \left[\frac{\text{m}^2}{\text{V s}} \right] \quad (5.11)$$

Die Ionenbeweglichkeit u soll im vorliegenden Experiment ermittelt werden durch Variation der angelegten Feldstärke $E = U/L$ und durch experimentelle Beobachtung der Ionenwanderungsgeschwindigkeit v . Bei verschiedenen Feldstärken wird die Ionenwanderungsgeschwindigkeit ermittelt. Eine Auftragung $v(U/L)$ sollte einen linearen Verlauf ergeben. Die Steigung entspricht der Ionenbeweglichkeit u [$\text{m}^2/(\text{Vs})$].

5.1.2 Versuchsanleitung Ionenbeweglichkeit

Versuchsaufbau

Eine Messzelle zur Untersuchung der Ionenbeweglichkeit farbiger Ionen ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt. Die Zelle bildet einen quaderförmigen Raum der Abmessungen $50\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, der mit einem Elektrolyten (0,1 M KCl) gefüllt wird. Die Zelle ist aus einem transparenten Kunststoff gefertigt. An den Stirnseiten befinden sich zwei Elektroden, an die eine Gleichspannungsquelle angeschlossen wird. In unmittelbarer Nähe einer der Elektroden wird ein farbiges Salz in gelöster Form in die Zelle verbracht. Durch Einschalten der Spannung wirkt ein elektrisches Feld auf die Ionen, wodurch diese in Bewegung versetzt werden. Es tritt ein Ionenstrom ein, dessen Stärke mit dem elektrischen Strom gekoppelt ist. Unterhalb der Messzelle befindet sich ein Papier mit einer Skalierung.

Versuchsdurchführung

Als farbiges Salz soll eine geringe Menge 0,05 M Kaliumpermanganat-Lösung KMnO_4 z. B. mittels einer Spritze in die Messzelle eingebracht werden. Unter der transparenten Messzelle ist ein mm-Papier zu platzieren. Die Oberseite der Messzelle wird mit einer transparenten Glas- oder Plexiglasplatte abgedeckt. Nach Einbringung der Permanganatlösung kann es in

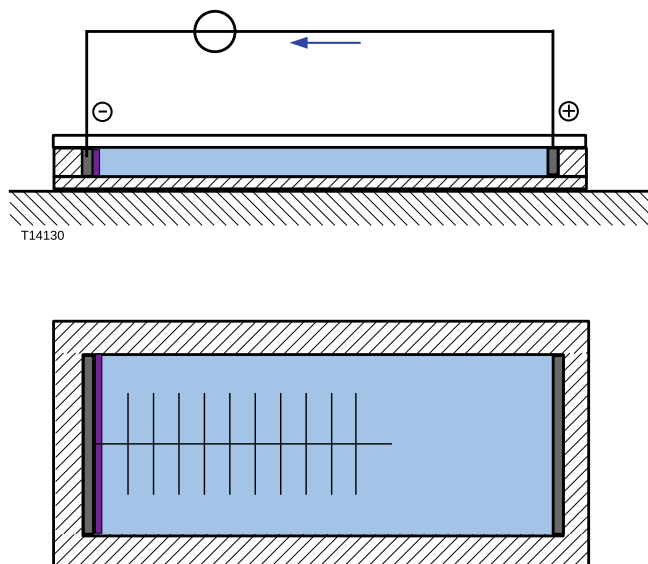


Abb. 5.1 Schematischer Aufbau einer Zelle zur Messung der Ionenbeweglichkeit farbiger Ionen

Folge von Oberflächenspannungseffekten zu langsamen Strömungsbewegungen kommen. Diese werden durch einige Tropfen KCl-Lösung gestoppt, die im Bereich der Elektroden eingebracht werden. Die Ausbreitung des farbigen Salzes (der Permanganat-Ionen MnO_4^-) erfolgt in Richtung des elektrischen Feldes. Die Versuchsdauer beträgt 15 min. Nach einer Anlaufphase, in der die Front etwa 10 mm wandert, sind die Zeitpunkte zu notieren, an denen die Front jeweils die Positionen 5, 10, 15 und 20 mm durchschritten hat. Die Permanganat-front ist im mathematischen Sinn keine scharfe Linie, sondern die farbige Zone verfügt über eine gewisse Breite. Die Breite dieser Zone ist ebenfalls zu erfassen.

Der Versuch ist mehrmals nacheinander durchzuführen, die mit jeweils unterschiedlichen Spannungen betrieben werden (z. B. 15, 20, 25 und 30 V). Gemessen werden Strom und Spannung der jeweiligen Anordnung.

Laborprotokoll

Das Laborprotokoll sollte folgende Angaben beinhalten:

- Bezeichnung der untersuchten Substanz. Konzentrationsangaben.
- Angaben zur Geometrie der verwendeten Messzellen, Spannung, Strom.
- Eine Datentabelle Zeit [s] nach Abschluss der Anlaufphase, Position der Salzfront [mm], ungefähre Breite der Salzfront.
- Ein maßstäbliches Weg-Zeit-Diagramm mit korrekter Zuordnung zur Spannung
- Sonstige Beobachtungen, z. B. das Auftreten weiterer Farben. Verbreitert sich die Front mit fortschreitender Versuchsdauer?

Versuchsbericht

Im Versuchsbericht soll die Ionenbeweglichkeit bestimmt werden und mit Literaturangaben verglichen werden. Schätzen Sie den Fehler der eigenen Messung ab. Beziehen Sie in Ihre Auswertung die Ergebnisse der anderen Praktikumsgruppen mit ein. Alle Praktikumsgruppen führen das Experiment mit anderen Spannungswerten durch. Berechnen Sie den Ionenstrom in der Einheit [mol/s]. Berechnen Sie den Widerstand der Messzelle.

Diskutieren Sie den Einfluss der Temperatur auf die Ionenbeweglichkeit. Um welchen Faktor ändert sich die Ionenbeweglichkeit, wenn die Temperatur der Messzelle nicht 20 °C sondern 60 °C betragen würde. Ermitteln Sie relevante Daten aus der Literatur (z. B. [HCP94]).

Materialien

Messzelle, Petrischalen, Schere, Spatel, Pinzette, Eppendorfpipette oder Spritze, Spannungsversorgung max. 40 V, Filtrierpapier, Millimeterpapier, Stoppuhr. Lösungen: 0,05 M KMnO_4 , 0,1 M KCl.

5.1.3 Versuchsauswertung Ionenbeweglichkeit

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 5.2 dargestellt. Verwendet wird eine Messzelle mit zwei Kanälen, die mit einer 0,1 M KCl-Lösung gefüllt ist. In Vertiefungen im linken Elektrodenraum werden einige Tropfen 0,05 M KMnO_4 -Lösung injiziert. Die Zelle wird mit einer transparenten Plexiglasplatte abgedeckt. Die Ionenwanderung lässt sich mit der Anordnung direkt beobachten.

Daten

Die Daten zur Erfassung der Ionenbeweglichkeit sind in Tab. 5.1 zusammengestellt. Die während der Versuche zu Beginn und zum Ende des jeweiligen Versuchs gemessenen Spannungen und Ströme durch die Messzelle sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

Folgende Spannungen und Ströme werden gemessen:

Auswertung

In Abb. 5.3 sind für vier Versuche, die sich hinsichtlich der Spannung unterscheiden, die Zuordnungen Ort-Zeit graphisch dargestellt. Eingezeichnet sind die durch Approximationsrechnung ermittelten Geraden der gleichförmigen Bewegung. Der Ordinatenabschnitt dieser Geraden ist ohne auswertbare physikalische Bedeutung und ist durch den willkürlich gewählten Zeitpunkt des Einschaltens einer Uhr festgelegt. Die Steigung der Geraden entspricht der jeweiligen Geschwindigkeit. Für die Versuche mit den Spannungen

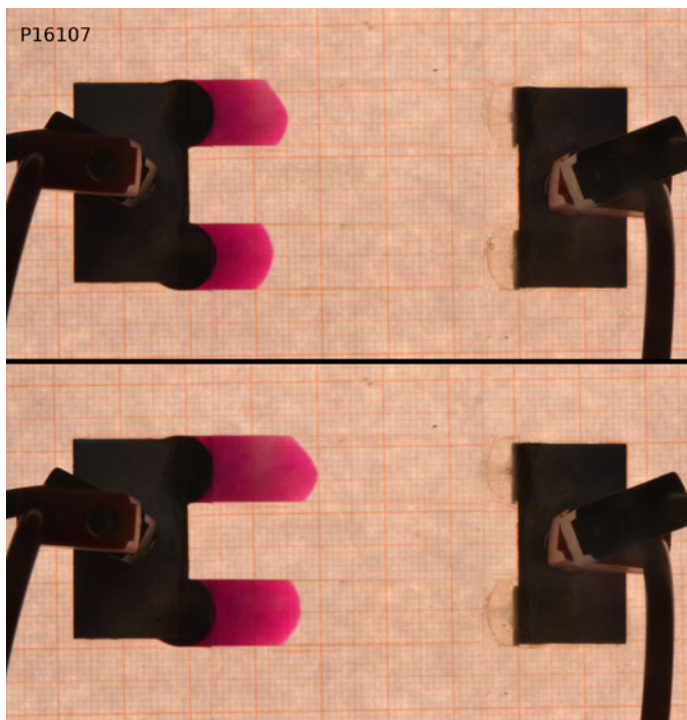


Abb. 5.2 Photo einer Doppelmesszelle in der Messsituation. Spannung 15 V. Obere Bildhälfte: Zeitpunkt $t = 225$ s, untere Bildhälfte: $t = 462$ s. Die Permanganat-Ionen sind im Zeitintervall etwa 5 mm gewandert

Tab. 5.1 Gesamtdauer [s] bis zur Erreichung der Wegmarken

Nr.	Spannung (V)	Wegmarke			
		5 mm	10 mm	15 mm	20 mm
1	15	225	462	686	
2	20	112	281	403	711
3	25	133	245	357	469
4	30	61	169	288	373

$U = 15, 20, 25, 30$ V werden die folgenden Geschwindigkeiten [mm/s] ermittelt: $v = 0,02168; 0,02760; 0,04464; 0,05148$ [mm/s] Geschwindigkeiten v und Spannungen U stehen wegen $E = U/L$ in dem Zusammenhang

$$v = u \frac{U}{L} = u \cdot E \tag{5.12}$$

Tab. 5.2 Spannungen und Ströme zu Beginn (B) und Ende (E) der Messung

Nr.	U_B [V]	I_B [mA]	U_E [V]	I_E [mA]
1	15	12,65	15	23,91
2	20	18,97	20	39,66
3	25	24,01	25	50,34
4	30	29,97	30	64,90

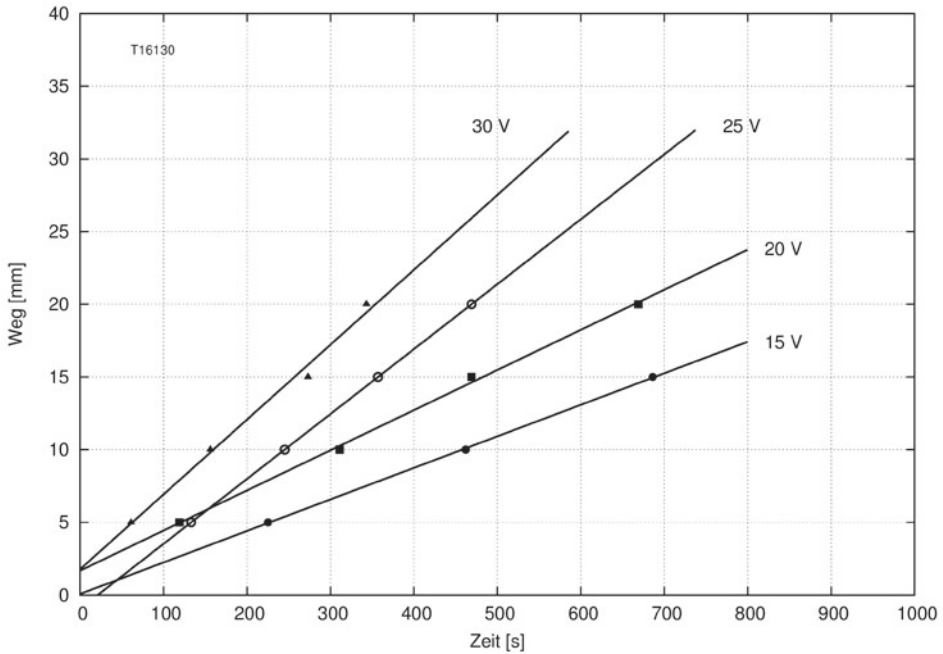


Abb. 5.3 Ort-Zeit-Diagramm zur Ionenbeweglichkeit. Die Steigung entspricht der Ionengeschwindigkeit

worin L den Elektrodenabstand und E die resultierende Feldstärke bedeutet. Eine Auftragung v vs. E ist in Abb. 5.4 dargestellt.

Die Daten folgen nur grob einem linearen Verlauf. Die Gleichung der Ursprungsgeraden wird durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Steigung der Ursprungsgeraden repräsentiert die Ionenbeweglichkeit u [m^2/Vs], für die der Zahlenwert

$$u(\text{MnO}_4^-) = 8,23 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs} \quad (5.13)$$

ermittelt wird.

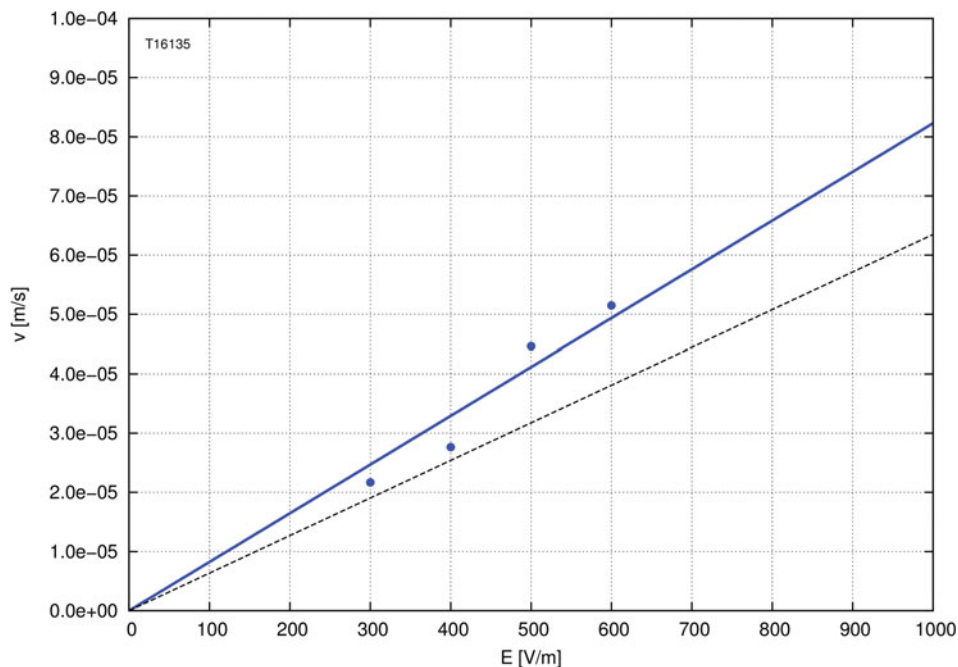


Abb. 5.4 Ionengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Feldstärke. Die gestrichelte Linie entspricht dem theoretischen Verlauf bei 25 °C

Interpretation

Der tabellierte Wert der Ionenbeweglichkeit beträgt bei einer Temperatur von 25 °C $u = 6,35 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Der experimentell ermittelte Wert liegt in der gleichen Größenordnung, weicht aber vom tabellierten Wert deutlich ab. Dies ist auf eine systematische Unzulänglichkeit des Aufbaus zurück zu führen. Durch Anlegen der Spannung fließt im System ein erheblicher Strom, es wird also in das System Leistung eingetragen. Die Leistung kann quantifiziert werden durch

$$P = U \cdot I \quad (5.14)$$

Zu Beginn des Versuchs beträgt diese zwischen 0,19 W ($U = 15 \text{ V}$) bzw. 0,90 W ($U = 30 \text{ V}$). Diese Leistung führt zu einer instationären Erwärmung des Elektrolyten. Eine Erwärmung bewirkt eine Senkung der dynamischen Viskositäten und damit zu einer Senkung des Widerstands. Dies kann direkt durch die gemessenen Spannungen und Ströme berechnet werden. Der Widerstand folgt aus dem Ohm'schen Gesetz $R = U/I$. Zu Beginn der Versuche nimmt der Widerstand Werte zwischen 1000 Ω und 1180 Ω ein (Temperatureinfluss), zum Ende der Messungen beträgt der Widerstand lediglich 627 Ω (15 V) bzw. 462 Ω (30 V). Je höher die angelegte Spannung ist, desto größer ist der Temperatur. Der Temperaturfehler steigt mit zunehmender Klemmenspannung. Einen Hinweis darauf liefert der zeitliche Ver-

lauf des Stroms (vgl. 5.5) bei konstanter Spannung. In diesem Fall ist der Strom ebenfalls ein Maß für die Beweglichkeit der Ladungsträger.

Eine weitere Imperfektion des Versuchsaufbaus besteht in der Ausbildung eines näherungsweise parabelförmigen Ausbreitungsprofils der Ionen. Dies kann sicher zu einem Teil ebenfalls mit einem Temperatureffekt begründet werden: In der Kanalmitte herrschen höhere Temperaturen als am Kanalrand, die Ionen im wärmeren Raumbereich bewegen sich schneller. Andererseits ist aber auch eine Inhomogenität des elektrischen Felds E als Ursache denkbar.

Das Experiment dient weniger der exakten Quantifizierung der Ionenbeweglichkeit u , veranschaulicht aber doch in eindrucksvoller Weise das Zusammenspiel der verschiedenen physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die auf das Phänomen Ionenbeweglichkeit einwirken.

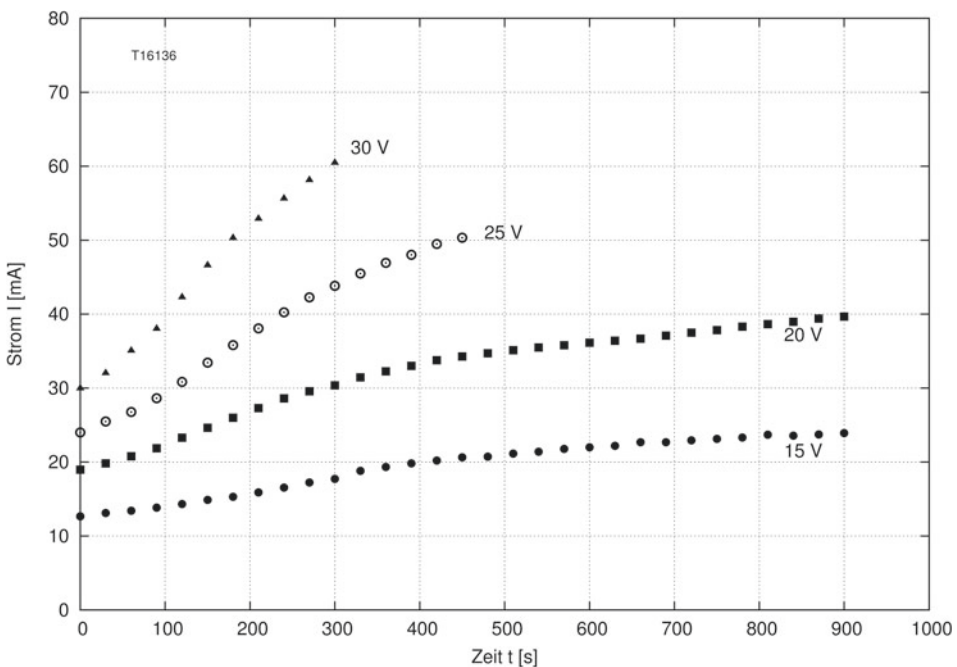


Abb. 5.5 Strom-Zeit-Verlauf der einzelnen Versuchsdruchgänge. Bei konstanter Spannung bedeutet ein steigender Strom eine Zunahme der Beweglichkeit der Ladungsträger. Der Temperaturanstieg resultiert aus der elektrischen Eigenerwärmung des Versuchsaufbaus

5.2 Leitfähigkeit

5.2.1 Theorie zur Leitfähigkeitsmessung

Aufbau

Abb. 5.6 zeigt einen möglichen Aufbau zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit eines Elektrolyten. Hierzu wird eine Messzelle mit einem Elektrolyten gefüllt. Die Anordnung dient zur Messung des elektrischen Widerstands R_2 der Messzelle.

Die Auswerteschaltung umfasst eine stabilisierte Wechselspannungsquelle mit der Antriebsspannung U_0 . Zum Einsatz kann z. B. ein Funktionsgenerator kommen mit einem nachgeschalteten Vierquadrantenverstärker. Merkmal der AC-Spannungsversorgung ist die Frequenz (z. B. 1 kHz) und die Amplitude (z. B. 5 V) der Wechselspannung.

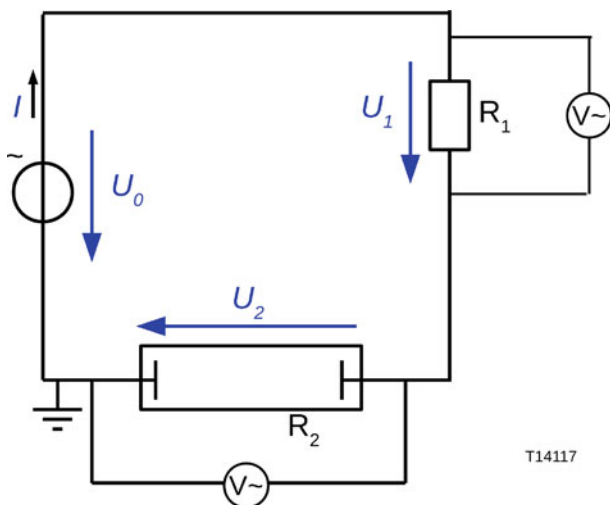
Zur Vermeidung ungewünschter Nebeneffekte wie z. B. Elektrolysevorgängen an den Elektroden wird die Schaltung mit einer Wechselspannung der Frequenz 1 kHz betrieben. Der Strom fließt durch den Widerstand (Shunt) R_1 und die Messzelle R_2 . Die beiden Widerstände bilden einen Spannungsteiler. Da der Widerstand des Shunts fest ist, kann der Spannungsabfall (U_1) über den Shunt verwendet werden, um den Strom I zu ermitteln. Vor der Inbetriebnahme einer solchen Schaltung muss der Shunt überschlägig berechnet werden. Eine Anleitung hierzu befindet sich in Abschn. 10.1, S. 582. Wegen

$$U_1 = R_1 \cdot I \quad (5.15)$$

$$U_2 = R_2 \cdot I \quad (5.16)$$

folgt

Abb. 5.6 Schaltkreis zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten



$$R_2 = \frac{U_2}{U_1} \cdot R_1 \quad (5.17)$$

Der Widerstand der Messzelle R_2 kann mit dieser Schaltung bequem ermittelt werden.

Kalibrierung

Die elektrische Leitfähigkeit κ des Elektrolyten steht mit dem Widerstand R_2 der Messzelle in direktem Zusammenhang:

$$\kappa = \frac{1}{R_2} \cdot \frac{L}{A} \quad (5.18)$$

darin ist L der Elektrodenabstand und A die Querschnittsfläche der Elektrode. Leider können die geometrischen Abmessungen der Elektrode L und A nicht hinreichend genau gemessen werden. Aus diesem Grund wird die Messzelle mit einem Elektrolyten bekannter Leitfähigkeit κ_{ref} kalibriert. Der Quotient L/A kann als Gerätekonstante B aufgefasst werden:

$$B := \frac{L}{A} \quad (5.19)$$

Bei der Kalibrierung wird ein Elektrolyt mit der elektrischen Leitfähigkeit κ_{ref} in die Messzelle gefüllt. Die Messung liefert den zugehörigen Widerstand $R_{2,\text{ref}}$. Dies führt zur Bestimmung der Gerätekonstanten B .

$$B = \kappa_{\text{ref}} \cdot R_{2,\text{ref}} \quad (5.20)$$

Messung

Bei der Vermessung des Elektrolyten mit unbekannter elektrischer Leitfähigkeit κ wird der Widerstand R_2 gemessen. Aus Gl. 5.18 kann hergeleitet werden:

$$\kappa = \frac{R_{2,\text{ref}}}{R_2} \cdot \kappa_{\text{ref}} = \frac{B}{R_2} \quad (5.21)$$

Damit ist die Messgröße elektrische Leitfähigkeit aus Messgrößen der Schaltung berechenbar.

Vorausberechnung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit eines Elektrolyten hängt zum einen von der Art seiner Ionen, zum anderen aber auch von der Anzahl der Ladungsträger ab, die an dem Vorgang der Ionenleitung beteiligt sind. In einem Elektrolyten fließt bei Anlegen einer Spannung kein elektrischer Strom (Elektronenstrom) sondern ein Ionenstrom. Die Anzahl der Ladungsträger wird durch die Konzentration c [mol/L] ausgedrückt. Zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit unabhängig von der Konzentration wird eine neue Größe eingeführt, die sog. molare Leitfähigkeit Λ_m

$$\Lambda_m := \frac{\kappa}{c} \quad \left[\frac{\text{S m}^2}{\text{mol}} \right] \quad (5.22)$$

Die molare Leitfähigkeit eines Elektrolyten hängt zunächst von der Art der beteiligten Ionen ab, aber auch von der Konzentration der Ionen. Der Zusammenhang wurde von Kohlrausch⁴ untersucht und ist unter dem Namen Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz bekannt geworden:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - K_1 \sqrt{c} \quad (5.23)$$

Darin ist Λ_m° die molare Grenzleitfähigkeit. Es handelt sich dabei um die molare Leitfähigkeit einer Substanz bei unendlicher Verdünnung. Der zweite Term des Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetzes beschreibt Wechselwirkungen zwischen den Ionen bei höheren Konzentrationen. Auf diesen Term, insbesondere die Herleitung und Berechnung der Konstanten K_1 wird hier nicht weiter eingegangen und auf einschlägige Literatur verwiesen (z. B. [Atk96, S. 790], [Brd82, S. 584]). Die Anwendung des Wurzelterms kann als Kohlrausch-Korrektur bezeichnet werden, die enthaltene Konstante K_1 als Kohlrausch-Korrektur-Konstante.

Die molare Grenzleitfähigkeit Λ_m° hängt von den Grenzleitfähigkeiten der beteiligten Ionen ab.:

$$\Lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad (5.24)$$

Dieser Zusammenhang wird als das „Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung“ bezeichnet. Die enthaltenen Koeffizienten ν_+ und ν_- sind die Stöchiometrikoeffizienten der Dissoziationsreaktion der beteiligten Ionen, die Ionengrenzleitfähigkeiten λ_+ und λ_- sind die Grenzleitfähigkeiten der beteiligten Kationen und Anionen. Diese stehen in direktem Zusammenhang mit den experimentell zugänglichen Ionenbeweglichkeiten u_+ und u_- :

$$\lambda_+ = z_+ \cdot u_+ \cdot F; \quad \lambda_- = z_- \cdot u_- \cdot F \quad (5.25)$$

worin F die sog. Faraday-Konstante ist⁵

$$F := N_A \cdot e^- = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \quad (5.26)$$

und z_+ bzw. z_- die Anzahl der Ladungen im jeweiligen Kation bzw. Anion. Die Berechnung der molaren Leitfähigkeit soll am Beispiel der Substanz MgCl_2 gezeigt werden. Magnesiumchlorid dissoziiert in wässriger Lösung gemäß



Magnesiumchlorid ist ein starker Elektrolyt, weshalb die Dissoziation in Ionen vollständig verläuft. Die Koeffizienten sind $\nu_+ = 1$ und $\nu_- = 2$. Mit den in Tab. 11.2, S. 608 angegebenen Zahlenwerten für die Grenzleitfähigkeiten folgt für die molare Grenzleitfähigkeit

⁴Friedrich Wilhelm Kohlrausch, deutscher Physiker, 1840–1910.

⁵Michael Faraday, englischer Physiker und Chemiker, 1791–1867.

$$\begin{aligned}
 \Lambda_m^\circ &= \nu_{\text{Mg}^{2+}} \cdot \lambda_{\text{Mg}^{2+}} + \nu_{\text{Cl}^-} \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} \\
 &= 1 \cdot 106,0 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 76,31 \cdot 10^{-4} \\
 &= 258,62 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2/\text{mol}
 \end{aligned}
 \tag{5.28}$$

Die molare Grenzleitfähigkeit Λ_m° kann auch aus den Ionenbeweglichkeiten u berechnet werden:

$$\Lambda_m^\circ = (z_+ \nu_+ u_+ + z_- \nu_- u_-) F \tag{5.29}$$

Mit dieser Größe wird die elektrische Leitfähigkeit κ berechnet zu

$$\kappa = \Lambda_m \cdot c \approx \Lambda_m^\circ \cdot c = \sum_i z_i \nu_i u_i c_i F \tag{5.30}$$

Die Summation erfolgt über alle ionischen Komponenten und berücksichtigt die individuellen Ladungszahlen, Stöchiometrikoeffizienten, Beweglichkeiten und die Konzentration. In dieser Näherung ist die Kohlrauschkorrektur vernachlässigt worden. Damit ist die Berechnungsvorschrift nur auf Elektrolyte mit hoher Verdünnung anwendbar.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, dass die molare Grenzleitfähigkeit Λ_m° aus den Grenzleitfähigkeiten λ_+ und λ_- der beteiligten Ionen oder den experimentell leichter zugänglichen Ionenbeweglichkeiten u_+ und u_- berechnet werden können. Sofern die Elektrolyte nicht zu hoch konzentriert sind und es sich um starke Elektrolyte (d.h. vollständig dissoziierte Elektrolyte) handelt, kann hieraus die elektrische Leitfähigkeit κ des Elektrolyten vorausberechnet werden.

5.2.2 Versuchsanleitung Leitfähigkeitsmessung

Der Versuch Leitfähigkeitsmessung umfasst zwei Teilaufgaben. Die erste Aufgabe besteht darin, die Zellkonstante B der Zelle unter Verwendung einer Kalibrierlösung zu ermitteln, die zweite Aufgabe besteht in der Messung der Leitfähigkeit einer unbekannten Lösung.

Die Leitfähigkeitsmesszelle besteht aus einer quaderförmigen Glaswanne. Mittels geeigneter Halter werden zwei rechteckige Elektroden in einem Abstand von 50 mm parallel angeordnet. Beim Befüllen mit einer zu untersuchenden Flüssigkeit ist darauf zu achten, dass die Elektroden bis zur Markierung in die Flüssigkeit eintauchen.

Aufbau der Schaltung

Beim Aufbau der Schaltung ist wie folgt vorzugehen:

- Bauen Sie die Schaltung gemäß Abb. 5.6 auf.
- Ermitteln Sie anhand von Tabellenwerten (siehe Tab. 11.3, S. 609) die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten. Erforderlichenfalls sind die Daten linear zu interpolieren. Eine Anleitung zur linearen Interpolation befindet sich in Abschn. 10.2.
- Berechnen Sie den Widerstand der Messzelle als Vorgabe für die Berechnung des Shunts. Die Vorgehensweise ist im Anhang.

- Berechnen Sie den erforderlichen Widerstandswert des Shunts. Setzen Sie einen passenden Widerstand ein. Ermitteln Sie den Wert des Shunts durch Messung mittels Multimeter. Nehmen Sie bei der Berechnung eine Spannungsquelle mit der Spannung 5 V (Effektivwert) an.

Messungen

Versuch A: Kalibrierung.

- Stellen Sie eine 0,1 M KCl-Lösung her. Berechnen Sie die notwendige Einwaage. Überführen Sie eine entsprechende Menge des Salzes in einen Messkolben $V = 1\text{ L}$ und füllen Sie mit vollentsalztem Wasser auf.
- Die Messzelle wird mit der Kalibrierflüssigkeit befüllt. Überprüfen Sie die elektrische Leitfähigkeit mit einem kommerziellen Gerät.
- Ermitteln Sie die Spannungsabfälle an Messzelle und Shunt und berechnen Sie den Widerstand der Messzelle.
- Messen Sie die Temperatur erneut, berechnen Sie mit Tabellenwerten den aktuellen Wert der Leitfähigkeit und bestimmen Sie die Gerätekonstante B .
- Ermitteln Sie die elektrische Leitfähigkeit mittels eines kommerziellen Leitfähigkeitsmessgerätes.

Mit bekanntem Wert für die Zellkonstante kann eine Messung an einem unbekannten Elektrolyten vorgenommen werden. Zum Einsatz kommt eine Lösung, deren Wert nachrechenbar ist. Als Kalibriernormal wird häufig eine KCl-Lösung verwendet. Daten hierzu befinden sich in Tab. 11.3, S. 609.

Versuch B: Messung.

- Stellen Sie eine 0,01 M NaCl her.
- Messen Sie die elektrische Leitfähigkeit mit Ihrer Messanordnung und mittels eines kommerziellen Messgerätes.
- Messen Sie die Temperatur der Flüssigkeit in der Messzelle.

Damit ist die Messung abgeschlossen. Es folgt ein Kontrollversuch.

Versuch C: Kontrollversuch.

- Fügen Sie der Lösung in der Messzelle einen pH-Indikator zu. Schalten Sie an der Spannungsversorgung die Spannung von 5 V AC 1 kHz auf 5 V DC (Gleichspannung) um.
- Elektrolysieren Sie etwa 1 min und beobachten Sie die Elektroden.

Versuch D: Untersuchung der Leitfähigkeit von Wasser.

Untersuchen Sie bei gleicher Proben­temperatur die Leitfähigkeit von Wasser der folgenden Qualitäten:

- Probe 1: Wasser in der im Labor verfügbaren Qualität „Reinstwasser“
- Probe 2: Wasser in der im Labor verfügbaren Qualität „dest. Wasser“
- Probe 3: destilliertes Wasser aus einem Gebinde, gekauft im Baumarkt.
- Probe 4: Leitungswasser, 10 min gekocht im offenen Topf.
- Probe 5: Leitungswasser
- Probe 6: Mineralwasser

Laborprotokoll

Im Laborprotokoll sind für beide Salzlösungen folgende Daten anzugeben.

- Spannungsabfall Messzelle, Spannungsabfall Shunt. Strom, Widerstand des Shunts und der Messzelle, elektrische Leitfähigkeit berechnet bzw. gemessen.

Materialien Chemikalien: KCl, NaCl, Indikator Phenolphthalein. Wasser verschiedener Qualitäten. Messkolben, Bechergläser mit Uhrglas, Spatel. Leitfähigkeitsmesszelle. Spannungsquelle 5 V AC, 1 kHz, umschaltbar auf 5 V DC. 2 V mit „true-r.m.s.-Messung“. Handelsübliches Leitfähigkeitsmessgerät.

5.2.3 Versuchsauswertung Leitfähigkeit

Versuch A Untersuchung einer 0,1 M KCl-Lösung. Die Elektroden besitzen eine Fläche von 16 cm² (getauchter Anteil), der Abstand beträgt 5,2 cm. Diese Abmessungen gehen aus verschiedenen Gründen nicht in die Berechnungen ein. Zum einen ist die Messung des geometrischen Abstandes im getauchten Zustand unsicher, zum anderen liefern auch die Ränder der Elektroden gewisse Beträge.

Der Widerstandswert des Shunts beträgt $R_1 = 32,35533 \, \Omega$, gemessen in Vierleiterschaltung. Gemessene Spannungen: $U_1 = 3,358 \, \text{V}$ (Shunt) $U_2 = 1,673 \, \text{V}$. Temperatur 18,1 °C. Leitfähigkeit κ : 11,25 mS/m;

Der Widerstand der Messzelle beträgt

$$R_2 = R_1 \cdot \frac{U_2}{U_1} = 32,35533 \, \Omega \cdot \frac{1,673 \, \text{V}}{3,358 \, \text{V}} = 16,119 \, \Omega \quad (5.31)$$

Die Gerätekonstante B der Leitfähigkeitsmesszelle beträgt damit

$$B = \kappa_{\text{ref}} \cdot R_2 = 1,125 \, \text{S/m} \cdot 16,119 \, \Omega = 18,135 \, \text{m}^{-1} \quad (5.32)$$

Versuch B Die Messung einer 0,1 M NaCl-Lösung mit einer Temperatur von 18,1 °C liefert die Spannungswerte $U_1 = 3,193 \text{ V}$, und $U_2 = 1,836 \text{ V}$. Daraus ergibt sich der Widerstand R_2 zu

$$R_2 = R_1 \frac{U_2}{U_1} = 32,35533 \, \Omega \cdot \frac{1,836 \text{ V}}{3,193 \text{ V}} = 18,6034 \, \Omega \quad (5.33)$$

und die Leitfähigkeit zu

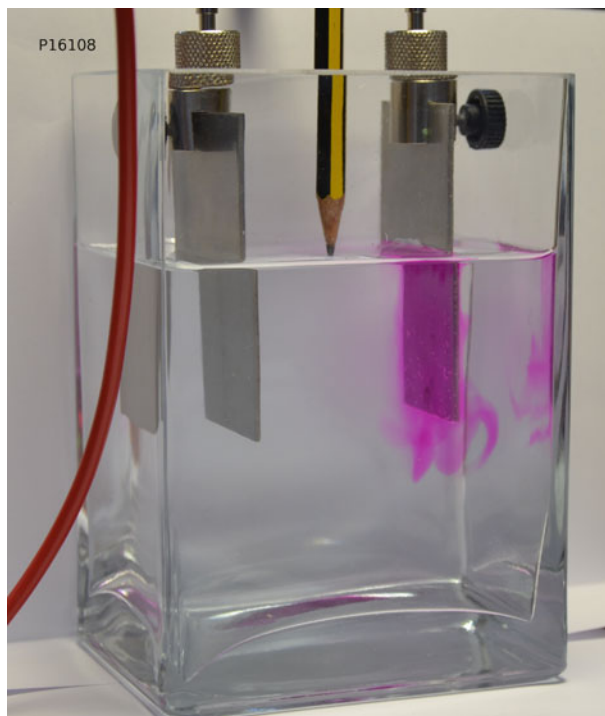
$$\kappa = \frac{B}{R_2} = \frac{18,135 \text{ m}^{-1}}{18,6034 \, \Omega} = 0,9748 \text{ S/m} \quad (5.34)$$

Eine Kontrollmessung mittels eines handelsüblichen Leitfähigkeitsmessgerätes liefert einen Wert von 0,934 S/m, was einer relativen Abweichung von ca. 5 % entspricht.

Versuch C Kontrollversuch. Einschalten der Spannungsversorgung verursacht unverzüglich eine intensive Indikatorverfärbung der Kathode. Abb. 5.7 zeigt den Betrieb der Zelle mit einer Gleichspannung von 5 V.

Beobachtet wird eine spontane Änderung des pH-Wertes auf der Elektrodenoberfläche. Genaue Beobachtung zeigt eine Gasbildung, die ebenfalls unmittelbar einsetzt.

Abb. 5.7 Messzelle zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Elektrolyt versetzt mit Phenolphthalein als pH- Indikator. Spannung: 5 V DC



Tab. 5.3 Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Wässer

Nr.	Qualität	Leitfähigkeit ($\mu\text{S/cm}$)
1	Reinstwasser	1,086
2	Vollentsalztes Wasser	1,328
3	dest. Wasser (Baumarkt)	4,22
4	Leitungswasser (gekocht)	450
5	Leitungswasser	505
6	Mineralwasser	2300

Versuch D Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Wässer. Die erzielten Ergebnisse sind in Tab. 5.3 zusammengestellt:

Über das Trinkwasser nimmt der Mensch einen Teil der benötigten Mineralstoffe auf. Das untersuchte Leitungswasser (Brunnenwasser des Stadtgebietes Lemgo) weist bereits hohe Mineralstoffgehalte auf. Die erhöhte Leitfähigkeit des Mineralwassers ist zum Teil durch den Zusatz an CO_2 zu erklären, das in wässriger Lösung als HCO_3^- -Ion vorliegt und damit zur elektrischen Leitfähigkeit Beiträge liefert.

5.3 Ionenbewegung im Magnetfeld

5.3.1 Magnetfelder

Die einfachste Anordnung zur Erzeugung eines Magnetfeldes ist eine einfacher, gerader stromdurchflossener Leiter. Der Stromfluss erzeugt ein Feld mit der magnetischen Flussdichte B

$$B(r) = \frac{\mu_0}{2\pi} \frac{I}{r} \quad (5.35)$$

darin bedeutet μ_0 die magnetische Feldkonstante mit $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} [\text{Vs/Am}]$, die auch als Induktionskonstante bezeichnet wird (vgl. [Mes02, S. 1290]). Für die Einheit der magnetischen Flussdichte wurde die Einheit Tesla eingeführt

$$1 \text{ T} = \frac{\text{N}}{\text{Am}} = \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2}$$

Bei Krümmung des geraden Leiters zu einem Kreis entsteht eine Leiterkreis. Hierdurch überlagern die Feldbeiträge jedes Längenelements. In der Kreismitte ist das Magnetfeld besonders stark. Durch Anordnung vieler Leiterkreise hintereinander entsteht eine Spule, in der sich die Wirkungen der einzelnen Leiterkreise überlagern. Praktisch besteht eine Spule

allerdings nicht aus Einzelkreisen, sondern aus einem einzelnen Leiter in einer gewendelten Anordnung.

Eine interessante Variante ist die sog. Helmholtz-Spule⁶. Dabei handelt es sich um zwei Spulen mit dem Durchmesser R , die in einem Abstand $D = R$ zueinander parallel angeordnet sind. Jede Spule besitzt die gleiche Anzahl an Windungen n . In beiden Teilen des Spulenpaars fließt der identische Strom I im gleichen Umlaufsinn. Die Besonderheit dieser Anordnung ist, dass sich im Bereich zwischen den Spulen ein nahezu homogenes Magnetfeld ausbildet. Die Flussdichte B beträgt (vgl. [Lau07, S. 64])

$$B = \left(\frac{4}{5}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \mu_0 \cdot \frac{n}{R} \cdot I \text{ [Vs/m}^2\text{]} \quad (5.36)$$

Wichtigste Aussage dieser Gleichung ist, dass die Flussdichte B dem Spulenstrom I proportional ist.

Das Helmholtz-Spulenpaar besitzt für Experimente den Vorteil, dass die magnetische Flussdichte leicht durch Veränderung des Stroms variiert werden kann. Ferner ist der Ort, an dem das Magnetfeld wirkt, leicht zugänglich.

Eine weitere Möglichkeit, in einem Labor Magnetfelder zu realisieren besteht in der Verwendung von Permanentmagneten. Seit einigen Jahren sind sehr starke Magnete unter dem Namen „Neodym-Magnete“ im Handel. Es handelt sich dabei zumeist um das Material $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Das Magnetfeld eines Permanentmagneten ist zeitlich konstant. Die Feldlinien verlaufen ähnlich dem Magnetfeld der Erde durch den Raum und beginnen und enden jeweils an einem magnetischen Pol. Mit steigendem Abstand r vom Magneten nimmt die Feldstärke etwa mit $B \sim 1/r$ ab.

Wenn sich in einem magnetischen Feld ein Ladungsträger bewegt, so wirkt auf diesen die sog. Lorentzkraft⁷ F_L auf, die sich aus dem Produkt der Ladung q [C], Geschwindigkeit des Ladungsträgers v [m/s] und dem magnetischen Fluss B [Vs/m²] proportional ist (vgl. [Tip15, S. 846])

$$F_L = qvB \quad (5.37)$$

Diese Notation ist nur dann exakt, wenn Bewegungsrichtung und Richtung des Magnetfeldes senkrecht zu einander stehen.

5.3.2 Fadenstrahlrohr

Eine als Fadenstrahlrohr bezeichnete Apparatur (vgl. Abb. 5.8) kann verwendet werden die Bewegung freier Elektronen im homogenen Magnetfeld zu demonstrieren.

⁶Hermann von Helmholtz, deutscher Physiker, 1821–1894.

⁷Hendrik Lorentz, niederländischer Physiker, 1853–1928. Nobelpreis für Physik 1902.

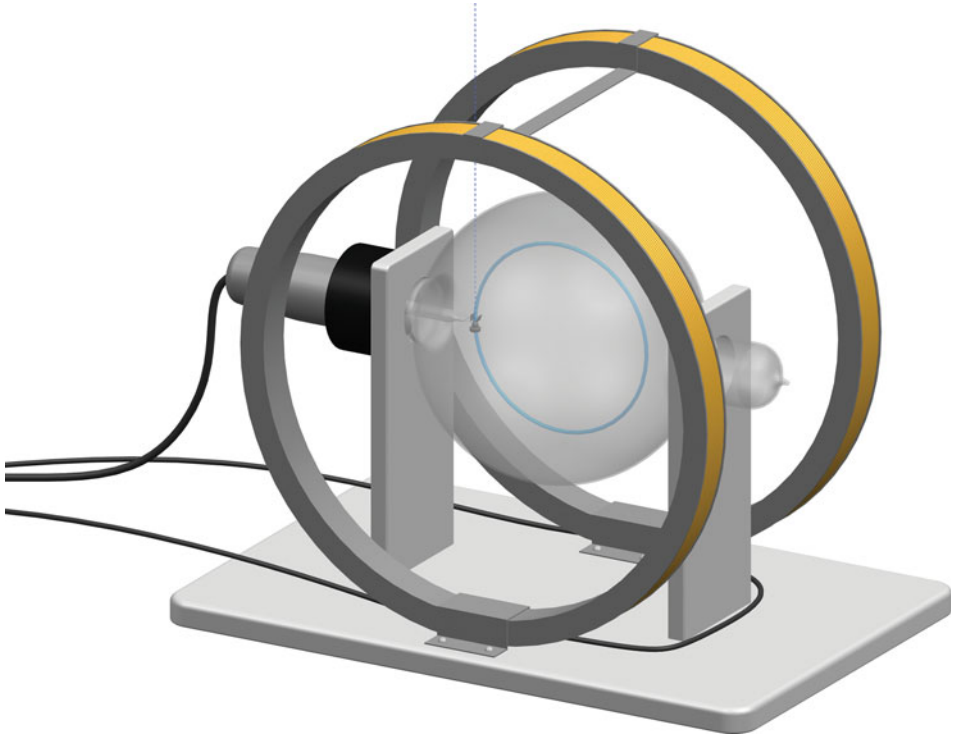


Abb. 5.8 Skizze eines Fadenstrahlrohrs, angeordnet in einem Helmholtz-Spulenpaar. Die Kreisbahn eines Elektronenstrahls ist blau eingezeichnet

Elektronenstrahlerzeugung Abb. 5.9 zeigt die Schaltung eines Elektronenstrahlers. Ein feiner Metalldraht aus Wolfram wird durch Anlegen einer kleinen Heizspannung U_H ($\approx 5\text{ V}$) zur hellen Weißglut gebracht. Die hohe Temperatur bewirkt eine Glühemission von Elektronen. Einzelne Elektronen können die Drahtoberfläche verlassen, wenn ihre Energie die Austrittsarbeit des Werkstoffs überschreitet. Die Glühemission ist daher ein Effekt, der starke Ähnlichkeiten zum photoelektrischen Effekt besitzt. Einige der Elektronen können die Drahtoberfläche verlassen. In einem Abstand des Glühdrahtes befindet sich eine Lochblende. Draht und Lochblende bilden eine Elektrodenpaar, wobei der Draht als Kathode und die Blende als Anode geschaltet ist. Bei Anlegen einer positiven Spannung an die Kathode (z. B. $+100\text{ V}$) übt diese eine Kraft auf die Elektronen aus. Die Elektronen beschleunigen und nehmen aus dem Kraftfeld kinetische Energie auf. Die angelegte Spannung wird als Beschleunigungsspannung U_B bezeichnet, durch die die Elektronen kinetische Energie gewinnen. Im Ergebnis tritt aus der Lochblende ein Elektronenstrahl aus. Der Elektronenstrahler verfügt über ein weiteres, als Wehneltzylinder bezeichnetes Bauteil⁸. Dieses ist

⁸ Arthur Wehnelt, deutscher Physiker, 1871–1944.

T18174

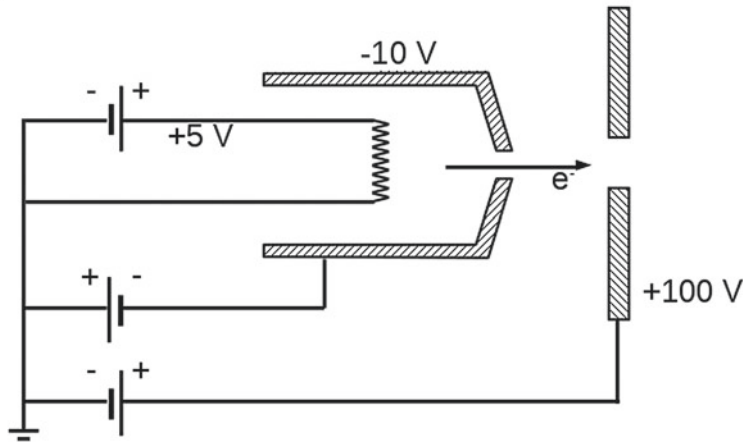


Abb. 5.9 Schaltung des Elektronenstrahlers. Dargestellt sind Glühkathode, Wehneltzylinder und Beschleunigungsanode

gegenüber dem Heizdraht leicht negativ geladen, was abstoßende Kräfte auf die Elektronen ausübt. Hierdurch wird der Elektronenstrahl gebündelt.

Der Elektronenstrahl transportiert faktisch Elektronen. Es sei $\dot{N}$ [s^{-1}] die Rate der Elektronen. Diese wird unter anderem bestimmt durch Bedingungen der Glühemission. Die Rate der transportierten Elektronen entspricht einem elektrischen Strom I

$$I = e \cdot \dot{N} \quad (5.38)$$

wobei e die Ladung des Elektrons $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C bedeutet. Für die Einheit des Stroms gilt $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$. Das Elektrodenpaar nimmt zur Aufrechterhaltung des elektrischen Feldes die Leistung $P = U_B \cdot I$ auf.

Die Geschwindigkeit der Elektronen ist durch die Beschleunigungsspannung U_B gegeben. Aus

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2 = e U_B \quad (5.39)$$

folgt für die Geschwindigkeit v

$$v = \sqrt{\frac{2eU_B}{m}} \quad (5.40)$$

Darin bezeichnet m die Ruhemasse des Elektrons ($m = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg).

Strahlablenkung Das Fadenstrahlrohr wird in einem möglichst homogenen Magnetfeld der Flussdichte B platziert. Dieses Magnetfeld wird durch ein Helmholtz-Spulenpaar erzeugt. Die Lorentzkraft zwingt ein Elektron in eine Kreisbahn mit dem Radius r . Es

tritt dabei eine Zentrifugalkraft F_Z auf.

$$F_Z = m \frac{v^2}{r} \quad (5.41)$$

Es tritt ein Gleichgewicht zwischen Lorentzkraft und Zentrifugalkraft auf:

$$evB = m \frac{v^2}{r} \quad (5.42)$$

Im praktischen Fall liegt der Radius der Kreisbahn der Elektronen fest:

$$r = \frac{mv}{eB} \quad (5.43)$$

Die Sichtbarkeit der Elektronenbahn ist gegeben durch Stöße zwischen einem Elektron und einem Gasmolekül. Letzteres wird hierdurch angeregt. In einem Folgeprozess wird die Energie wieder als Photon abgestrahlt. Durch diese Stoßereignisse nimmt allerdings die Energie der freien Elektronen immer weiter ab. Gemäß Gl. 5.43 würde dies dazu führen, dass immer kleinere Bahnradien eingenommen werden. Es ist aber darauf hinzuweisen, dass bei einem Stoß nicht nur Energie, sondern auch Impuls ausgetauscht wird. Die Elektronen verändert damit ihre Flugrichtung. Sie geraten dann in helix-förmige Bahnen und verlassen den Versuchsaufbau unbemerkt.

5.3.3 Versuchsaufgabe Fadenstrahlrohr

Das Fadenstrahlrohr ist in Betrieb zu nehmen. Hierzu zählt die Versorgung der Kathode mit einer Heizspannung. Die Glühemission setzt erst nach einigen 10s ein. An Kathode und Anode wird die Beschleunigungsspannung gelegt. Zur Fokussierung des Strahls wird der Wehneltzylinder mit Spannung versorgt. Schließlich wird auf das Helmholtz-Spulenpaar ein geregelter Strom aufgeschaltet. Bei allen Verkabelungen ist auf die korrekte Polung zu achten.

Die Spannungswerte richten sich nach den Maßgaben der Hersteller. Richtwerte sind: Heizspannung 5 V, Beschleunigungsspannung 200 V, Strom für die Helmholtz-Spulen 2 A.

Ein einfach durchzuführendes Experiment besteht darin, den Zusammenhang zwischen Bahnradius und Beschleunigungsspannung zu verifizieren. Die Radien lassen sich z. B. aus sorgfältig angefertigten Photos mit Langzeitbelichtung herausmessen. Aus der Kombination der Gl. 5.40 und 5.43 folgt bei konstantem Magnetfeld die grundsätzliche Abhängigkeit

$$r \sim \sqrt{U_B} \quad (5.44)$$

Der Plausibilität kann überprüft werden, in dem der Ansatz erweitert wird zu

$$r(U_B) = a_0 \cdot U_B^{a_1} \quad (5.45)$$

Durch Logarithmieren wird erhalten

$$\log(r) = \log(a_0) + a_1 \cdot \log(U_B) \quad (5.46)$$

Auftragung von $\log(r)$ über $\log(U_B)$ sollte eine Gerade mit der Steigung $1/2$ ergeben.

Ein weiteres mögliches Experiment besteht darin, den Zusammenhang

$$\frac{e}{m} = \frac{2U_B}{(r \cdot B)^2} \quad (5.47)$$

zur Bestimmung des Verhältnisses e/m zwischen Ladung und Masse des Elektrons zu bestimmen.

5.3.4 Versuche Fadenstrahlrohr

Abb. 5.10 zeigt das Fadenstrahlrohr bei Tageslicht. Zu erkennen ist der Strahler mit dem Wehneltzylinder. Abb. 5.11 zeigt den im Magnetfeld zur Kreisbahn gezwungenen Elektronenstrahl. Das Magnetfeld wurde durch Drehung der Röhre bewußt so eingestellt, dass eine helikale Bahn der Elektronen erkennbar ist. Die Elektronen vollziehen näherungsweise



Abb. 5.10 Fadenstrahlrohr bei Beleuchtung. Der Elektronenstrahler befindet sich in der linken Bildhälfte



Abb. 5.11 Fadenstrahlrohr im Betrieb. Kameraposition und Brennweite sind identisch mit der aus Abb. 5.10. Die Belichtungszeit beträgt etwa 30 s

Kreisbahnen. Nach jedem Umlauf haben diese allerdings eine kleine Verschiebung in Blickrichtung vollzogen. Es entsteht eine Schraubenlinie. Im Experiment sind trotz der beengten Verhältnisse in der Röhre etwa 10 Schraubengänge mit bloßem Auge sichtbar, davon etwa 4 in Abb. 5.11.

Die Variation der Beschleunigungsspannung U_B erzeugt in der Röhre Kreisbahnen mit dem Radius r . Die Abhängigkeit $r \sim \sqrt{U_B}$ gem. Gl. 5.46 wird durch doppeltlogarithmische Auftragung bestätigt (vgl. Abb. 5.12).

5.3.5 Magnetohydrodynamik-Kreisel

Abb. 5.13 zeigt einen einfachen Aufbau zur Demonstration eines sog. magneto-hydrodynamischen Effekts. Der Versuchsaufbau besteht aus einer Petrischale, in deren Mitte ein Neodym-Magnet angeordnet ist. In der Petrischale befindet sich eine Salzlösung, z. B. eine 0,1 M CuSO_4 -Lösung. In die Flüssigkeit tauchen zwei kreisförmige Elektroden in Form eines Kupferdrahts (z. B. $d = 1,5 \text{ mm}$) ein. Ein kleiner Ring umgibt den Magneten, ein großer Draht ring schmiegt sich an den Rand der Petrischale. Bei Anlegen einer Spannung (z. B. 10 V) setzt sich der Elektrolyt in Bewegung und vollzieht eine Drehung. Offenbar

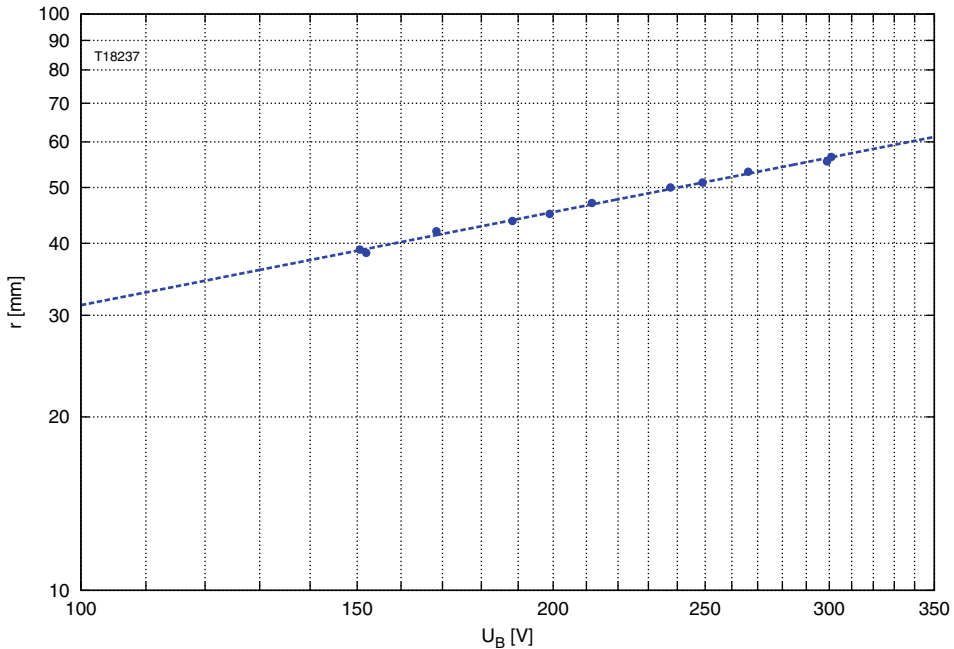


Abb. 5.12 Doppellogarithmische Auftragung der Bahnradien r und der Beschleunigungsspannung U_B . Es wird eine Gerade mit der Steigung $a_1 = 0,536$ erhalten

wird eine Kraftwirkung auf den Elektrolyten ausgeübt. Die Bewegung kann photographisch festgehalten werden (siehe Abb. 5.14).

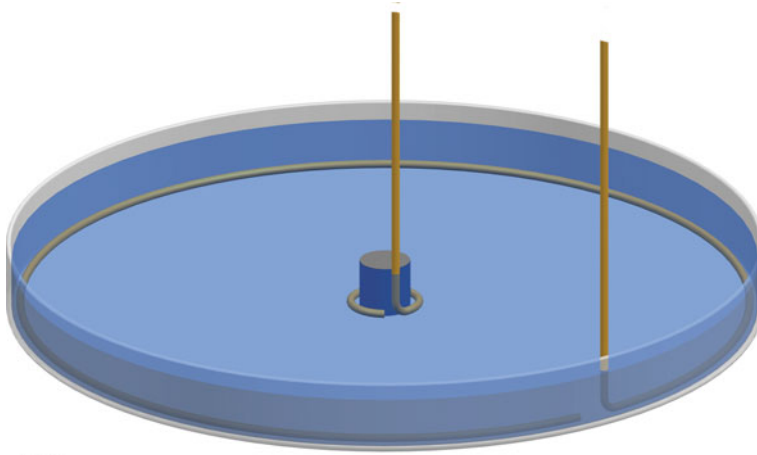
Dieser Effekt wurde 1821 von Michael Faraday⁹ erstmalig experimentell gezeigt und als elektromagnetische Rotation bezeichnet. Faraday beschäftigte sich in den Folgejahren mit der Elektrolyse. Der Zeitpunkt des Experiments kann somit als Ursprung der Elektrochemie und auch der von Maxwell¹⁰ begründeten Theorie zur elektromagnetischen Wechselwirkung angesehen werden.

Durch den Permanentmagneten entsteht ein Magnetfeld, dessen magnetische Flussdichte B in der Ebene der Flüssigkeitsschicht senkrecht zu dieser steht. Das Magnetfeld ist allerdings inhomogen. In unmittelbarer Nähe zum Magneten treten höhere Flussdichten auf in größerer Entfernung r .

Durch Anlegen einer Spannung U entsteht ein elektrisches Feld E im Elektrolyten. Die Richtung des Feldes verläuft in radialer Richtung. Es tritt eine radiale Intensitätsverteilung $E(r)$ auf, d. h. die Feldstärke nimmt mit steigendem Radius ab. Der Grund hierfür ist in der Stromdichte j zu sehen, die vom Radius r abhängt. Wenn der Füllstand des Elektrolyten mit L bezeichnet wird beträgt die Stromdichte

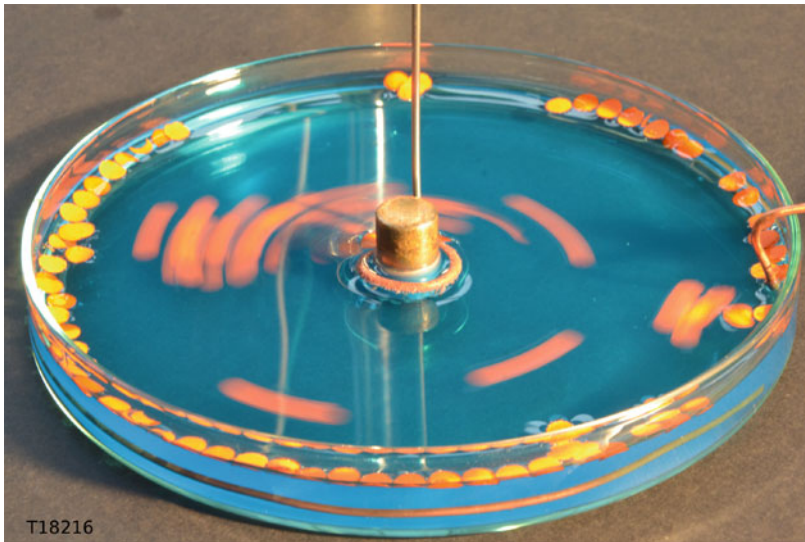
⁹Michael Faraday, englischer Physiker und Chemiker, 1791–1867.

¹⁰James Clerk Maxwell, schottischer Physiker, 1831–1879.



T18215

Abb. 5.13 Demonstrationsversuch zur Magneto-Hydrodynamik



T18216

Abb. 5.14 Die Drehung des Elektrolyten ist durch Papierstückchen sichtbar gemacht. Belichtungszeit 1/8 s. Spannung 10 V, Durchmesser 160 mm. Die zentrale Elektrode ist als Kathode geschaltet, die Kupferabscheidung wird sichtbar

$$j(r) = \frac{I}{A(r)} = \frac{I}{2\pi Lr} \quad (5.48)$$

Stromdichte und elektrisches Feld sind über die elektrische Leitfähigkeit κ des Elektrolyten verknüpft:

$$j = \kappa \cdot E \quad (5.49)$$

voraus direkt folgt

$$E(r) = \frac{I}{2\pi L\kappa} \cdot \frac{1}{r} \quad (5.50)$$

Dieses elektrische Feld übt auf ein Ion eine Kraft aus

$$F_E(r) = ze^- E(r) \quad (5.51)$$

wobei z die Ladungszahl des Ions darstellt. Diese Kraft bewirkt eine Bewegung des Ions mit der Geschwindigkeit v_r in radialer Richtung.

$$v_r = u \cdot E(r) \quad (5.52)$$

wobei u [m^2/Vs] die Beweglichkeit des Ions bedeutet. Diese Bewegung ihrerseits sorgt in Anwesenheit eines Magnetfeldes für das Auftreten der Lorentzkraft $F_L = e^- v_r B(r)$, die orthogonal zum elektrischen Feld und orthogonal zum magnetischen Feld, hier also in tangentialer Richtung wirkt. Auf das Ion wirkt damit eine Gesamtkraft

$$\vec{F} = \begin{pmatrix} \text{radial: } F_E(r, E) \\ \text{tangential: } F_L(r, E, B) \end{pmatrix} \quad (5.53)$$

Das Ion wird in Kraftrichtung beschleunigt, bis im Gleichgewicht eine stationäre Driftgeschwindigkeit des Ions erreicht wird. Ein Gleichgewicht tritt ein, da der Bewegung des Ions im Fluid nach Stokes eine Widerstandskraft entgegengesetzt ist. Die Kraft, die auf ein Ion wirkt, wird auf diese Art und Weise auf das Fluid übertragen. Es besteht eine Wechselwirkung zwischen den elektromagnetodynamischen und den hydrodynamischen Kräften. Die Kraftkomponente in Tangentialrichtung sorgt für die Bewegung des Fluids. Eine genauere Analyse des Strömungsfeldes ist kompliziert, da sich ein dreidimensionales Strömungsfeld ausbildet.

In dieser Anordnung ist zu beachten, dass das elektrische Feld mit dem Radius mit $E \sim r^{-1}$ abnimmt, unabhängig davon aber auch das magnetische Feld entsprechend $B \sim r^{-1}$. Da beide Felder nach Lorentz multiplikativ in die Berechnung der Lorentzkraft eingehen, nimmt die Tangentialkomponente der Kraft daher mit $F_L \sim r^{-2}$ rasch ab. Dies gilt auch für die Driftgeschwindigkeit der Ionen.

Da alle beteiligten Größen von der Intensität des elektrischen Feldes abhängen ist das System insgesamt von der angelegten Spannung U und von der Stärke der magnetischen Flussdichte B linear abhängig.

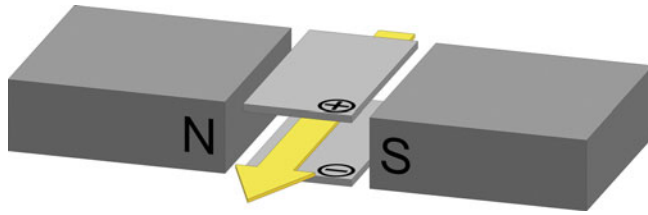


Abb. 5.15 Schema eines MHD-Antriebs bzw. eines Induktiven Durchflussmessers

Die Erzeugung einer Fluidströmung durch simultanen Erzeugung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes kann prinzipiell zum Antrieb von Seefahrzeugen verwendet werden. Diese als magnetohydrodynamische Antriebe, kurz MHD-Antriebe sind nicht wirtschaftlich, da die Erzeugung starker Magnetfelder und die Aufprägung großer Ströme sehr aufwändig ist.

Breite Anwendung hingegen besitzen magnetohydrodynamische Durchflussmesser in der Rohrleitungstechnik, eine hinreichende Leitfähigkeit des Mediums vorausgesetzt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 5.15 dargestellt. Die Strömungsgeschwindigkeit in einem Rohr wird erfasst durch Aufbringung eines Magnetfeldes und dem Abgriff einer elektrischen Spannung. In diesem Fall wird das elektrische Feld durch ein vorhandenes Magnetfeld und ein Strömungsfeld aufgebaut. Durchflussmessungen nach diesem Prinzip werden als „induktive Durchflussmesser“ oder als MHD-Durchflussmesser bezeichnet.

5.4 Papierelektrophorese

5.4.1 Theorie der Papierelektrophorese

Bei der Elektrophorese handelt es sich um ein Trennverfahren, bei dem unterschiedliche Stoffe durch die Einwirkung eines elektrischen Feldes getrennt werden. Die Trennwirkung beruht auf unterschiedlichen Ionenbeweglichkeiten der zu trennenden Stoffe, was z. B. durch unterschiedliche Ladungszahlen, vor allem aber durch unterschiedliche Ionendurchmesser hervorgerufen wird. Bei der Elektrophorese werden verschiedene Versuchsmethoden unterschieden, z. B. nach der Art der verwendeten Trägermaterialien, in denen die Ionen wandern. Bekannt ist z. B. die sog. Gelelektrophorese, die heute häufig zur Trennung und Identifikation biologischer Makromoleküle, z. B. verschiedener Proteine dient. Im vorliegenden Versuch wird als Trägermaterial Papier verwendet, was zur Bezeichnung Papierelektrophorese führt. Die Wanderung von Ionen wird eine gewisse Messdauer lang aufrechterhalten. Die Endposition der gewanderten Ionen ist bei dieser Methode sichtbar zu machen, sofern die Ionen nicht selbst z. B. über eine Farbigkeit verfügen. Hierzu bestehen verschiedene Möglichkeiten, z. B.

- die Zugabe farbiger pH-Indikatoren,
- die Zugabe farbiger Komplexbildner,
- die Zugabe von Reagenzien, die eine Fällung hervorrufen.

Verschiedene Varianten der Papierelektrophorese lassen sich durchführen:

- Wanderung einer Ionenart. Es wird eine Ionenart (z. B. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) gemeinsam mit der Gegenionenart in Form einer Salzlösung auf das Trägermaterial aufgebracht. Dies kann z. B. durch Auflegen eines Stück getränkten Papiers erfolgen. Nach Entfernen des Papiers wird das elektrische Feld aufgeschaltet. Nach dem erwarteten Abschluss der Ionenwanderung wird das Papier in ein „Entwicklerbad“ überführt. Die Farbreaktion findet erst im Entwicklerbad statt.
- Wanderung zweier Ionenarten. Das Elektrophoresepapier wird mit einem Locher an zwei Positionen im Abstand von 40 mm perforiert. Die ausgestanzten Papierscheibchen werden mit einer Lösung getränkt (z. B. Eisenchlorid und Kaliumthiocyanat) und wieder in die ausgestanzten Löcher verbracht. Bei richtiger Anordnung laufen die Ionen auf einander zu. Es tritt im Zwischenbereich der Stanzlöcher eine Farbreaktion auf.
- Wanderung einer Ionenart (z. B. H^+) bei gleichzeitiger Aufbringung eines nichtionischen Reaktionspartners, z. B. eines Farbindikators. Hier löst das Eintreffen der Ionen an der Position des nichtionischen Partners eine Reaktion aus.

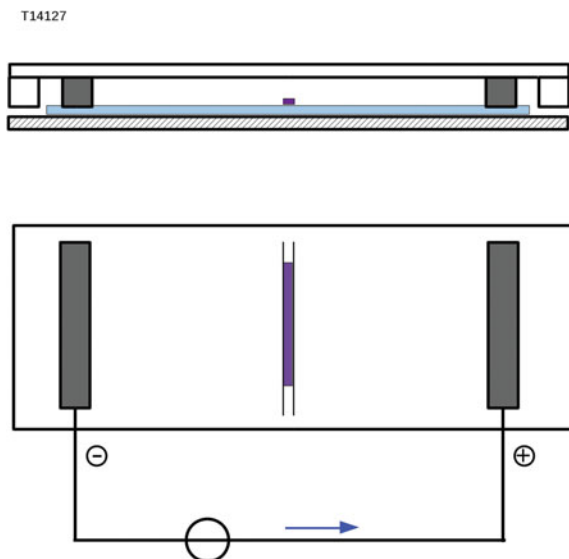
Die technische Bedeutung der Papierelektrophorese ist heute gering, da die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nicht sehr hoch ist. Beispielsweise trocknet das Trägermaterial Papier durch die Einbringung elektrischer Leistung leicht aus, wodurch die Ionenbewegung zum Erliegen kommen kann. Die Methode ist fast vollständig durch andere Methoden abgelöst worden. Praktische Hinweise zur Papierelektrophorese werden von Wyler [Sch78, S. 67 ff.] gegeben.

5.4.2 Aufbau der Papierelektrophorese

Der Grundgedanke des vorliegenden Versuchs ist, ein Salz in der Messstrecke unter dem Einfluss des elektrischen Feldes wandern zu lassen. Die Durchführung erfolgt mit einem Eisen-III-Salz (z. B. FeCl_3), also dem Chlorid des dreiwertigen Eisens. Das elektrische Feld wird für eine gewisse Zeit eingeschaltet (z. B. 30 oder 40 min). Die Kationen wandern zur Kathode und die Anionen zur Anode. Anschließend wird durch einen chemischen Nachweis die aktuelle Position der entsprechenden Ionensorte festgestellt. Da die Fe^{3+} -Ionen zur Kathode wandern und diese mit dem Nachweisreagenz einen farbigen Niederschlag bilden, ist der Aufbau geeignet, die Polarität der Spannungsversorgung zu überprüfen.

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 5.16 dargestellt. Ein Papierstreifen aus Filtrierpapier (100×15 mm) wird auf eine Glasplatte gelegt. Zur Kennzeichnung der Startposition der

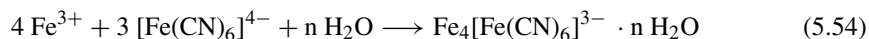
Abb. 5.16 Schematischer Aufbau zur Papierelektrophorese. Oberes Bild: Schnittzeichnung. Unteres Bild: Draufsicht. Bei Spannungen unter 40 V kann die obere Abdeckung entfallen



Ionenbewegung befinden sich auf dem Papier senkrecht zur Feldrichtung zwei Bleistiftmarkierungen im Abstand von 4 mm auf dem Papier. Zur Herstellung einer hinreichenden elektrischen Leitfähigkeit wird das Papier mit einem Elektrolyten (0,1 M KNO_3) getränkt. Evtl. überstehende Flüssigkeit wird abgetupft.

In einem ähnlichen Versuchsaufbau werden mit einem handelsüblichen Papierlocher zwei Löcher im Abstand von z. B. 40 mm ausgestanzt. Das Papier wird mit 0,1 M KNO_3 -Lösung befeuchtet. In jedes der Löcher wird das mit dem Reagenz versehene Papierscheibchen wieder zurück verbracht.

Im vorliegenden Versuch (vgl. [Duv14]) kommen zwei Salze zum Einsatz, und zwar Eisen(III)chlorid FeCl_3 und gelbes Blutlaugensalz Kaliumhexacyanoferrat-II $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Eisen(III)chlorid-Lösung erscheint „curry-farben“, bei stärkerer Verdünnung auch farblos. Die Lösung des gelben Blutlaugensalzes erscheint in blass gelber Farbe. Bei der Vermischung der beiden Lösungen ergibt sich ein intensiver blauer Farbton gem. nachstehender Reaktion (vgl. [Rie88, S. 750]):



Der gebildete Stoff heißt Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) und ist unter dem Namen Berliner Blau bekannt. Das Hexacyanoferrat dient als Nachweisreagenz der Fe^{3+} -Ionen bzw. die Fe^{3+} -Ionen als Nachweisreagenz für das Hexacyanoferrat(II) (vgl. [Jan95, S. 359]).

Ein anderes Stoffsystem ist das System aus Fe^{3+} -Ionen und Thiocyanat-Ionen, die im Falle der Vermischung eine intensive Färbung in einem dunklen Rot hervorrufen (vgl. [Jan95, S. 361]). Der gebildete Farbstoff ist $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

Versuchsdurchführung

Vorversuch: Geben Sie in ein Reagenzglas etwa 5 ml einer 0,05 M Eisen(III)chlorid-Lösung. Fügen Sie einen Tropfen einer 0,05 M Kaliumhexacyanoferrat-II-Lösung hinzu. Es erscheint eine intensive Blaufärbung. Der Farbstoff fällt in unlöslicher Form aus.

Teilversuch A: Im Teilversuch A werden zwei kleine Streifen (20 mm × 4 mm) aus Filterpapier mit 0,05 M Eisen(III)chlorid-Lösung bzw. mit Hexacyanoferrat-Lösung getränkt. Diese werden an zwei mit Bleistiftstrichen markierten Startmarkierungen auf das Trägerpapier gelegt. Hierdurch wird das Salz auf das Trägerpapier gebracht. Zwei Elektroden aus Edelstahl werden auf das Trägerpapier gelegt. Durch eine Spannung von bis zu 40 V DC wird die Ionenwanderung ausgelöst. Die Elektrolyse wird etwa 40 min bei einer Spannung von 25 V betrieben. Zur Vermeidung der Austrocknung des Papiers wird unter der Glasplatte direkt unterhalb des Trägerpapiers ein „Coolpack“ positioniert. Es ist die Richtung des Transports der Fe^{3+} -Ionen und die Polarität der Spannungsversorgung zu notieren.

Teilversuch B: Es kommt zu einer Wiederholung des Versuchs, aber in der Variante des gelochten Trägerpapiers.

Teilversuch C: Im Teilversuch B werden als Reagenzien Eisen-III-Chloridlösung und Kaliumthiocyanat KSCN (Kaliumrhodanid) eingesetzt.

Laborprotokoll

Für das Laborprotokoll erstellen Sie eine Skizze des Versuchsaufbaus. Kennzeichnen Sie die Polarität der Spannungsversorgung. Ordnen Sie den Elektroden die Bezeichnungen Kathode und Anode zu. Kennzeichnen Sie die Richtung des Elektronenflusses im äußeren Leiter. Schätzen Sie die elektrische Feldstärke ab. Berechnen Sie das Verhältnis der Ionengeschwindigkeiten.

Materialien

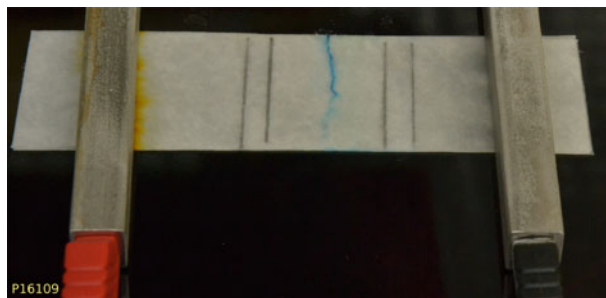
Papier für die Papierchromatographie Whatman 17 CHR 25 × 110 mm, Schere, Pinzetten, Spatel, Tropfpipette, Edelstahlelektroden 100 × 10 × 10 mm mit Bohrungen 4 mm, Spannungsversorgung 40 V DC, Anschlusskabel. Glasplatte, Petrischalen, Reagenzgläser. Lösungen: 0,1 M KNO_3 , 0,05 M Kaliumhexacyanoferrat(II), 0,05 M Eisen(III)chlorid. 0,05 M Kaliumthiocyanat.

5.4.3 Versuchsauswertung Papierelektrophorese

Daten

Abb. 5.17 zeigt das Elektropherogramm der Komponenten FeCl_3 und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Als Trägermaterial dient einfaches Filtrierpapier, das mit einer 0,1 M KNO_3 -Lösung befeuchtet ist. Die Bleistiftstriche markieren die Startpositionen der Substanzen. Am linken und rechten Bildrand sind einfache Edelstahlstifte sichtbar, die als Elektroden fungieren. Deutlich sichtbar sind charakteristische Gelbfärbungen an der linken Elektrode. Es handelt sich um

Abb. 5.17 Elektropherogramm der Komponenten Eisen-III-Chlorid (links) und Kaliumhexacyanoferrat-II (rechts). Die Bleistiftstriche stellen die Startposition dar. Spannung 25 V, Elektrodenabstand 90 mm, Dauer etwa 30 min



die elektrochemische Freisetzung von Eisen Fe^{3+} und anderen Kationen. Es handelt sich also offenbar um die Anode. Etwa in der Bildmitte erscheint ein scharf gezeichneter Strich des Reaktionsprodukts Berliner Blau. Dass die Form dieses Strichs von der einer exakten senkrechten Gerade abweicht basiert auf Inhomogenitäten des elektrischen Feldes bzw. des Durchfeuchtungszustandes.

Abb. 5.18 zeigt ein Elektropherogramm mit einem Spezialpapier für die Papierchromatographie (Whatman 17CHR). Startpositionen der Substanzen sind kleine Ausstanzungen. Die eingesetzte Substanzmenge beträgt jeweils 1 Tropfen einer 0,05 M Eisenchloridlösung bzw. Blutlaugensalzlösung, die Masse liegt in der Größenordnung von 0,1 mg.

Interessant ist die Untersuchung der zurückgelegten Strecken für die einzelnen Ionen. Die Fe^{3+} Ionen wandern in der Ansicht der Abb. 5.18 von links nach rechts, die der $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ von recht nach links. Die Vermessung des Bildes liefert, dass die Eisenionen während der Migrationsdauer eine Entfernung von $x_1 = 0,436 \cdot L$, die Hexacyanoferrationen $x_2 = 0,564 \cdot L$ zurückgelegt haben. Darin bedeutet L den Abstand der Startpositionen.

Die Geschwindigkeit der Ionen ist ihrer Beweglichkeit proportional. Damit sind auch die zurückgelegten Wegstrecken der Beweglichkeit proportional. Es gilt

$$x_1 \sim ku_1 \quad x_2 \sim u_2 \quad (5.55)$$

Das Verhältnis der Beweglichkeiten entspricht dem Verhältnis der Wegstrecken. Erhalten wird

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{0,436 L}{0,564 L} = 0,77 \quad (5.56)$$

Abb. 5.18 Elektropherogramm der Komponenten Eisen-III-Chlorid und Kaliumhexacyanoferrat-II, aufgenommen unter einem 45 Grad Blickwinkel. Abstand der Lochung ca. 40 mm

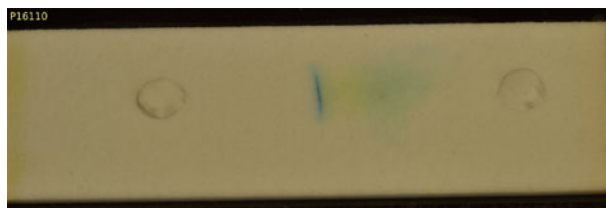
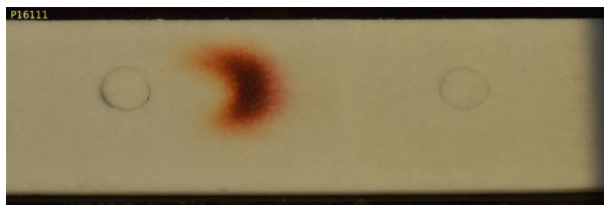


Abb. 5.19 Elektropherogramm der Komponenten Eisen-III-Chlorid und Kaliumthiocyanat



Die Beweglichkeiten sind mit den Werten $u_1 = u(\text{Fe}^{3+}) = 7,048 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ und $u_2 = u(\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}) = 11,44 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ angegeben. Das Verhältnis entspricht dem Wert 0,616. Damit wird im Experiment das theoretische Zahlenverhältnis der Beweglichkeiten nicht exakt erreicht.

Abb. 5.19 zeigt das Elektropherogramm der Komponenten Eisenchlorid und Thiocyanat. Die Kollisionszone wird nicht durch einen geraden Strich repräsentiert. Auch befindet sich die Kollisionszone der Ionen nicht in der Bildmitte, obwohl die Ionenbeweglichkeiten beider Ionen in Wasser in der Literatur als nahezu gleich groß angegeben wird. Offenbar wandern die Thiocyanat-Ionen im Papier wesentlich schneller als zu erwarten ist.

Die einfache Vorstellung, die gleichen Gesetzmäßigkeiten könnten Anwendung finden wie bei der Wanderung von Ionen in Wasser unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ist vermutlich zu naiv. Offenbar spielen die Eigenschaften des verwendeten Papiers bzw. der Papierfasern eine Rolle. Ferner ist zu beachten, dass bei den verwendeten Elektrophoresespannung von 25 V an den Elektroden weitere Reaktionen stattfinden. Zu nennen sind die Oxidation von Eisen an der Anode sowie Wasserzersetzungreaktionen. Von der Anode gehen sehr schnelle Migrationsbewegungen von H^+ -Ionen, von der Kathode schnelle Bewegungen von OH^- -Ionen aus.

5.5 Gelelektrophorese

5.5.1 Theorie der Gelelektrophorese

Aminosäuren und Proteine

Die Gelelektrophorese stellt eine Technik bereit zur indirekten Identifikation langkettiger organischer Moleküle, z. B. von Proteinen. Die Basisbausteine, aus denen Proteine aufgebaut sind sind die sog. Aminosäuren. Dabei handelt es sich um Stoffe, deren Moleküle eine Carboxylgruppe ($-\text{COOH}$) und eine Aminogruppe ($-\text{NH}_2$) als funktionelle Gruppen enthalten. Die Carboxylgruppe ist eine saure Gruppe, d.h. es besteht die Möglichkeit, ein H^+ -Ion durch Dissoziation abzuspalten. Der verbleibende Rest der Gruppe trägt eine negative Ladung. Das freigesetzte Proton kann sich am Stickstoff der Aminogruppe anlagern unter Bildung einer positiv geladenen $-\text{NH}_3^+$ -Gruppe. Innerhalb des Moleküls kann also ein Proton verlagert werden. Ob dies tatsächlich geschieht, hängt von verschiedenen

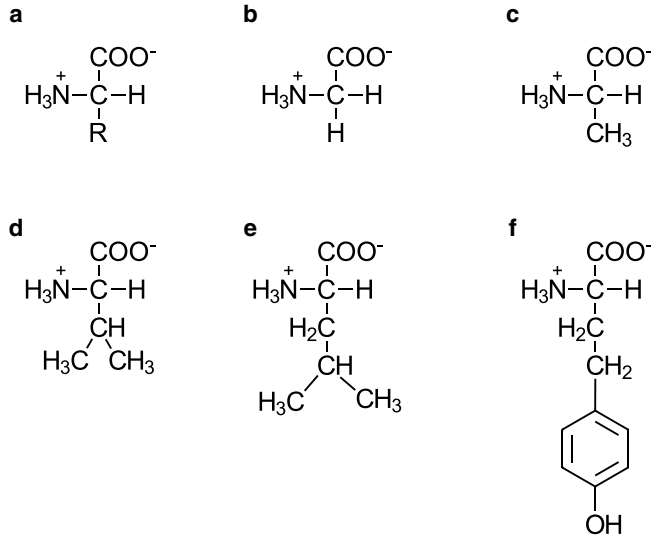


Abb. 5.20 Aufbau einiger Aminosäuren. **a** Allgemein **b** Glycin (Gly) **c** Alanin (Ala) **d** Valin (Val) **e** Leucin (Leu) **f** Tyrosin (Tyr)

Faktoren ab, insbesondere aber vom pH-Wert. Abb. 5.20 gibt exemplarisch die chemische Struktur einiger Aminosäuren an. In Teilabb. a) ist die allgemeine Form einer Aminosäuren angegeben, je nach Rest R werden zahlreiche Aminosäuren unterschieden. Menschliches Gewebe besteht aus 20 verschiedenen Aminosäuren.

Zwei Aminosäuren können eine für diese Stoffgruppe typische Bindung eingehen, die sog. Peptidbindung. In Abb. 5.21 ist diese Bindung schematisch dargestellt. Die positiv geladene Aminogruppe des einen Moleküls lagert sich an die negativ geladene Carboxylgruppe an. Die Bindung verläuft unter Abspaltung eines Wassermoleküls. Das Interessante an der Peptidbindung ist, dass das entstandene größere Molekül trotz der Reaktion über eine Carboxylgruppe und eine Aminogruppe verfügt. Das Molekül ist damit immer noch eine Aminosäure. Bei der Bindung von Alanin mit Tyrosin entsteht z. B. die Aminosäuresequenz „Ala-Tyr“. Eine Übersicht über die Chemie der Aminosäuren, Peptide und Proteine wird von Vollhardt und Schore [Vol11, S. 1297] gegeben.

Die durch Peptidbindung entstehenden Moleküle erhalten je nach der Anzahl der beteiligten Aminosäuremoleküle unterschiedliche Bezeichnungen:

$$\begin{cases} n < 10 & : \text{Oligopeptid} \\ 10 < n < 100 & : \text{Peptid} \\ n > 100 & : \text{Protein} \end{cases} \quad (5.57)$$

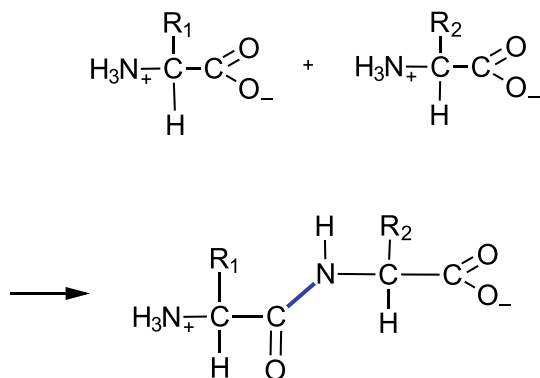


Abb. 5.21 Peptidbindung. Die Verbindung zweier Aminosäuren liefert ein Oligomer, dessen Aufbau ebenfalls eine Aminosäure darstellt

Proteine werden umgangssprachlich als Eiweiß bezeichnet, was ausschließlich den historischen Grund besitzt, dass diese Stoffgruppe zuerst im Eiklar entdeckt wurde. Das heute als Ovalbumin bezeichnete Protein besteht aus einer sehr großen Anzahl einzelner Aminosäuren: die Molmasse von Ovalbumin beträgt beispielsweise 45.000 g/mol, was einer Sequenz von ca. 300–400 Aminosäuren (Anzahl geschätzt) entspricht.

Proteine bestimmen die Funktion biologischer Zellen. Aus diesem Grund ist es für die biologische, medizinische, biotechnologische oder auch pharmazeutische Forschung von großer Bedeutung, die Proteine in Zellgewebe zu identifizieren und zu quantifizieren. Hierzu wird die Gelelektrophorese als Standardverfahren eingesetzt.

Elektrophorese

Als besonders häufiges Standardverfahren kommt die SDS-Gelelektrophorese zum Einsatz. Proteine sind prinzipiell ungeladene Moleküle, wenn von einzelnen Ladungen an den Seitenketten der Aminosäuren abgesehen wird. In wässriger Lösung der Proteine wird der Probe die Substanz Natrium-dodecyl-sulfat (vgl. Abb. 5.22) zugegeben.

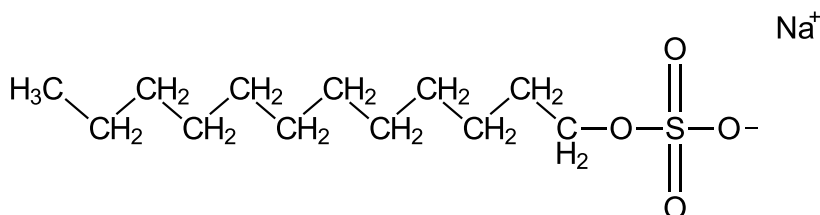
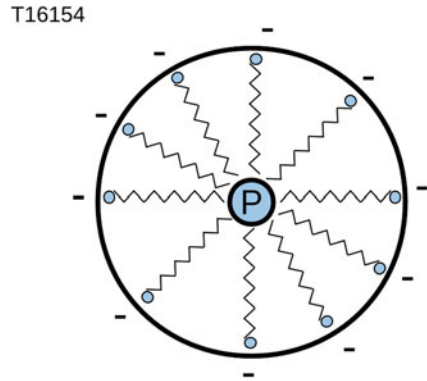


Abb. 5.22 Aufbau des Natriumdodecylsulfats SDS (vgl. [Det05, S. 159])

Abb. 5.23 Schnitt durch eine Micelle. Im Mittelpunkt befindet sich die Längsachse des Proteins, die SDS-Moleküle sind radial angeordnet



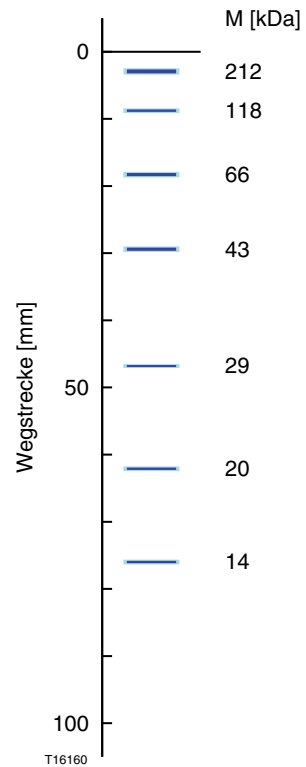
Natriumdodecylsulfat besteht aus einer $-C_{12}-$ -Kette und einem negativ geladenen Sulfatrest. In wässriger Lösung bildet ein Protein mit den SDS-Molekülen eine supermolekulare Struktur, die als Mizelle bezeichnet wird. Es lässt sich eine anschauliche Vorstellung gewinnen: das Proteinmolekül geht in Anwesenheit des SDS in eine gestreckte Konfiguration über. Die SDS Moleküle ordnen sich in einer radialsymmetrischen Anordnung an. Der unpolare Teil des SDS-Moleküls weist in Richtung des Proteins, die polare Sulfatgruppe entsprechend radial nach außen. Das Proteinmolekül wird auf diese Art von SDS-Molekülen ummantelt. Abb. 5.23 zeigt einen Querschnitt durch eine Mizelle.

Die Anzahl der in die Mizellen eingebauten SDS-Moleküle wächst proportional zur Länge des Proteinmoleküls. Wegen der gestreckten Anordnung entsteht dadurch ein konstantes Verhältnis zwischen Ladung und Masse der Struktur. Im elektrischen Feld erfährt die Mizelle aufgrund der Ladung eine Krafteinwirkung, was zur Bewegung längs des elektrischen Feldes führt.

Der elektrischen Kraftwirkung im Feld ist eine Widerstandskraft entgegengerichtet. Aus verschiedenen Gründen ist das Stokessche Gesetz nicht direkt anwendbar. Ein Grund dafür liegt in der Struktur des die Mizelle umgebenden Stoffs. Eingesetzt werden Gele, die selbst entweder aus Makromolekülen bestehen oder aber aus Molekülen, die über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer vernetzten räumlichen Struktur verbunden sind. Gele zählen streng genommen nicht zu den Flüssigkeiten, da das Einwirken mechanischer Spannungen zunächst nur zu einer Deformation führt, nicht aber unmittelbar zum Einsetzen einer Fließbewegung. Die Mizellen durchwandern einen Feststoff, der sowohl elektrisch leitend ist als auch eine Durchlässigkeit für Ionen besitzt.

Praktisch lässt sich zeigen, dass zwischen der Größe eines Proteins und der Beweglichkeit ein indirekt proportionaler Zusammenhang besteht. Dies lässt sich anhand eines Elektrophoreseversuchs zeigen, bei denen eine Proteinmischung einem Lauf unterzogen wird, deren Zusammensetzung bekannt ist. Große Proteine wandern langsam, kleine Proteine schneller. Abb. 5.24 zeigt ein schematisches Gelelektropherogramm des Vergleichsstandards „Roti-Mark Standard“ (rekonstruiert nach Herstellerangaben).

Abb. 5.24 Elektropherogramm eines Standards



Zu jedem im Standard enthaltenen Protein mit bekannter Molmasse kann die im elektrischen Feld zurückgelegte Strecke Δx vermessen werden. Aus der Dauer der Feldeinwirkung (Laufzeit Δt) wird direkt die Geschwindigkeit ermittelt. Da Geschwindigkeit v und Feldstärke E über die Beweglichkeit u gekoppelt sind, kann auch diese aus einem Experiment ermittelt werden. Die Feldstärke wird durch das Verhältnis der angelegten Spannung U und dem Elektrodenabstand L bestimmt:

$$u = \frac{v}{E} = \frac{\Delta x}{\Delta t \cdot E} = \frac{\Delta x \cdot L}{\Delta t \cdot U} \text{ [m}^2\text{/Vs]} \quad (5.58)$$

Die Ionenbeweglichkeit wird mit der Molmasse M korreliert. Die Molmasse wird in diesem Zusammenhang häufig mit der Einheit Dalton¹¹ [Da] angegeben. 1 Da = 1 g/mol.

Die Korrelation zwischen der Ionenbeweglichkeit von Proteinen und der Molmasse ist in Abb. 5.25 dargestellt. Die Daten wurden aus Angaben des Herstellers des Standards rekonstruiert. Gelegentlich wird unterstellt, dass die Ionenbeweglichkeit einer Gesetzmäßigkeit gemäß

$$u = k_1 \cdot M^{-b} \quad (5.59)$$

¹¹ John Dalton, englischer Naturforscher, 1766–1844.

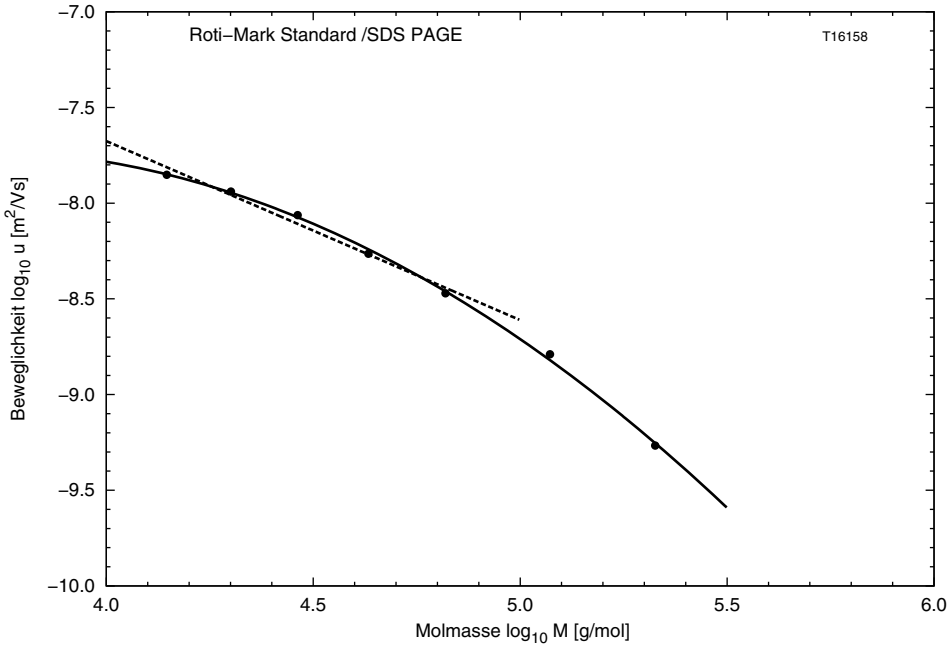


Abb. 5.25 Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit u und der Molmasse M von Proteinen unter den Bedingungen der Gelelektrophorese

folgt, was in doppelt logarithmischer Darstellung zu einer Geraden mit einer Steigung $-b$ führt. Tatsächlich treten insbesondere bei einer breiten Verteilung der Molmassen Abweichungen davon auf, was z. B. durch Ausgleichsfunktionen in Form von Parabeln berücksichtigt werden kann. Mit den Abkürzungen $u^+ := \log_{10} u$ und $M^+ := \log_{10} M$ folgen der Zusammenhang einer Gleichung in der Form

$$u^+ = a_0 + a_1 \cdot M^+ + a_2 \cdot M^{+2} \quad (5.60)$$

In einer konkreten Messsituation kann damit die Gelelektrophorese verwendet werden, erstens die Existenz eines Proteins mit einer bestimmten Molmasse nachzuweisen und zweitens diese Molmasse zu ermitteln. Zu beachten ist, dass diese Methode der Auswertung nur anwendbar ist, wenn zu untersuchendes Protein und der Proteinstandard im gleichen, besser noch im identischen Gel gelaufen sind. Die Einführung der Ionenbeweglichkeit erlaubt auch Vergleiche zwischen Versuchen mit unterschiedlicher Laufzeit und unterschiedlicher Feldstärke.

Färbung und Markierung

Proteine in der Gelelektrophorese sind in der Regel unsichtbar und bedürfen zur Auswertung einer Sichtbarmachung. Hierzu existieren verschiedene Verfahren:

- **Farbmarkierung.** Den Proteinen wird vor der Elektrolyse ein Farbstoff zugegeben. Diese Technik setzt voraus, dass Farbstoff und Protein eine Bindung eingehen. Ansonsten würde es im elektrischen Feld zu einer Trennung von Farbstoff und Protein kommen.
- **Radiomarkierung.** Es ist möglich, radioaktiv markierte Proteine oder Proteine mit radioaktiv markierten Aminosäuren einzusetzen. Die Lokalisierung der Proteine auf dem Gel erfolgt unter Nutzung radiometrischer Methoden.
- **Fluoreszenzmethoden.** Proteine lassen sich mit geeigneten Fluoreszenzfarbstoffen markieren. Auch hier gilt, dass eine Bindung zwischen Farbstoff und Protein bestehen muss. Diese Farbstoffe lassen sich bei Beleuchtung mit UV-Licht sichtbar machen.
- **Färbung.** Der Unterschied zwischen Färbung und Farbmarkierung besteht darin, dass der Farbstoff bei der Farbmarkierung im elektrischen Feld mitwandert, bei einer Färbung erst nach der Wanderung eingesetzt wird. Geeignete Färbemethoden sind unter dem Namen Coomassie-Färbung bekannt. Neben einer Einfärbung kann auch eine Fixierung und eine Entfärbung des Hintergrunds erforderlich sein.
- **Antikörper-Markierung.** In besonderen Fällen werden spezielle Proteine im Gel mit lebenden Antikörpern besetzt, die ihrerseits mit speziellen Färbetechniken sichtbar gemacht werden können. Mit dieser Methode können nicht nur Proteine unterschiedlicher Molmassen unterschieden werden, sondern auch Proteine mit spezifischen Protein-Antikörper-Reaktionen.

Denkbar sind auch gelelektrophoretische Methoden, bei denen ein Protein im elektrischen Feld wandert, ein spezifischer Farbstoff aber ortsfest im Gel eingebettet ist. In diesem Fall würde die Farbreaktion zu charakteristischen Zeitpunkten detektierbar werden. Die Ermittlung der Ionenbeweglichkeit erfolgt in diesem Fall mit festem Ortsbezug aber variablen Zeitpunkten. Die Wechselwirkung zwischen Protein und Farbstoff würde sich in einem solchen Verfahren spektroskopisch beobachten lassen und damit vermutlich höhere Genauigkeiten erlauben.

5.5.2 Aufbau der Gelelektrophorese

Im vorliegenden Versuch wird die Auftrennung eines Proteingemisches aus einer Pflanze (Lupine) vorgenommen. Zur Verwendung kommt eine Standard-Gelelektrophorese unter Verwendung eines Polyacrylamid-Gels. Es handelt sich dabei um einen handelsüblichen Geltyp. Im Anlieferungszustand befindet sich dieser zwischen zwei Kunststoffplatten mit den Abmessungen 110 mm × 100 mm. Die nutzbare Lauflänge beträgt etwa 80 mm. Durch Ziehen eines Kamms entstehen 12 Taschen, in die jeweils ein Präparat oder eine Referenzprobe pipettiert wird. Die Unterseite der Tasche repräsentiert die Lauflänge null. Eine einzelne Platte wird in eine Elektrophoresezelle in stehender Bauweise eingebaut. Nach Verkabelung wird eine Feldspannung von z. B. 90 V eingeschaltet, was zur Feldstärke 900 V/m führt. Abb. 5.26 zeigt die Zelle mit eingebauter Platte, Abb. 5.27 zeigt Details.

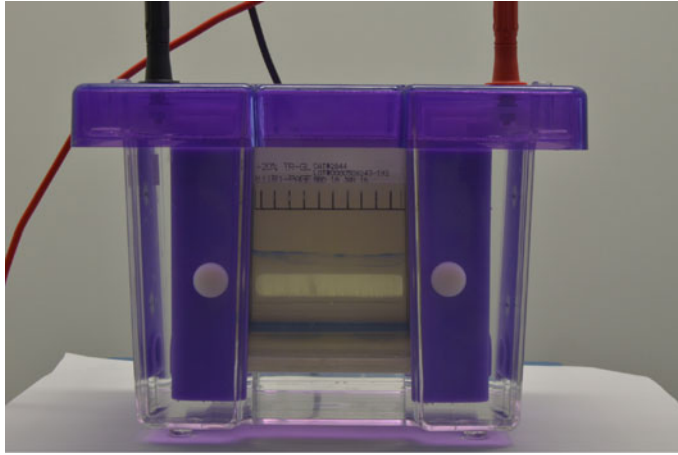


Abb. 5.26 Handelsübliche einfache Elektrophoresezelle für stehende Gelplatten

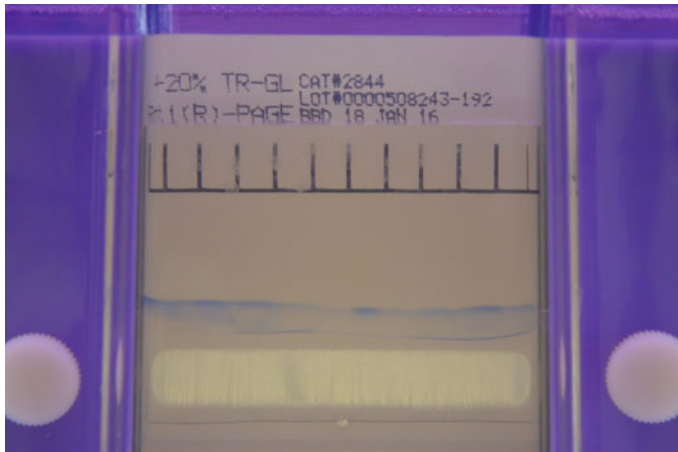


Abb. 5.27 Ausschnitt der Versuchsanordnung nach ca. 50 min. Die Wanderung von Bromphenolblau-Natrium ist zu beobachten, die Wanderung der Proteine nicht

Die Herstellung des Präparates umfasst folgende Schritte:

- Herstellung Probenpuffer: Glycerin 1 mL; wässrige SDS-Lösung 10 %ig, 2 mL; wässrige Lösung Bromphenolblau-Natrium 0,1 %ig 0,5 mL, 4,8 mL Wasser.
- Herstellung Reduzierpuffer aus 475 μL Probenpuffer und 25 μL Mercaptoethanol.
- Herstellung Laufpuffer: Inhalt in 1000 mL: Tris-Base 33,3 g ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$); Aminosäure Glycin 144 g; Natriumdodecylsulfat SDS 10 g; Rest: Wasser.

- Probenvorbereitung: 25 μL Mercaptoethanol und 475 μL Probenpuffer und 2 mg Protein werden vermischt
- Einspannen der Platte, Ziehen des Kamms.
- Auffüllen aller Taschen mit dem Laufpuffer.
- Aufgeben der Probe in eine Tasche.
- Aufgeben der Referenzprobe in eine Tasche.
- Einschalten der Elektrophoresespannung. $U = 94 \text{ V}$, Dauer 100 min.
- Ausschalten der Spannung.
- Entnahme des Gels.
- Fixierung des Gels: Fixierlösung: 40 % Ethanol, 10 % Essigsäure
- Einfärben mit Coomassie-Färbung nach Herstellerangaben. Färbelösung direkt vor der Verwendung mischen aus 50 mL Lösung-1 und 50 mL Lösung-2. Lösung-1: 0,2 % Brilliant Blau G250 in 90 % Ethanol. Lösung-2: 20 % Essigsäure.
- Entfärbung mit wässriger Lösung 20 % Ethanol und 10 % Essigsäure
- Waschen mit einer Waschlösung. 25 mL Methanol; 75 ml Wasser;
- Stabilisieren des Gels. Stabilisierlösung: 20 g Ammoniumsulfat auf 100 mL wässriger Lösung.

Die Auswertung erfolgt durch Herstellung eines Bildes entsprechend Abb. 5.28 mittels eines Scanners.

5.5.3 Versuchsauswertung Gelelektrophorese

Die Versuchsauswertung besteht in der Lokalisierung der einzelnen Banden und der Ermittlung der mittleren Molmassen unter Verwendung der Banden des Referenzmaterials.

5.6 Salzschnmelze

5.6.1 Theorie der Salzschnmelze

Salzschnmelzen werden in der Technik z. B. als Wärmeübertragerfluid in solarthermischen Kraftwerken eingesetzt. Ein Vorteil dieser Substanzen ist darin zu sehen, dass Salzschnmelzen bei Wärmezufuhr nicht verdampfen. Es tritt in derartigen Anlagen kein Aufbau hoher Drücke auf, die Anlagen können daher meist unbemannt betrieben werden. Salze lassen sich im geschmolzenen Zustand pumpen und durch Wärmeübertrager leiten. Gegenüber Wärmeübertragerfluiden auf Mineralölbasis besitzen sie eine höhere zulässige Betriebstemperatur. Dies bietet thermodynamische Vorteile in nachgeschalteten Verfahren, wie z. B. höhere Wirkungsgrade bei Dampfprozessen. Ein gravierender Nachteil ist jedoch die Eigenschaft, dass die Schnmelze bei Unterschreiten der Schnmelztemperatur fest wird.

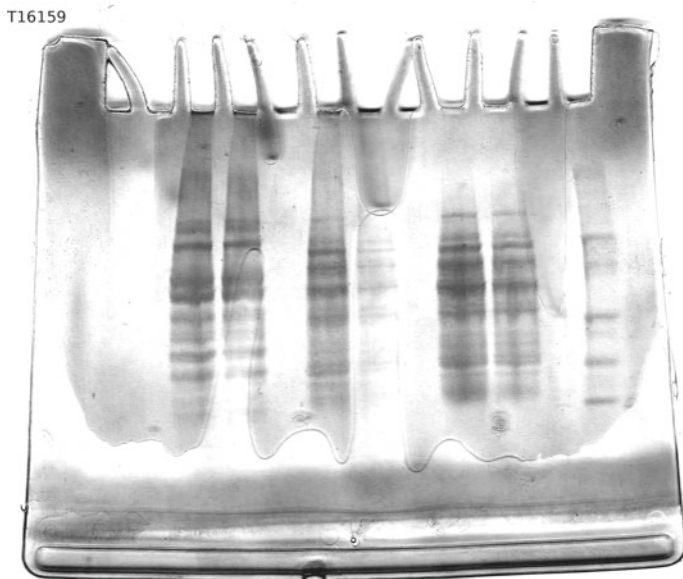
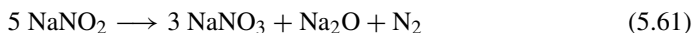


Abb. 5.28 Elektropherogramm SDS-Page. Aufnahme mittels Scanners. Die „Fransen“ am oberen sind die Zwischenräume der Probestaschen. Die Verzerrung des Gels basiert auf unterschiedlicher Quellung. In der am rechten Bildrand dargestellten Spur wurde der Proteinmarker Roti-Standard eingesetzt.

Die Schmelztemperatur hängt von der Art des verwendeten Salzes ab sowie von etwaigen Verunreinigungen. Technisch kommen Reinstoffe nur in Ausnahmen zum Einsatz. Gebräuchlicher ist die Verwendung binärer Salzgemische z.B. aus den Komponenten NaNO_3 und KNO_3 . Bekannt ist auch die Verwendung ternärer Salzgemische. So berichtet Perry (vgl. [Per84, S. 9–76]) von einem ternären Gemisch mit einer Zusammensetzung von 40 % NaNO_2 , 7 % NaNO_3 und 53 % KNO_3 , das über eine Schmelztemperatur von 146 °C und einer maximalen Betriebstemperatur von 430 °C verfügt. Janz gibt eine ähnliche Zusammensetzung (44 %-7 %-49 %) und den Schmelzpunkt 142 °C an (vgl. [Jan67, S. 36]). Die Schmelztemperatur verändert sich im Gebrauch durch Alterungsprozesse. Bekannt ist der sog. Nitritabbau gemäß



Eine Senkung des Nitritgehaltes führt zu einer Anhebung des Schmelzpunktes. Durch Zugabe von Nitrit kann dem Alterungsprozess entgegengewirkt werden.

Das Verhalten des binären Gemisches der Komponenten NaNO_3 und KNO_3 wird durch das Phasendiagramm (vgl. Abb. 5.29) beschrieben, das die Abhängigkeit der Schmelztemperatur ϑ_S von der Zusammensetzung darstellt. Als Maß für die Zusammensetzung dient der Stoffmengenanteil der Komponente NaNO_3 . Reines KNO_3 schmilzt bei einer Temperatur

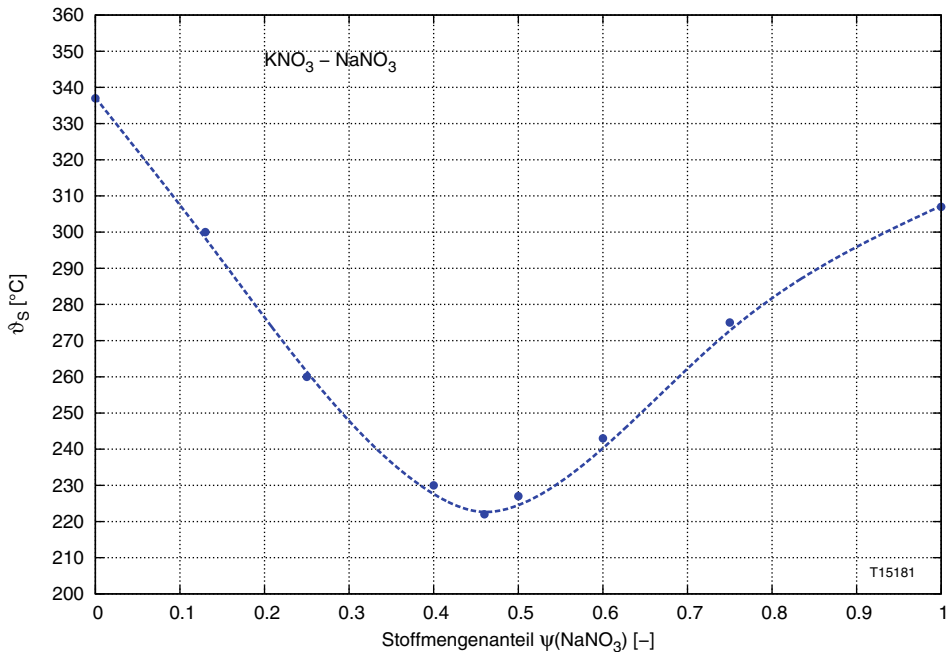


Abb. 5.29 Phasendiagramm des binären Gemisches aus Kaliumnitrat und Natriumnitrat. (Daten: [Jan79])

von 337 °C. Der Zusatz fremder Stoffe trägt zur Schmelzpunktserniedrigung bei. Bei einem Stoffmengenanteil von $\psi = 0,46$ für die Komponente NaNO_3 , diese Zusammensetzung wird als eutektische Zusammensetzung bezeichnet, erreicht das Gemisch eine minimale Schmelztemperatur von 222 °C. Reines NaNO_3 weist einen Schmelzpunkt von 307 °C auf. Auch hier bedingt ein Zusatz eines Fremdstoffes KNO_3 eine Schmelzpunktserniedrigung.

Der Schmelzpunkt kann durch eine sog. thermische Analyse gefunden werden. Hierzu wird das zu untersuchende Salzgemisch in einen Tiegel gegeben, der durch externe Beheizung auf eine Anfangstemperatur ϑ_0 gebracht wird. Mit Abschalten der externen Beheizung zum Zeitpunkt $t = t_0$ folgt ein Abkühlungsprozess, der durch ein Thermometer überwacht wird. Für den Reinstoff NaNO_3 ist ein solcher Abkühlungsprozess in Abb. 5.30 dargestellt (vgl. [Lan56, S. 179]).

Die Abkühlung erfolgt durch Naturkonvektion gegen Umgebungstemperatur ϑ_U . Im ersten Abschnitt erfolgt die Abkühlung zunächst schnell, dann mit stetig verringerter Abkühlgeschwindigkeit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die wirksame Temperaturdifferenz im Laufe des Vorgangs etwas geringer wird. Theoretisch stellt sich bei Erreichen der Schmelztemperatur zum Zeitpunkt t_1 eine Zeitspanne τ ein, in der sich die Temperatur nicht ändert. Die Dauer der Zeitspanne beträgt unter Vernachlässigung der Masse des Tiegels

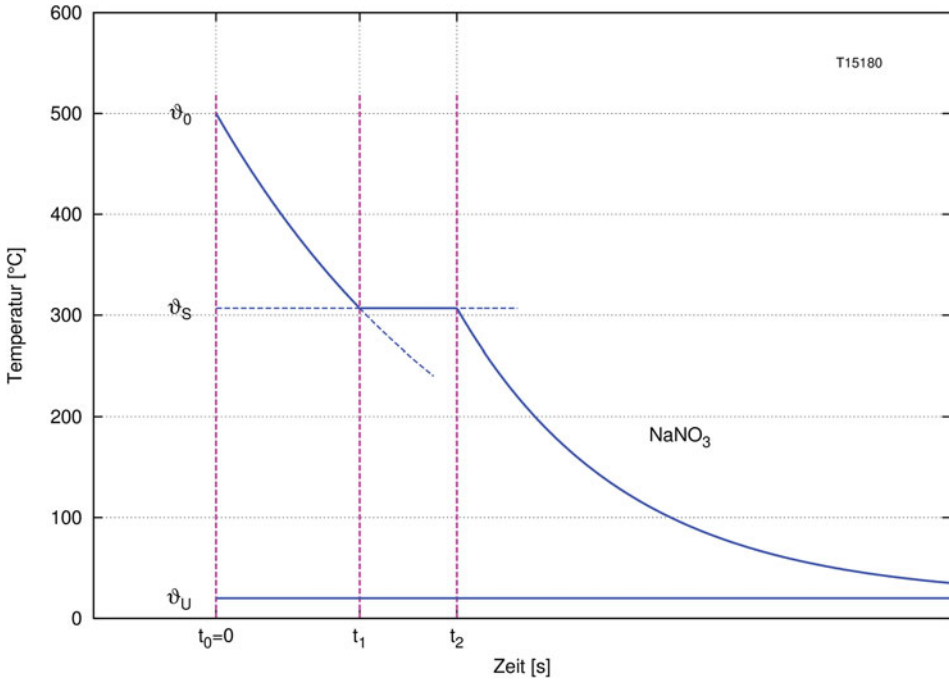


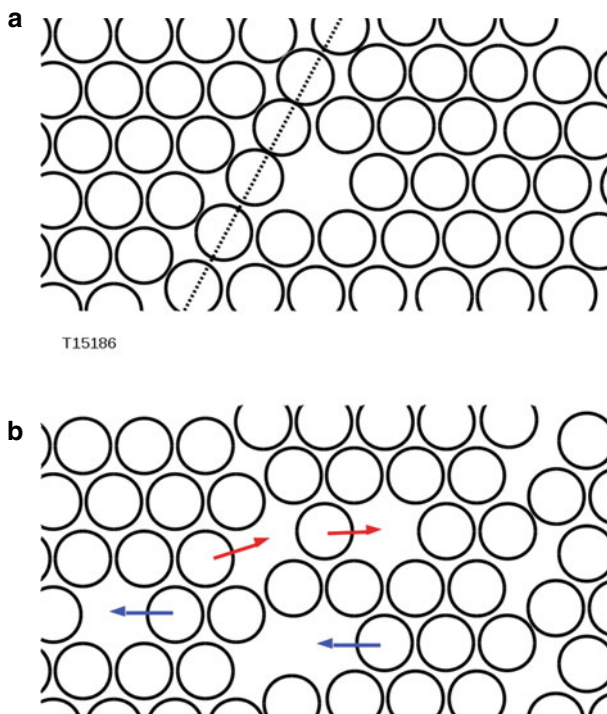
Abb. 5.30 Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Abkühlung einer Probe NaNO_3

$$\tau = t_2 - t_1 = \frac{m \Delta h_E}{\alpha A (\vartheta_S - \vartheta_U)} \quad (5.62)$$

Darin bedeutet m [kg] die Masse der Schmelze, Δh_E [kJ/kg] die Schmelzenthalpie, α [W/m²K] den Wärmeübergangskoeffizienten, A [m²] die Wärmeübertragungsfläche und $\vartheta_S - \vartheta_U$ [K] die wirksame Temperaturdifferenz. Nach dem vollständigen Erstarren der Schmelze setzt ein weiterer Abkühlvorgang ein, dessen Verlauf sich vom Verlauf im ersten Abschnitt numerisch unterscheidet, da die spezifische Wärmekapazität von flüssiger Schmelze und festem Salz verschieden sind. Die Temperatur des Systems nähert sich asymptotisch der Umgebungstemperatur.

Der Vorgang kann zusätzlich durch die experimentelle Messung der elektrischen Leitfähigkeit überwacht werden. Der Leitungsmechanismus in flüssigen Salzschnmelzen unterscheidet sich von dem in wässrigen Elektrolyten. Im festen Salz, also bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur sind die Ionen des Salzes in einem Kristallgitter gebunden. Einzelne Ionen können sich im elektrischen Feld nicht bewegen. Die Ionen befinden sich an festen Gitterplätzen. Der Kristall ist dicht gepackt. Durch Zufuhr von thermischer Energie bricht das Gitter auf. Das Material erfährt eine Volumenzunahme. Nach einem Modell

Abb. 5.31 **a** Aufbau eines Kristalls mit Fehlern im Gitteraufbau. Die gestrichelte Linie entspricht einer sog. Versetzungslinie. **b** Aufbau einer Flüssigkeit. Sichtbar sind Fehlstellen und eine verringerte Fernordnung



von Eyring¹² (vgl. [Moo86, S. 1128]) ist diese Volumenzunahme auf die Ausbildung leerer Stellen zurückzuführen. Ionen können unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes sich aus ihrer Nahordnung lösen und in eine der Leerstellen einwandern. Ion und Leerstelle vollziehen dabei einen Platzwechsel. Die Vorstellung geht so weit, dass die Wanderung von Leerstellen mit den Bewegungen einzelner Moleküle eines Gases verglichen wird. Die Fernordnung geht mit dem Schmelzen des Materials und auch bei weiterer Erwärmung verloren. Die Vorstellung von Eyring ist in Abb. 5.31 visualisiert.

Die Bildung von Leerstellen im Material während eines Schmelzvorgangs lässt sich anhand des spezifischen Volumens von NaNO_3 überprüfen. Janz et al. (vgl. [Jan79, S. 142]) geben Daten für das spezifische Volumen der Schmelze an in der Form

$$v(\vartheta) = (2,3339 - 7,665 \cdot 10^{-4} \cdot (\vartheta - 273,15))^{-1} \text{ cm}^3/\text{g} \quad (5.63)$$

Die Volumenzunahme während des Schmelzens wird angegeben mit (vgl. [Jan79, S. 147])

$$\frac{v_{\text{liq.}} - v_{\text{sol}}}{v_{\text{sol}}} = 0,107 \quad (5.64)$$

¹²Henry Eyring, amerikanischer Chemiker, 1901–1981.

Die Volumenzunahme während der Erwärmung ist in Tab. 5.4 zusammengestellt. Das Schmelzen des Kristalls führt zu einer Vergrößerung des Volumens von ca. 10 %, die Erwärmung der Schmelze um 100 °C eine zusätzliche Vergrößerung um ca. 5 %. Die Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit ist in Abb. 5.32 dargestellt.

Die Leitfähigkeit einer NaNO_3 -Schmelze ist etwa doppelt so groß wie die einer KNO_3 -Schmelze. Dieser Effekt basiert auf der geringeren Größe der Na^+ -Ionen und der dadurch gegebenen größeren Ionenbeweglichkeit. Die Leitfähigkeit der zugehörigen Feststoffe liegt einige Zehnerpotenzen niedriger, die Ionen im Kristall sind praktisch unbeweglich. Die elektrochemische Überwachung eines Erstarrungsvorgangs kann durch den Zusammenbruch der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt werden.

Tab. 5.4 Spezifisches Volumen von NaNO_3

Zustand	ϑ [°C]	v [cm ³ /g]	$v/v_{\text{sol.}}$ [–]
sol.	307	0,47813	1,000
liq.	307	0,52928	1,107
liq.	407	0,55166	1,154

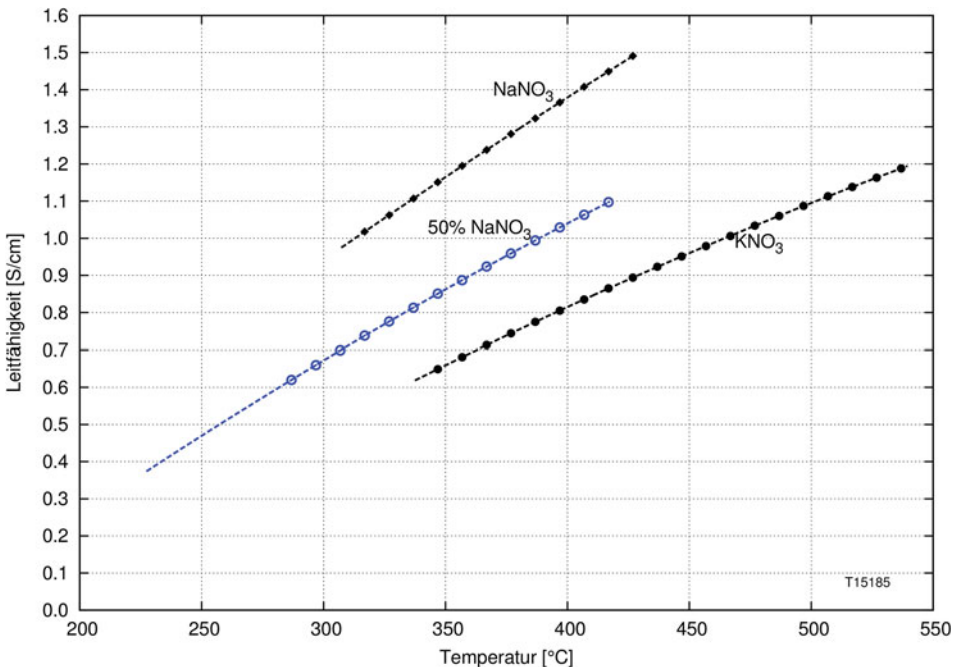


Abb. 5.32 Leitfähigkeit der Schmelzen von NaNO_3 , KNO_3 und einer Mischung mit einem Stoffmengenanteil von $\psi = 0,50$. Die extrapolierten Linien enden im angegebenen Schmelzpunkt

5.6.2 Versuchsaufbau Salzschnmelze

Aufbau

Der Versuchsaufbau besteht aus einem einfachen Tiegel aus Stahl, der mit einem Bunsenbrenner beheizt wird. Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit werden zwei Elektroden benötigt. Aus Gründen guter Praktikabilität wurde ein Aufbau gewählt, bei dem der gesamte Tiegel eine der Elektroden bildet. Die andere Elektrode wird durch einen konzentrisch eingebrachten Stahlstab realisiert, der mit einer Markierung zur Feststellung der Eintauchtiefe versehen ist. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 5.33 dargestellt.

Der Tiegel ist mit Haltestiften versehen, an denen die Zuleitungen für die Widerstandsmessungen angebracht werden. Zusätzlich wird ein Thermometer (Thermoelement) in die Schmelze eingetaucht.

Der Widerstand der Anordnung kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{1}{2\pi z} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (5.65)$$

Darin bedeutet z die Höhe des Messzylinders bzw. die Eintauchtiefe, r_1 -Außenradius des Messzylinders, r_2 -Innenradius des Tiegels. Bei dieser Abschätzung werden Anteile der Ionenleitung in Richtung des Bodens des Tiegels vernachlässigt, die Abschätzung stellt damit eine Untergrenze des Widerstands dar.

Abb. 5.33 Tiegel zur Ermittlung der Leitfähigkeit von Salzschnmelzen

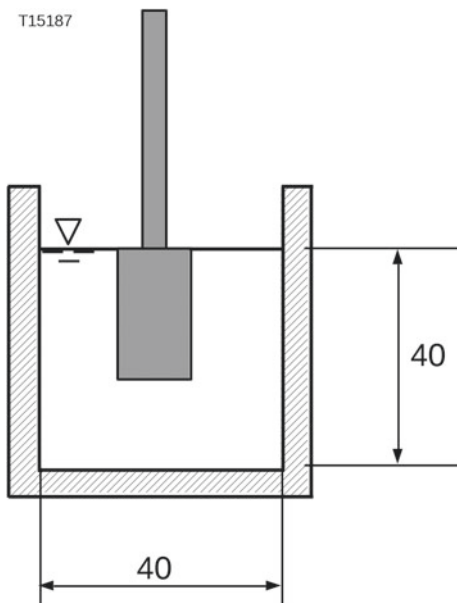
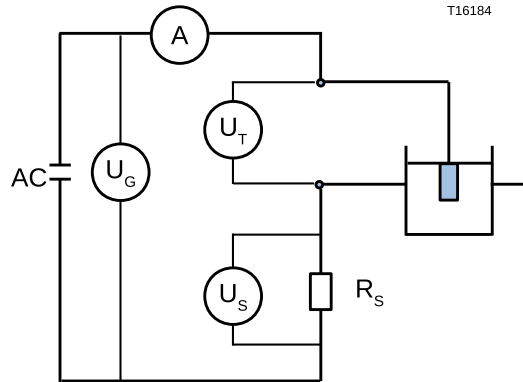


Abb. 5.34 Schaltung zur Ermittlung der Leitfähigkeit von Salzschnmelzen



Zur experimentellen Überwachung des Erstarrungsvorgangs einer Salzschnmelze dient die in Abb. 5.34 dargestellte Schaltung.

Tiegel und Shunt bilden einen Spannungsteiler. Der Zusammenhang zwischen Gesamtspannung und Strom ist durch

$$U_0 = (R_S + R_T) \cdot I \quad (5.66)$$

Im Fall der Schnmelze besteht eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit. Wird der Widerstand des Tiegels im Grenzfall mit null angenommen, so fließt ein Strom der Größe $I = U_0/R_S$. Der Shunt begrenzt damit den Strom durch die Gesamtanordnung. Mit zunehmender Erstarrung der Schnmelze sinkt die Leitfähigkeit des Materials. Der Widerstand steigt an. Bei theoretisch unendlichem Widerstand konvergiert der Strom I gegen den Wert null. Der Erstarrungsvorgang kann durch die Beobachtung des Stroms durch die Anordnung überwacht werden.

Materialien

Chemikalien: KNO_3 , NaNO_3 , technische Qualität. Wegen der Bildung nitroser Gase ist im Abzug zu arbeiten. Spannungsquelle 20 V 1 A AC. Voltmeter, Shunt, Bunsenbrenner, Thermometer (Thermoelement) mit Betriebstemperatur 600 °C. Tiegel, Elektroden (Stahl), Kabel.

5.6.3 Versuchsauswertung Salzschnmelze

Salz wird in einen Tiegel eingefüllt und mittels eines Bunsenbrenners zum Schnmelzen gebracht. In die Schnmelze wird eine zylindrische Elektrode eingetaucht, die über eine Markierung zur Einstellung einer konstanten Eintauchtiefe verfügt. Die Versorgungsspannung beträgt 5 V, der Widerstand des Shunts 47,08 Ohm. Zur Überwachung der Temperatur wird ein Thermoelement-Thermometer in die Schnmelze getaucht. Die Position dieser Temperaturmessung befindet sich im Spalt zwischen Tiegellinnenwand und Zylinderelektrode. Zur

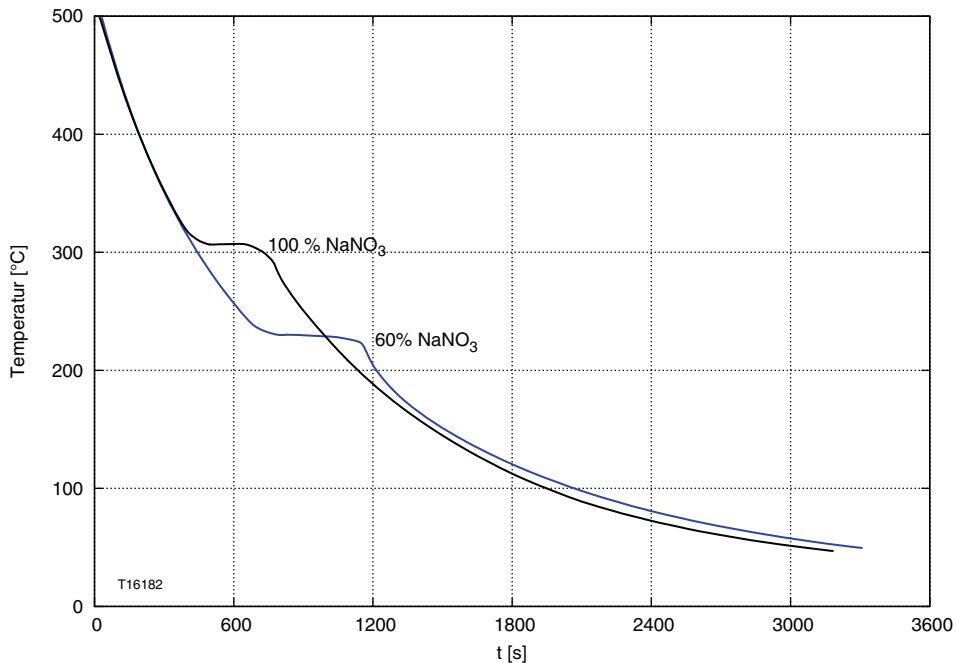


Abb. 5.35 Gemessener Temperaturverlauf des Abkühlvorgangs zweier binärer NaNO_3 - KNO_3 -Mischungen. Deutlich erkennbar sind die jeweiligen Haltepunkte der Phasenumwandlung

Vermeidung einer Elektrolyse wird mit einer Wechselspannung der Frequenz 1 kHz gearbeitet.

Abb. 5.35 zeigt den Temperatur-Zeit-Verlauf des Erstarrungsvorgangs für reines NaNO_3 -Salz sowie für eine Mischung mit den Stoffmengenanteilen 60 % NaNO_3 und 40 % KNO_3 . Beide Stoffe zeigen zunächst einen gleichen Temperaturverlauf, der einem gewöhnlichen Ausgleichsvorgang entspricht. Mit Erreichen der Erstarrungstemperatur knapp über 300°C tritt im Falle der NaNO_3 ein Haltepunkt auf. Erste Kristalle scheiden sich auf der Innenseite des Tiegels ab. Nach etwa 300s tritt eine weitere Senkung der Temperatur auf. Der Erstarrungsvorgang ist zu diesem Zeitpunkt bereits abgeschlossen. Im Fall des Salzgemisches tritt der Haltepunkt bei ca. 230°C auf. Offenbar tritt durch den Zusatz an KNO_3 eine Schmelzpunktniedrigung auf.

Der Zeitverlauf des Stroms bei konstanter Versorgungsspannung (Abb. 5.36) weist zunächst einen konstanten Strom in Höhe von ca. 120 mA auf. Zum Zeitpunkt des Auftretens des Haltepunktes bricht der Strom durch den Tigel ein, was auf einen starken Anstieg des Tigelwiderstands zurückzuführen ist. Zum Ende der Erstarrung hat der Strom bereits kleinste Werte eingenommen. Die Abscheidung einer Schicht von Salzkristallen auf der Innenseite des Tiegels wirkt als elektrischer Isolator.

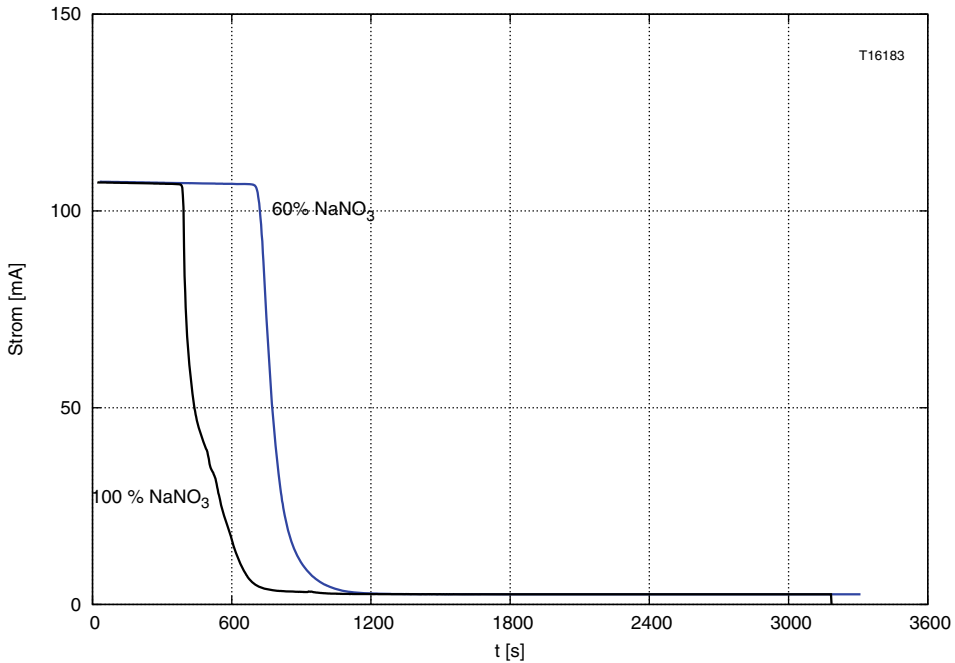


Abb. 5.36 Verlauf $I(t)$ während des Abkühlvorgangs

5.7 Ionenaustauscher

5.7.1 Theorie der Ionenaustauscher

Ionenaustauscher sind Materialien, an deren Oberfläche lokale Zentren angeordnet sind, die im Sinne einer Gleichgewichtsreaktion Ionen reversibel binden können. Diese lokalen Zentren werden als aktive Zentren bezeichnet. Während eines Ionenaustauschvorgangs werden einzelne Ionen, die sich im Elektrolyten oberhalb der Oberflächen befinden, gegen andere Ionen ausgetauscht, die bereits an den aktiven Zentren gebunden sind. Je nach der Art und der Zusammensetzung der im Elektrolyten gelösten Ionen und je nach Art der bereits gebundenen Ionen kann es zu einem Austauschvorgang kommen (vgl. [Dia84, S. 234]).

Zahlreiche Stoffe sind bekannt, die ein solches Verhalten zeigen. Im technischen Einsatz befinden sich hauptsächlich Derivate des Polystyrols. An einzelnen Styrolgruppen wurden vor der Polymerisation funktionale Gruppen angeschlossen, die den Ionenaustausch ermöglichen. Weitere Eigenschaften des Materials werden durch die Kettenlängen und den Vernetzungsgrad des Polystyrols bestimmt. Die aktiven Gruppen des Ionenaustauschermaterials haben einen sauren Charakter, in diesem Fall lassen sich Kationen binden, im anderen Fall

besitzen diese funktionalen Gruppen einen basischen Charakter, was sie für die Anlagerung von Anionen eignen lässt.

Abb. 5.37 zeigt den Aufbau eines Kationenaustauschharzes auf Basis von Carboxylgruppen. Die Carboxylgruppe kann durch Dissoziation in wässrigem Medium H_+ -Ionen freisetzen und stattdessen Kationen anlagern. Verschiedene lineare Polymerisationsketten sind durch aromatische Ringe mit einander vernetzt. Durch den Vernetzungsgrad können insbesondere die mechanischen Eigenschaften des Harzes verändert werden, aber auch Eigenschaften wie z. B. die Quellfähigkeit. Ähnlich zu Carbonsäuren, die zu den schwachen Säuren zählen, handelt es sich um ein schwaches Kationenaustauschharz.

Abb. 5.38 zeigt den Aufbau eines ebenfalls vernetzten Polystyrolharzes. Die an den aromatischen Ringen addierten Funktionsreste „R“ können typweise variieren. Technisch im Einsatz sind sog. Sulfonsäure-Harze. In diesem Fall besteht die Funktionsgruppe aus einer $-SO_3H$ -Gruppe, die ebenfalls Kationen anlagern kann. Als Funktionsgruppe können ferner tertiäre Aminogruppen eingesetzt werden. Für den Fall $-CH_2 - NH(CH_3)_2^+$ oder $-N(CH_3)_3^+$ entstehen Anionenaustauschharze.

Die Anwendungen dieser Ionenaustauscher sind sehr vielfältig. Zu nennen sind die

- Vollentsalzung von Wasser, beispielsweise für Anwendungen im Labor oder zur Herstellung von Kesselspeisewasser in Kraftwerken. In diesem Fall werden möglichst alle Kationen des Rohwassers durch H_+ -Ionen ausgetauscht. Alle Anionen des Rohwassers werden in einem anderen Ionenaustauscher durch OH_- -Ionen ausgetauscht. Unter Berücksichtigung des Ionenprodukts des Wassers rekombinieren diese unter Bildung neutralen Wassers.
- Enthärtung von Wasser. In diesem Fall werden alle im Rohwasser enthaltenen zwei- und höherwertigen Kationen des Rohwassers durch Na_+ -Ionen ausgetauscht. Andere

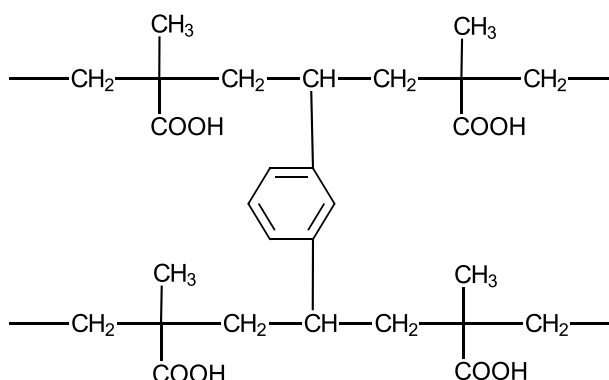
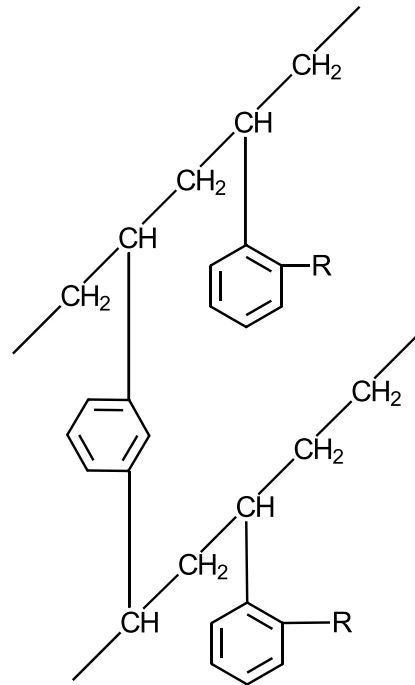


Abb. 5.37 Kationenaustauschharz auf Carboxylsäurebasis [Ard73]

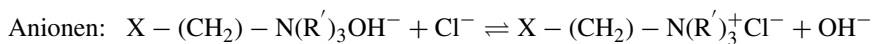
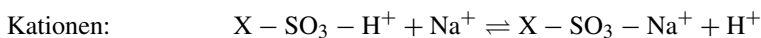
Abb. 5.38 Austauschharz
 [Ard73]. Die Funktionalgruppe
 R entscheidet über den
 Verwendungszweck



einwertige Alkali-Ionen bleiben zumeist unverändert in Lösung. Zweiwertige Anionen werden durch einwertige Chlorid-Ionen ausgetauscht. Hierdurch wird erreicht, dass speziell alle Ca^{2+} -Ionen, deren Salze nach einer Temperaturerhöhung meist als unlösliche Salze Krusten und Beläge auf Wärmeübertragflächen (Kesselstein) bilden, durch gut lösliche Salze ausgetauscht sind. Anwendungen finden sich in Brauchwasseranlagen oder auch Haushaltsgeräten wie z. B. Spülmaschinen.

- Aufkonzentrierung einzelner Ionen. Es ist möglich, einzelne Ionen aus verdünnten Lösungen am Ionenaustauscher zu binden und anschließend in konzentrierter Form wieder freizusetzen. Dies findet Anwendung im Umgang mit radioaktiv kontaminierten Abwässern oder im Zusammenhang mit der Rückhaltung bzw. Rückgewinnung von Schwermetallen. Eine ebenfalls wichtige Anwendung ist im Labor im Bereich der anorganischen präparativen Analytik.

Der Austauschprozess folgt dem nachfolgenden Reaktionsschema:

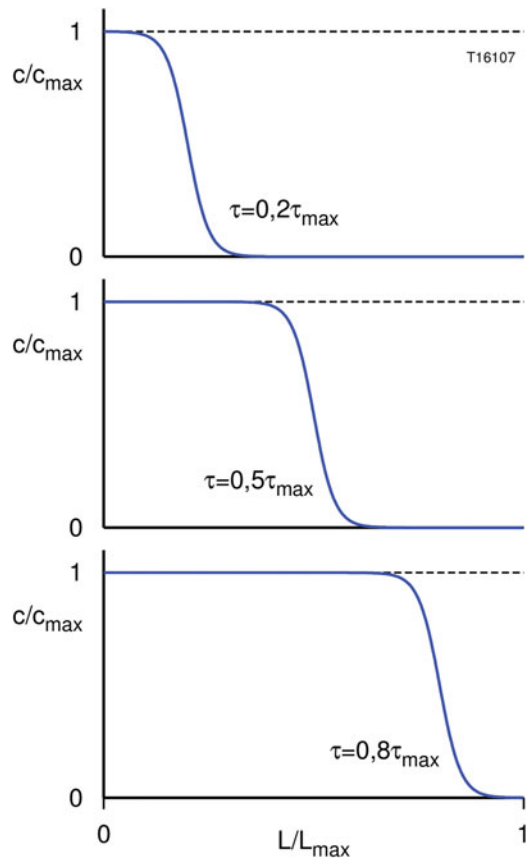


X bezeichnet das Polymergrundgerüst, R' die Substituenten der Aminogruppen, z. B. Alkylgruppen.

Die verfahrenstechnische Funktion sei an einem Kationenaustauscher erläutert, wie er in einem Labor zum Einsatz kommen kann. Die Polymerisate erscheinen makroskopisch als kleine Kügelchen aus weichem Kunststoff, was zur Bezeichnung als Ionenaustauscher-Harze führte. Diese Kügelchen werden zunächst in Wasser gegeben, woraufhin sie aufquellen. Wasser wird unter Volumenzunahme eingelagert. In mehreren Zyklen wird das Material mit Säure versetzt, anschließend dekantiert und mit einer Salzlösung vermengt. Nach einigen Zyklen wird das Harz in eine vertikale Glassäule mit Fritte und Hahn gefüllt. Zum Abschluss der Vorbereitung wird Säure und anschließend Wasser durch den Ionenaustauscher gegeben.

Abb. 5.39 zeigt die örtliche Konzentrationsverteilung im Inneren der Ionenaustauschersäule. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird eine Salzlösung mit einem konstanten Volumenstrom von oben auf die Säule gegeben. Kationen lagern sich innerhalb der obersten Schichten an, woraufhin dieser Raumbereich sofort hinsichtlich der Aufnahmekapazität für Kationen

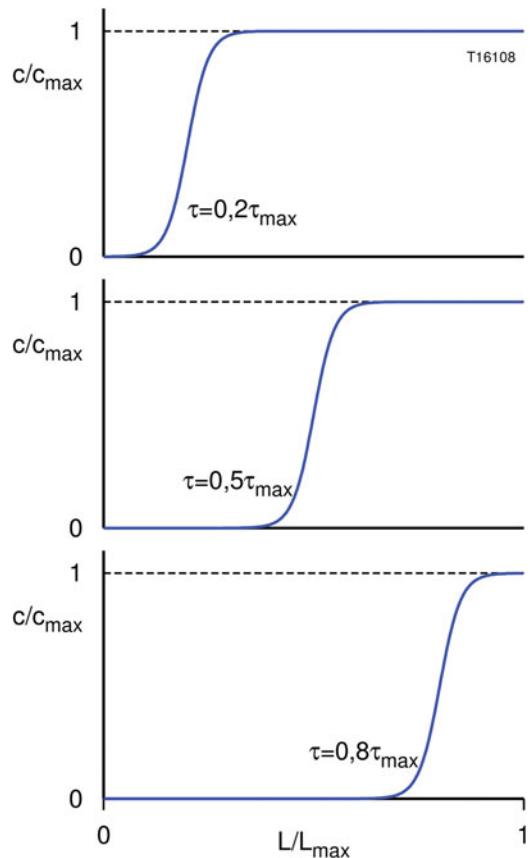
Abb. 5.39 Beladungsvorgang eines Ionenaustauschers



erschöpft. Nachströmende Kationen werden in tiefer liegenden Schichten eingespeichert. Nach einer Maximaldauer τ ist die gesamte Säule erschöpft, Kationen treten aus der untersten Schicht aus. Dieser zeitliche Moment wird als Ionen-Durchbruch bezeichnet. Für jede positive Ladung eines absorbierten Kations wird ein H^+ -Ion freigesetzt. Am Austritt des Kationenaustauschers lassen sich diese Kationen mit einer gewissen Zeitverzögerung z. B. durch eine pH-Messung oder eine Leitfähigkeitsmessung nachweisen.

Die Regeneration eines beladenen Kationenaustauschers wird durch die Einleitung einer starken Säure bewirkt. Säure wird von oben auf die Säule gegeben, H^+ -Ionen werden zunächst in den oberen Raumbereichen eingespeichert und Kationen ausgespeichert. Die Grenze zwischen regeneriertem Ionenaustauscher und noch beladenem Material wandert während des Vorgangs durch die Säule und tritt nach einer Verzögerungszeit $\tau_{\max}$ am unteren Ende der Säule aus. Nach dieser Zeit treten theoretisch keine weiteren Kationen aus, stattdessen erreichen überschüssige H^+ -Ionen das Säulenende. Der Vorgang ist in Abb. 5.40 dargestellt.

Abb. 5.40 Entladungsvorgang eines Ionenaustauschers



Ein Merkmal von Ionenaustauscherharzen ist das Aufnahmevermögen des Harzes für Ionen. Diese Größe wird als Kapazität des Harzes bezeichnet. Diese liegt in der Größenordnung von bis zu 5 mmol/g (vgl. [Ack74, S. 269]). Die Kapazität hängt im Fall von Sulfonharzen von verschiedenen Faktoren ab (vgl. [Ard73, S. 67]):

- Ionensorte: Die Affinität des Harzes steigt in der Reihenfolge $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$
- Konzentration der Regenerationssäure. Je höher die Konzentration der Säure ist, desto höher die resultierende Kapazität des Ionenaustauschers. Die Selektivität für verschiedene Ionensorten sinkt mit steigender Säurekonzentration.
- Mit steigender Regenerationsdauer steigt die Aufnahmekapazität, mit steigender Beladungsgeschwindigkeit sinkt die Aufnahmekapazität. Beide Effekte sind auf kinetische Vorgänge zurückzuführen.
- Ionendurchmesser: Große Ionen benötigen mehr Zeit, in das Harz zu diffundieren. Harze mit hoher Vernetzung weisen eine geringe Quellung auf. Große Ionen werden in diesem Fall schlecht aufgenommen. Bei der Abschätzung der Größe von Ionen ist eine vorhandene Hydratationshülle zu berücksichtigen.
- Wertigkeit: Mit steigender Oxidationsstufe der Kationen werden diese vom Harz aufgenommen [Ack74, S. 272]. Die Affinität der Harze steigt in der Reihenfolge $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$

5.7.2 Versuchsaufbau Ionenaustauscher

Die Ionenaustauschersäule besteht aus einem einfachen Glasrohr mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Füllhöhe von ca. 100 mm. Als Harz kommt ein Polystyrolharz zum Einsatz mit Sulfonsäuregruppen SO_3^- als funktionale Gruppe (vgl. Abb. 5.38). Zu Beginn des Versuchs wird das Harz mit Säure regeneriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Versuch wird in folgender Reihenfolge durchgeführt:

- a) Eluent-1: wässrige Lsg. von Fe-III-Chlorid. $V = 100 \text{ ml}$, $c = 10 \text{ mmol/L}$. Das Eluat wird aufgefangen (Eluat A)
- b) Eluent-2: 200 ml dest. Wasser. Das Eluat wird aufgefangen (Eluat B)
- c) Eluent-3: 20 ml Salzsäure 0,1 mol/L. Das Eluat wird aufgefangen (Eluat C)
- d) Eluent-4: 200 ml dest. Wasser. Das Eluat wird aufgefangen (Eluat D)

Alle vier Eluate werden auf Fe_3^+ -Ionen untersucht. Als einfache Eisennachweismethoden dienen:

- Nachweis mit einer wässrigen Lösung von Kaliumhexacyanidoferrat-II (gelbes Blutlaugensalz, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). In Anwesenheit von Fe^{3+} -Ionen bildet sich ein tiefblauer unlöslicher Niederschlag von Berlinerblau (vgl. [Jan95, S. 359]).

- Nachweis mit einer wässrigen Lösung von Kalium-thiocyanat KSCN. In Anwesenheit von Fe^{3+} -Ionen bildet sich ein tiefroter Eisenkomplex (Eisentrithiocyanattriacquokomplex, $[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (vgl. [Jan95, S. 422])).
- Der Thiocyanat-Test eignet sich auch für eine photometrische Bestimmung (vgl. Abb. 7.9, S. 337).

In einem anschließenden Experiment wird der Nachweis versucht, dass die Verwendung der Salzsäure als Eluent die gesamten Fe^{3+} -Ionen in das Eluat überführt. Hierzu wird das Eluat C in einen Messkolben ($V = 100\text{ ml}$) überführt und mit Wasser aufgefüllt. Eine Teilprobe wird photometrisch untersucht, eine weitere Teilprobe unter Verwendung eines Atomabsorptionsspektrometers (AAS).

Bei der Atomabsorptionsspektroskopie handelt es sich um eine Methode, bei der eine Probe (wässrige Lösung) in einer heißen Flamme verdampft. Die Flamme wird mit Licht spezieller Wellenlängen bestrahlt. Dieses spezielle Licht wird von dem Analyten (hier: Fe^{3+} -Ionen) absorbiert. Aus der Lichtschwächung wird auf die Konzentration des Analyten geschlossen. Es gelten prinzipiell die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei der Photometrie.

Aus dem Ergebnis kann die Wiederfindungsrate r bestimmt werden.

$$r := \frac{c \cdot V}{n} \quad (5.67)$$

Darin bedeutet c die Konzentration des Analyten im Eluat C, V das Volumen des verwendeten Messkolbens und n die bei der Herstellung der Eluents-1 verwendete Stoffmenge.

In einem zweiten Versuch wird eine frisch regenerierte und gut mit Wasser gespülte Ionenaustauschersäule kontinuierlich mit einer 0,1 n NaCl-Lösung beaufschlagt. Hierzu wird die Säule über eine Schlauchleitung mit einem Scheidetrichter verbunden. Am unteren Ende der Säule wird eine kontinuierliche Leitfähigkeitsmessung und eine pH-Messung angebracht. Elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Eluats werden zeitlich aufgezeichnet. Der Auffangbehälter wird auf eine Waage gestellt. Die angezeigte Masse wird ebenfalls zeitlich geschrieben. Es ist zu erwarten, dass in einer ersten Phase Wasser eluiert wird. Die Leitfähigkeit wird extrem niedrig sein. Nach einer gewissen Zeit nach Zugabe der NaCl-Lösung wird der Ionenaustauscher H^+ -Ionen eluieren. Wegen der hohen Leitfähigkeit der H^+ -Ionen wird die Leitfähigkeit in dieser Zeitphase maximal sein. Nach Erschöpfung der Aufnahmekapazität, also bei Erreichen des Durchbruchs gelangen Na^+ -Ionen in das Eluat, es resultiert eine mittlere elektrische Leitfähigkeit.

5.7.3 Versuchsauswertung Ionenaustauscher

Durchführung Im vorliegenden Versuch wird ein Kationenaustauscher „Amberlite (IR120)“ untersucht, der zur Gruppe der stark saueren Ionenaustauscher zählt. Der Hersteller Dow Chemicals Company ordnet das Austauscherharz der Gruppe der „Styrene divinylbenzene copolymer“-Gruppe zu mit Sulfonsäuregruppen als funktionelle Gruppe. Das Harz liegt

in Form kleiner sphärischer Partikel vor, die einen Durchmesser im Bereich zwischen 0,6 und 0,8 mm besitzen. Eine Säule mit einem Durchmesser von 16,2 mm Innendurchmesser wird mit dem Harz gefüllt. Die gefüllte Säule wird mit Wasser geflutet, worauf eine mehrere Tage andauernde Quellung erfolgt. Die wirksame Höhe der Säule nach der Quellung beträgt 122,5 mm, das wirksame Volumen etwa 25,2 mL.

Zur Überwachung der Funktion der Säule ist diese am Austritt mit einem Leitfähigkeitssensor ausgestattet.

Zur erstmaligen Vorbereitung der Säule wird ein Volumen von 500 mL einer 3 M HCl-Lösung durch die Säure geleitet. Am Austritt der Säule werden Leitfähigkeiten oberhalb von 50 S/m festgestellt. Nach dem Vorgang wird 100 mL einer 0,3 M-HCl-Lösung auf die Säule gegeben, woraufhin die Leitfähigkeit am Austritt auf etwa 9,2 S/m sinkt (vgl. Zeitpunkt a in Abb. 5.41). Im vorliegenden Fall wird eine sehr kleine Durchflussrate von konstant 0,08 mL/s eingestellt. Der Eluent wird also tropfenweise zugegeben. Zur Ausspülung ungebundener Säureanteile wird anschließend mit 240 mL destilliertem Wasser gespült. Die Leitfähigkeit sinkt auf sehr kleine Werte kleiner 0,01 S/m. Nach diesem Vorgang (vgl. Zeitpunkt b

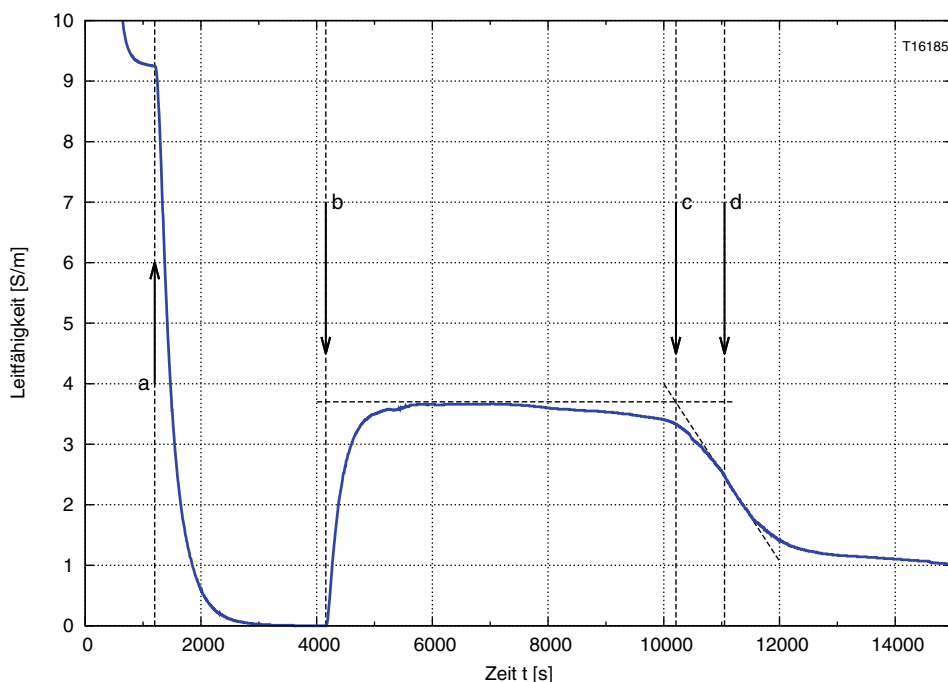


Abb. 5.41 Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit am Austritt der Ionenaustauschersäule. Zeitpunkte: **a** Beginn der Wasserspülung nach Aufgabe konzentrierter Säure. **b** Beaufschlagung mit 0,1 M NaCl-Lösung. **c** Beginn des Ionendurchbruchs. **d** Wendepunkt der Leitfähigkeitskurve. Versuchsende nach 15.000 s

in Abb. 5.41) steht die Säule bereit für einen Ionenaustauschvorgang. Alle funktionellen Sulfonat-Gruppen sind in diesem Zustand mit H^+ -Ionen belegt.

Das vorliegende Experiment dient der Demonstration eines Ionen-Durchbruchs durch die Säule. Hierzu wird die Säule ab dem Zeitpunkt b mit einer 0,1 M NaCl Kochsalzlösung beaufschlagt, ebenfalls mit einem Volumenstrom von 0,08 ml/s. In dieser Betriebsphase werden am oberen Ender der Säule Na^+ -Ionen absorbiert und H^+ -Ionen desorbiert. Nach einer Inkubationszeit gelangt eine 0,1 M HCl-Lösung an den Ausgang der Säule. Die Inkubationszeit hängt vom Verhältnis aus Volumen der Flüssigkeit in der Säule bzw. des Flüssigkeitsüberstandes oberhalb der Säule und Volumenstrom des Eluenten ab. Registriert werden erhöhte Leitfähigkeiten in der Größenordnung von 3,66 S/m. Der räumliche Bereich, in dem Na-Ionen vom Harz absorbiert werden, wandert im Verlauf des Experiments in Richtung Ausgang der Säule. Zu einem Zeitpunkt c beginnt die Leitfähigkeit des Eluats zu sinken. Dieser Zeitpunkt ist schwierig zu detektieren, da zunächst Na^+ -Ionen in Spuren, dann aber mit immer höherer Konzentration in das Eluat gelangen. Zum Zeitpunkt d tritt in der Leitfähigkeits-Zeitkurve ein Wendepunkt auf. Mit Hilfe der Steigung der Wendetangente kann der Zeitpunkt c charakterisiert werden. Es sei allerdings angemerkt, dass theoretisch kein „harter“ Zeitpunkt zu erwarten ist. Nach einiger Zeit sinkt die Leitfähigkeit des Eluats auf etwa 1 S/m ab.

Interpretation Während der Absorption der Na^+ -Ionen wird eine äquimolare Menge an H^+ -Ionen desorbiert. Bei Einsatz einer 0,1 M NaCl-Lösung wird eine 0,1 M HCl-Lösung freigesetzt. Zur Kontrolle wird die Leitfähigkeit einer 0,1 M HCl-Lösung nach Literaturangaben ermittelt (vgl. [HCP15, S. 5–74]). Die molare Leitfähigkeit Λ wird mit $\Lambda = 391,1 \text{ S cm}^2/\text{mol}$ angegeben. Hieraus kann die Leitfähigkeit bestimmt werden über

$$\kappa = \Lambda \cdot c = 391 \frac{\text{S cm}^2}{\text{mol}} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{1}{1000 \text{ cm}^3} = 0,0391 \text{ S/cm} = 3,91 \text{ S/m} \quad (5.68)$$

Im Experiment wird ein Wert von 3,66 S/m erreicht. Im zeitlichen Verlauf nach erfolgtem Durchbruch sollten keine Na^+ -Ionen ausgetauscht werden können. Der Eluent fließt ohne weitere Änderung durch die Säule hindurch. Dies kann durch Überprüfung der Leitfähigkeit einer NaCl-Lösung nach Literaturangaben erfolgen. In [HCP15] wird eine Zahlenwertgleichung angegeben

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0)c^{1/2} \quad (5.69)$$

mit $\Lambda^0 = 126,39 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S/mol}$; $A = 60,2$; $B = 0,229$; $c = 0,1 \text{ mol/L}$; Mit der angegebene Zahlenwertgleichung wird die molare Grenzleitfähigkeit korrigiert. Die Korrekturgleichung wird als Debye-Hückel-Onsager-Gleichung¹³ bezeichnet. Sie stellt eine Erweiterung der sog. Kohlrausch'schen Gesetzes dar. Auswertung der Gleichung liefert

¹³Peter Debye, niederländischer Chemiker und Physiker, 1884–1966. Nobelpreis für Chemie 1936. Erich Hückel, deutscher Chemiker und Physiker, 1886–1980. Lars Onsager, norwegischer Chemiker, 1903–1976. Nobelpreis für Chemie 1968.

$$\Lambda = 98,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2\text{S}}{\text{mol}} \quad (5.70)$$

was zu einer theoretischen elektrischen Leitfähigkeit von $\kappa = 0,982 \text{ S/m}$ führt. Dieser Wert konnte auch im Eluenten gemessen werden. In [Rul11, S.216] wird eine Berechnungsvorschrift angegeben, die auf den Wert $\kappa = 1,06 \text{ S/m}$ führt. Im Experiment wird ein Wert von $\kappa = 1,10 \text{ S/m}$ erreicht. Weder die Leitfähigkeit am Scheitelpunkt der Kurve in Abb. 5.41 noch die beim vollständigen Durchbruch werden exakt erreicht. Die experimentell ermittelten Größen kommen den theoretischen Werten jedoch sehr nahe. Die grundsätzliche Funktion des Ionenaustauschers kann damit bestätigt werden.

Die Kapazität des Ionenaustauschers kann aus dem Experiment abgeschätzt werden. Die Zeit zwischen Beginn der NaCl-Einleitung (Zeitpunkt b) und dem Beginn des Durchbruchs (Zeitpunkt c) beträgt ca. 6000 s. Bei einem durchschnittlichen Volumenstrom von 0,0807 mL/s und einer Konzentration von 0,1 mmol/mL beträgt die übertragene Stoffmenge

$$n = \dot{V} \cdot \Delta T \cdot c = 0,0807 \text{ mL/s} \cdot 6000 \text{ s} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL} = 48,42 \text{ mmol} \quad (5.71)$$

Das Verhältnis zwischen Stoffmenge und Säulenvolumen beträgt

$$z = \frac{n}{V} = \frac{48,42 \text{ mmol}}{25,2 \text{ ml}} = 1,92 \text{ mol/L} \quad (5.72)$$

Vom Hersteller (Datenblatt) wird ein Quotient in Höhe von $>2,00 \text{ eq./L}$ angegeben. Im Grenzfall kann angenommen werden, dass in einer Schüttung kugeligter Teilchen nur ca. 75 % des Volumens mit dem Harz gefüllt ist. In diesem Fall liefert die Bildung des Quotienten n/V den Wert $48,42/18,9 = 2,56 \text{ mol/L}$. Die vom Hersteller angegebene Kapazität des Ionenaustauscherharzes stimmt mit der experimentell ermittelten Kapazität gut überein.

5.8 Ladungstransport in Metallen

5.8.1 Drude-Lorentz-Modell

Der Mechanismus der Stromleitung in metallischen Leitern basiert auf dem Transport freier Elektronen. Drude¹⁴ und Lorentz¹⁵ entwickelten das erste physikalische Modell zu diesem Vorgang. Diesem Modell folgend verfügen Metalle über delokalisierte Elektronen, die sich innerhalb metallischer Kristalle bewegen können. Drude bezeichnete diese Elektronen als Elektronengas. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an einen Leiter der Länge L entsteht in diesem ein elektrisches Feld

$$E = \frac{U}{L} \quad [\text{V/m}] \quad (5.73)$$

¹⁴Paul Drude, deutscher Physiker, 1863–1906.

¹⁵Hendrik Antoon Lorentz, niederländischer Physiker, 1853–1928. Nobelpreis für Physik 1902.

Dieses Feld übt auf die Elektronen eine Kraft aus (vgl. [Tip15, S. 726])

$$F = -eE \quad (5.74)$$

Eine konstante Kraft auf Teilchen führt auf konstante Beschleunigungen. Aus $F = m \cdot a$ folgt

$$a = -\frac{e}{m} \cdot E \quad (5.75)$$

worin e die Elementarladung und m die Masse des Elektrons bedeutet. Dies würde zu einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz im Sinne von

$$v_D(t) = v_0 + at \quad (5.76)$$

führen. Diese Driftgeschwindigkeit v_D ist allerdings von sehr großen, ungerichteten thermischen Geschwindigkeitsfluktuationen überlagert. Die Beschleunigung infolge des elektrischen Feldes steigert die Geschwindigkeit nach den Vorstellungen von Drude aber nicht bis ins Unermessliche. Die beschleunigten Elektronen kollidieren nach einer sehr kurzen Zeitspanne τ mit den Metallatomen des Leiters und geben ihre kinetische Energie an diese ab. Die Metallatome besitzen eine Ruhelage, deren Position das Kristallgitter des Leiters charakterisiert. Die Zunahme der kinetischen Energie der Gitteratome läßt sich makroskopisch beobachten und zwar in der Zunahme der Temperatur des Metalls. Die Gitteratome schwingen periodisch um ihre Ruhelage. Durch Zufuhr von Energie erhöhen sich die Amplituden dieser Schwingungen. Unter der Annahme, dass die Elektronen die gesamte kinetische Energie abgeben ($v_0 = 0$) erreichen die Elektronen die Driftgeschwindigkeit v_D

$$v_D = a\tau = \frac{e}{m} E \tau \quad (5.77)$$

Die Driftgeschwindigkeit ist damit proportional der Feldstärke E . Die zeitliche mittlere Driftgeschwindigkeit beträgt (vgl. [Wed87, S. 717])

$$\bar{v}_D = \frac{1}{2} \frac{e}{m} E \tau \quad (5.78)$$

Zwischen zwei Kollisionen haben die Elektronen die Wegstrecke λ zurückgelegt.

$$\lambda = \bar{v}_D \cdot \tau = \frac{1}{2} \frac{e}{m} E \tau^2 \quad (5.79)$$

Diese Strecke λ wird als freie Wegstrecke bezeichnet. Sie besitzt Abmessungen in der Größe einiger Atomabstände im Gitter.

Das Auftreten einer Driftgeschwindigkeit ist direkt mit dem Ladungstransport, d.h. mit dem Strom I gekoppelt. Sei N die Anzahl der freien Elektronen, die sich im Leiter mit dem Volumen V befinden und sich mit der Driftgeschwindigkeit $\bar{v}_D$ bewegen, so liegt ein Elektronenstrom vor

$$\dot{N} = \frac{N}{V} \cdot A \bar{v}_D \quad (5.80)$$

Der Quotient N/V wird als Ladungsträgerdichte bezeichnet. Der elektrische Strom folgt daraus zu

$$I = e \cdot \dot{N} = e \frac{N}{V} A \bar{v}_D \quad (5.81)$$

Die Stromdichte beträgt (vgl. [Mes02, S. 326])

$$j := \frac{I}{A} = e \frac{N}{V} \bar{v}_D \quad \left[\frac{\text{C}}{\text{s m}^2} \right] \quad (5.82)$$

Da die Driftgeschwindigkeit proportional zur elektrischen Feldstärke E ist, gilt dies auch für den Strom I . Dies ist die zentrale Aussage des Ohmschen Gesetzes $RI = U$.

Der Widerstand eines Leiters hängt von seiner Länge L und seiner Querschnittsfläche A ab. Es gilt der Zusammenhang

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad (5.83)$$

Der Proportionalitätsfaktor ρ wird als Resistivität bezeichnet und trägt die Einheit $[\Omega \text{ m}]$. Parallel dazu ist die ältere Bezeichnung „spezifischer elektrischer Widerstand“ noch im Sprachgebrauch. Die Kombination des Ohmschen Gesetzes sowie dem Zusammenhang zwischen Feldstärke und Spannung $U = E \cdot L$ führt auf

$$\rho \frac{L}{A} I = EL \quad (5.84)$$

Kürzen liefert (vgl. [Tip15, S. 1288])

$$j = \frac{E}{\rho} \quad (5.85)$$

Die Stromdichte ist der Feldstärke proportional. Eine wesentliche Aussage dieser Modellvorstellung ist, dass die Resistivität ρ eine Materialeigenschaft ist, die nicht von der Feldstärke E selbst abhängig ist.

Die Resistivität ρ ist von der Temperatur abhängig. Der Grund liegt darin, dass eine Zunahme der Schwingungsamplituden der Gitteratome offenbar die freie Weglänge der Elektronen geringfügig verkleinern, was die Beweglichkeit der Elektronen einschränkt. Das Drude-Lorentz-Modell ist allerdings nicht imstande, diesen Zusammenhang korrekt wieder zu geben. Die Beschreibung dieses Effekts gelingt statt dessen unter Anwendung empirischer Methoden, in dem experimentelle Daten des Zusammenhangs $\rho(T)$ ermittelt und mitgeteilt werden (vgl. [HCP15, S. 12–41]). Einige Daten sind in Abb. 5.42 zusammengestellt.

Die genannten Zusammenhänge werden zur Verdeutlichung an einem Beispiel demonstriert. In einem Leiter aus Kupfer mit der Länge $L = 1 \text{ m}$ und der Querschnittsfläche $A = 1,5 \text{ mm}^2$ möge ein Strom $I = 16 \text{ A}$ fließen. Die Stoffeigenschaften des Leitermaterials lauten: Dichte $\varrho = 8920 \text{ kg/m}^3$, Molmasse $M = 63,546 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$, Resistivität $\rho = 16,78 \cdot 10^{-9} \Omega \text{ m}$. Die Ladungsträgerdichte n/V in Kupfer kann wie folgt berechnet

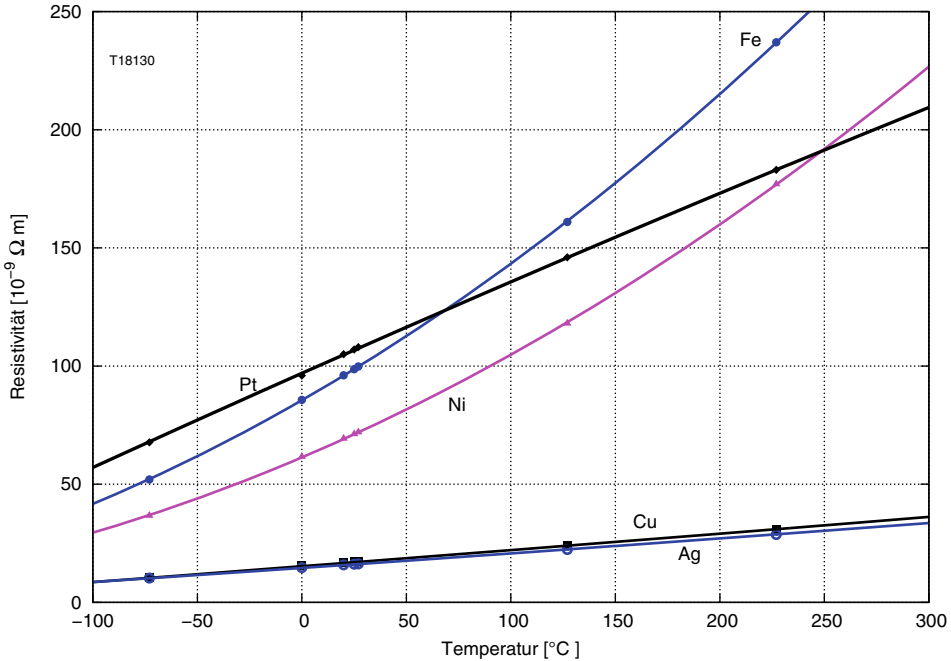


Abb. 5.42 Resistivität einiger Metalle in Abhängigkeit von der Temperatur. (Daten: [HCP15, S. 12–41])

werden: Die Anzahl der Atome ist der Stoffmenge proportional. Es wird unterstellt, dass z. B. jedes Atom ein Elektron zur Verfügung stellt.

$$N = N_A \cdot n \quad (5.86)$$

Die Stoffmenge n kann berechnet werden über

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\varrho V}{M} \quad (5.87)$$

Einsetzen und auflösen liefert

$$\frac{N}{V} = \frac{N_A \cdot \varrho}{M} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 8920}{63,546 \cdot 10^{-3}} = 8,453 \cdot 10^{28} \quad [1/m^3] \quad (5.88)$$

Die Ladungsdichte beträgt (vgl. [Tip15, S. 801])

$$e \frac{N}{V} = 1,602 \cdot 10^{-19} C \cdot 8,453 \cdot 10^{28} 1/m^3 = 1,354 \cdot 10^{10} [C/m^3] \quad (5.89)$$

Die Stromdichte wird aus den Randbedingungen

$$j := \frac{I}{A} = \frac{16 \text{ A}}{1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2} = 10,66 \cdot 10^6 \text{ [A/m}^2\text{]} \quad (5.90)$$

und die Driftgeschwindigkeit aus Gl. 5.82 gewonnen:

$$\bar{v}_D = \frac{j}{e} \frac{1}{N/V} = \frac{10,66 \cdot 10^6}{1,602 \cdot 10^{-19}} \cdot \frac{1}{8,453 \cdot 10^{28}} = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ [m/s]} \quad (5.91)$$

Obwohl der betrachtete Leiter an seiner thermischen Belastungsgrenze arbeitet, ist die Driftgeschwindigkeit der Elektronen eine vergleichsweise kleine Größe. Mit der angegebenen Resistivität kann auch die Feldstärke E bestimmt werden, die die Drift verursacht:

$$E = \rho \cdot j = 16,78 \cdot 10^{-9} \Omega \text{m} \cdot 10,66 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2 = 0,1789 \text{ V/m} \quad (5.92)$$

Die Einheit wird mit der Abkürzung $1 \Omega = 1 \text{ V/A}$ nachvollziehbar. Mit der gewählten Leiterlänge $L = 1 \text{ m}$ wird erkennbar, dass entlang dieses Leiters die Spannung $0,1789 \text{ V}$ abfällt.

In einer kurzen (ingenieurmäßigen) Berechnung wird zunächst der Widerstand des Leiters berechnet

$$R = \rho \frac{L}{A} = 16,78 \cdot 10^{-9} \Omega \text{m} \cdot \frac{1 \text{ m}}{1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2} = 0,011186 \Omega \quad (5.93)$$

woraus mit $U = R \cdot I$ direkt der Spannungsabfall $0,1789 \text{ V}$ folgt.

Das Drude-Lorentz-Modell kann noch herangezogen werden, die Verlustleistung zu bestimmen. Die Bewegung eines Elektrons mit fortwährenden Vorgängen der Beschleunigung und anschließender Abgabe kinetischer Energie stellt einen sog. dissipativen Vorgang dar, bei dem Energie irreversibel in Wärme umgewandelt wird. Es soll gezeigt werden, wie hoch die Verlustleistung des Vorgangs ist. Diese Verlustleistung wird auch als Dissipationsleistung bezeichnet.

Betrachtet wird zunächst ein diskreter Vorgang, der ein Elektron betrifft. Dieses vollzieht während der kurzen Zeitspanne τ eine Verschiebung λ im Feld. Verschiebeweg und Zeitspanne sind über die mittlere Driftgeschwindigkeit gekoppelt. Es wirkt die Kraft $F = eE$. Das Elektron nimmt dabei die Energie W_e auf:

$$W_e = F \cdot \lambda = eE\bar{v}_D \cdot \tau \quad (5.94)$$

Die Anzahl aller Elektronen Z , die am Gesamtvorgang beteiligt sind beträgt

$$Z = \frac{N_{AQ}}{M} \cdot A \cdot L = \frac{N}{V} AL \quad (5.95)$$

Die Gesamtenergie W , die bei dem Vorgang vom Feld auf die Gesamtheit der Elektronen übertragen wird beträgt

$$W = W_e \cdot Z = eE\bar{v}_D \cdot \tau \cdot \frac{N_{AQ}}{M} \cdot A \cdot L \quad (5.96)$$

Die Dissipationsleistung ist der Quotient aus übertragener Energie und der Dauer des Vorgangs

$$P = \frac{W}{\tau} = eE\bar{v}_D \cdot \frac{N}{V} \cdot A \cdot L \quad (5.97)$$

Die Vereinfachung dieses Ausdrucks gelingt, in dem der Zusammenhang zwischen Driftgeschwindigkeit und Stromdichte berücksichtigt wird: $\bar{v}_D = j/e \cdot 1/(N/V)$

$$P = EjAL \quad (5.98)$$

Wegen $U = EL$ und $I = jA$ vereinfacht sich der Ausdruck zu dem praktisch benutzbaren Zusammenhang

$$P = U \cdot I \quad (5.99)$$

Die Dissipationsleistung P ist sowohl der Spannung U als auch dem Strom I proportional.

5.8.2 Versuchsaufbau Ladungstransport in Metallen

Der Zusammenhang zwischen der Temperatur eines metallischen Leiters und seinem elektrischen Widerstand kann direkt und anschaulich ermittelt werden. Hierzu wird eine elektronische Spule eines dünnen Drahtes (1000 Windungen) in einem thermostatisierten Raum gebracht. Das Bauteil kann z.B. in einem Trockenschrank temperiert werden. Da Spulendrähte mit elektrisch isolierendem Lack überzogen sind kann eine Temperierung auch in einem Wasserbad erfolgen. Alternativ zu einer Spule kann auch ein Pt100 oder ein Pt1000-Bauteil untersucht werden. Dabei handelt es sich um kleine aus Platin gefertigte Bauteile, die zur Temperaturmessung verwendet werden. Im vorliegenden Experiment wird der Widerstand einer kleinen Spule mit 1000 Windungen untersucht.

Der Widerstand des metallischen Leiters wird mit einem Multimeter (Ohmmeter) untersucht.

V Versuchsergebnis:

$\vartheta [^{\circ}\text{C}]$	$R [\Omega]$
21,4	20,4186
100,6	26,4552

Die Auswertung erfolgt zunächst durch Ermittlung einer linearen Funktion $R(\vartheta)$ durch Einsetzen der beiden gefundenen Wertepaare. Bei mehr als zwei Wertepaaren tritt an diese Stelle eine lineare Regression. Erhalten wird die Zahlenwertgleichung

$$R(\vartheta) = 18,787 + 76,22 \cdot 10^{-3} \vartheta \quad (5.100)$$

Wünschenswert wäre es, wenn aus dieser $R(\vartheta)$ -Funktion die Temperaturabhängigkeit der Resistivität $\rho(\vartheta)$ ermittelt werden können. Dies ist nur mit großem Fehler möglich, denn insbesondere bereitet die exakte Messung der Drahtlänge und des -durchmessers Schwierig-

keiten. Das prinzipielle Verhalten des Leiters kann aber durch Bildung des Temperaturkoeffizienten überprüft werden. Für ein Bauteil mit linearer Kennlinie lässt sich diese schreiben in der Form

$$R(\vartheta) = R_0 \cdot (1 + \alpha(\vartheta - \vartheta_0)) \quad (5.101)$$

Darin bezieht sich der Index 0 auf einen Referenzzustand, z. B. $\vartheta_0 = 0^\circ\text{C}$. Der enthaltene Koeffizient α wird als Temperaturkoeffizient bezeichnet.

$$\alpha = \frac{1}{R_0} \cdot \frac{dR}{d\vartheta} \quad (5.102)$$

$$\alpha = \frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{d\rho}{d\vartheta} \quad (5.103)$$

Dies gestattet den Vergleich des Temperaturkoeffizienten eines realen Bauteils, der mit Gl. 5.103 bestimmt wird mit einem bekannten Materialgesetz, aus dem α mit Gl. 5.103 berechnet wird. Unter Berücksichtigung der konkreten Zahlenwerte $R_0 = 18,787 \Omega$ und $dR/d\vartheta = 76,22 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}]$ wird ein Temperaturkoeffizient in Höhe von

$$\alpha_0 = 4,06 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}]$$

erhalten. Der vergleichbare Wert berechnet nach Gl. 5.103 mit Daten für die Resistivität für Kupfer (Tab. 5.5) liefert

$$\alpha_0 = 4,42 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}]$$

Beide Werte stimmen mit einer relativen Abweichung von 8 % überein. Bei der Bewertung dieser geringen Abweichung ist zu bedenken, dass das Leitermaterial der untersuchten Spule ein technisches Kupfer ist, dessen Eigenschaften von Reinkupfer abweichen können.

In der Praxis wird die Abhängigkeit $\rho(\vartheta)$ genutzt, um die Temperatur von Wicklungen in Elektromotoren oder Transformatoren zu überwachen. Die häufigste Anwendung aber besteht in der technischen Temperaturmessung mit sog. Widerstandsthermometern. Hierfür

Tab. 5.5 Polynomkoeffizienten zur Berechnung der Resistivität

Material	a_0	a_1	a_2
Al	23,81	0,1109	$1,884 \cdot 10^{-5}$
Cu	15,29	0,0677	$6,143 \cdot 10^{-6}$
Au	20,38	0,0815	$1,752 \cdot 10^{-5}$
Fe	85,53	0,5082	$6,985 \cdot 10^{-3}$
Ni	61,34	0,3766	$5,817 \cdot 10^{-3}$
Pt	96,95	0,3927	$-5,937 \cdot 10^{-5}$
Ag	14,57	0,0606	$9,526 \cdot 10^{-6}$

$$\rho(\vartheta) = a_0 + a_1 \cdot \vartheta + a_2 \cdot \vartheta^2$$

$\vartheta [^\circ\text{C}]; \rho [10^{-9} \Omega\text{m}]$

werden elektronische Bauteile mit der Bezeichnung „Pt100“ eingesetzt. Sie bestehen aus Platin und weisen bei einer Referenztemperatur von 0 °C den Widerstand 100 Ω auf.

5.9 Elektrodenkessel

5.9.1 Theorie des Elektrodenkessels

Zweck von Elektrodenkesseln Die Erzeugung elektrischer Energie durch Windkraft oder Photovoltaikanlagen liefert nur dann elektrische Energie, wenn die meteorologischen Bedingungen hierfür geeignet sind. In der Nacht, bei bewölktem Himmel oder bei Windflaute kann kein Strom erzeugt werden. Bei starker Sonneneinstrahlung oder Starkwind kann die Stromproduktion den aktuellen Bedarf übersteigen. In diesem Fall lässt sich regenerativ erzeugter Strom in sog. Elektrodenkesseln in Wärme umwandeln und in Form heißen Wassers gespeichert. Dieses steht zur Versorgung von Fernwärmenetzen oder anderen Verbrauchern zur Verfügung. Die Technik substituiert damit Wärme aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe.

Bei den Elektrodenkesseln werden zwei Typen unterschieden. Bekannt sind Widerstandskessel, bei denen es sich um große, mit Wasser gefüllte Behälter handelt. In einem solchen Behälter sind ohmsche Widerstände angeordnet. Bei Durchleitung elektrischen Stroms geben diese Wärme an das Wasser ab. Diese Bauart ist insbesondere bei kleineren Bauformen bis 10 MW dominierend.

Eine andere Art von Kessel wird als Elektrodenkessel bezeichnet. Diese findet bei Baugrößen im Bereich von 1 MW bis 90 MW Anwendung. In diesen befinden sich metallische Elektroden, an die eine Wechselspannung angelegt wird. Dies verursacht im Wasser infolge der Ionenbewegung eine Freisetzung von Wärme. Technisch wird eine besondere Form von Wechselspannung eingesetzt, die sog. Dreiphasenwechselspannung. Hintergrundinformationen zu Power-to-Heat-Techniken werden von Eller [EII15] gegeben.

Wechselspannung Bei der Wechselspannung nimmt ein Leiter (L1) gegenüber einem neutralen Punkt periodisch wechselnde Spannungen an:

$$U_1(t) = \hat{U} \sin \omega t \quad (5.104)$$

Der Maximalwert $\hat{U}$ der Spannung wird als Scheitelwert der Spannung bezeichnet. Die enthaltene Größe ω [s^{-1}] wird als Kreisfrequenz bezeichnet. Diese steht mit der Periode τ [s] bzw. der Frequenz f [s^{-1}] der Schwingung in Beziehung:

$$\omega := \frac{2\pi}{\tau} = 2\pi f \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (5.105)$$

In Europa beträgt die Frequenz 50 Hz, die zugehörige Periode 20 ms. Zu beachten ist, dass das Argument der Sinus-Funktion im Bogenmaß (Radiant) einzusetzen ist.

Fällt die durch Gl. 5.104 gegebene Spannung über einem Ohmschen Widerstand R ab, so fließt ein zeitlich veränderlicher Strom

$$I_1(t) = \frac{1}{R} U_1(t) = \frac{1}{R} \hat{U} \sin \omega t = \hat{I} \sin \omega t \quad (5.106)$$

Die vom Widerstand freigesetzte Leistung beträgt

$$P(t) = U(t) \cdot I(t) = \hat{U} \hat{I} \sin^2 \omega t \quad (5.107)$$

Die während einer Periode umgesetzte Arbeit folgt aus dem Integral der Leistung über eine Periode:

$$W_\tau = \int_0^\tau P(t) dt = \int_0^\tau \hat{U} \hat{I} \sin^2 \omega t = \frac{1}{2} \hat{U} \hat{I} \cdot \tau \quad (5.108)$$

Zur Quantifizierung der Leistung werden sog. Effektivwerte der Spannung und des Stroms eingeführt (vgl. [Lin00, S. 78]):

$$W_\tau = U_{\text{eff}} \cdot I_{\text{eff}} \cdot \tau \quad (5.109)$$

Unter Berücksichtigung von $U_{\text{eff}} = R I_{\text{eff}}$ und $\hat{U} = R \hat{I}$ folgt direkt

$$U_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{2} \hat{U}^2 \quad (5.110)$$

oder auch

$$U_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{1}{2} \hat{U}^2} = \sqrt{\frac{1}{2}} \hat{U} \quad (5.111)$$

Die Effektivspannung U_{eff} beträgt damit das 0,707-fache der Scheitelwertes. In Deutschland beträgt der Effektivwert der Spannung 230 V, der Scheitelwert erreicht hingegen den Wert 325 V. Bei der Messung elektrischer Wechselspannungen bzw. -ströme werden von den Messgeräten die Effektivwerte der Spannung und des Stroms angezeigt.

Dreiphasenwechselspannung Die Vorgänge in einem einfachen Drehstromsystem seien anhand des Standard-„400-Volt-Drehstroms“ erläutert. Dieses verfügt über drei Leiter (L1,L2,L3) in denen die Spannung sinusförmig wechselt. Der erreichte Maximalwert wird ebenfalls als Spitzenwert $\hat{U}$ bezeichnet. In den Leitern treten die Spannungen U_1, U_2, U_3 auf:

$$\begin{aligned} U_1(t) &= \hat{U} \sin(\omega t + \varphi_1) & \varphi_1 &:= 0 \\ U_2(t) &= \hat{U} \sin(\omega t + \varphi_2) & \varphi_2 &= \frac{2}{3}\pi \\ U_3(t) &= \hat{U} \sin(\omega t + \varphi_3) & \varphi_3 &= \frac{4}{3}\pi \end{aligned} \quad (5.112)$$

Jede der Spannungen stellt eine Standard-Wechselspannung dar. Die Spannungen der drei Leiter erreichen jeweils zu bestimmten Zeitpunkten einen Nulldurchgang. Im Leiter L2 tritt dieser Zeitpunkt $\frac{1}{3}\tau$, im Leiter L3 $\frac{2}{3}\tau$ später auf. Diese Eigenschaft wird als

Phasenverschiebung bezeichnet. In Gl. 5.112 wird diese durch die Variablen φ_1 , φ_2 und φ_3 beschrieben. In Abb. 5.43 ist der Spannungs-Zeitverlauf maßstäblich dargestellt.

Die Besonderheit des Drehstroms ist, dass zwischen jeweils zwei Leitern eine periodische Spannungsdifferenz auftritt. Der in diesem Spannungsverlauf auftretende Spitzenwert wird als Dreiecksspannung bezeichnet. Dieser ist aber größer als der Spitzenwert der Spannungen des Einzeleleiters. Dies kann sofort am Zeitverlauf in Abb. 5.43 erkannt werden. Zu Beginn des dargestellten Intervalls steigt die Spannung des Leiters L1 an. Der Leiter L2 besitzt zu Beginn des Vorgangs den Spannungswert 0 V und erreicht sofort danach zunächst negative Spannungswerte. Mit den Definitionen

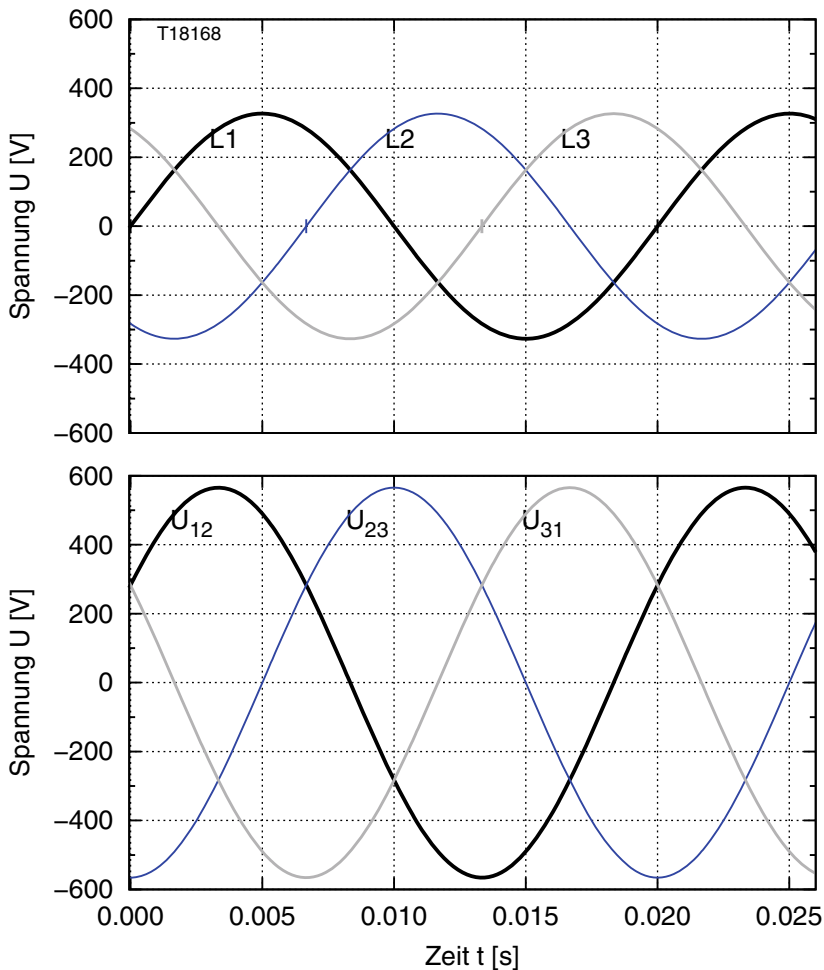


Abb. 5.43 Zeitlicher Verlauf der Spannungen in einem Drehstromnetz. Oben: Spannungen der Leiter. Unten: Differenzspannungen zwischen den Leitern

$$U_{12}(t) = U_1(t) - U_2(t) \quad (5.113)$$

$$U_{23}(t) = U_2(t) - U_3(t)$$

$$U_{31}(t) = U_3(t) - U_1(t)$$

lassen sich die Spannungen direkt darstellen (vgl. Abb. 5.43, unten). Bei den verketteten Spannungen handelt es sich dabei ebenfalls um drei sinusförmige Signale. Die Spitzenwerte dieser Spannungen sind um einen Faktor $\sqrt{3}$ größer als die Scheitelwerte der einzelnen Wechselspannungen (vgl. [Lin00, S. 112]) und erreichen im besagten Netz den Wert 565 V. Der Effektivwert der Dreiecksspannungen beträgt in Übereinstimmung mit Gl. 5.111 den 0,707-fachen Wert, was einer Spannung von 400 V entspricht.

Ergänzend sei erwähnt, dass Elektrodenkessel nicht mit 400 V-Drehstrom betrieben werden, sondern stattdessen mit 10 oder auch 20 kV-Drehstrom der Frequenz 50 Hz. Diese Spannungen können dem Niederspannungsnetz entnommen werden.

In Abb. 5.44 ist ein Querschnitt durch einen zylindrischen Elektrodenkessel dargestellt. Drei Flächenelektroden sind jeweils mit einem äußeren Leiter des Drehstromnetzes verbunden. Der zwischen den Elektroden befindliche Elektrolyt übernimmt die Aufgabe des elektrischen Heizwiderstandes. Das elektrische Ersatzschaltbild (5.44, rechts) dieser Anordnung wird als eine Dreiphasen-Dreieckschaltung bezeichnet.

Wärmehaushalt

Die Leistungsfreisetzung im Inneren des Elektrodenkessels führt zu einem Temperaturanstieg des Elektrolyten. Zur Erklärung des Zusammenhangs zwischen Temperaturanstieg und Leistung sei angenommen, dass der Kessel aus Wasser (Masse m_W) und Stahl (Masse m_S) bestehe. Der „Wärmeinhalt“ H des Kessels hängt von der Temperatur der Komponenten ab:

$$H = (m_W \cdot c_{p,W} + m_S \cdot c_{p,S}) (\vartheta - \vartheta_{\text{ref}}) \quad (5.114)$$

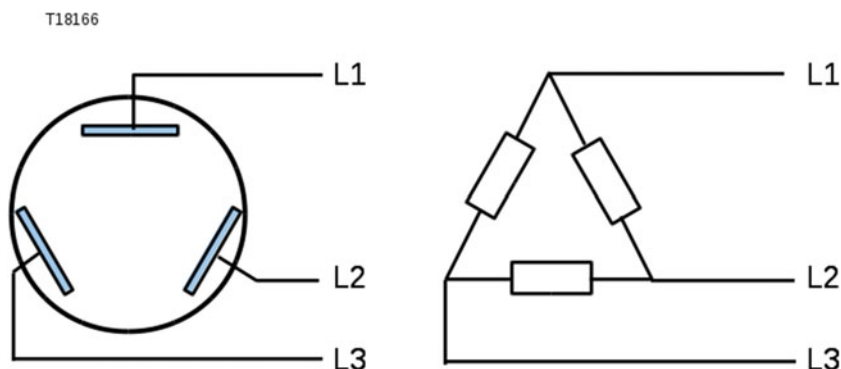


Abb. 5.44 Schematischer Aufbau eines Elektrodenkessels. Links: horizontaler Querschnitt mit drei Flächenelektroden. Rechts: elektrisches Ersatzschaltbild der Dreieckschaltung dreier Widerstände

Der Wärmehalt ändert sich im zeitlich nach Maßgabe zu- oder abgeführter Energie

$$\frac{dH}{dt} = P - \dot{Q}_{ab} \quad (5.115)$$

Unter Vernachlässigung abgeführter Wärme folgt daraus

$$(m_W \cdot c_{p,W} + m_S \cdot c_{p,S}) \cdot \frac{d\vartheta}{dt} = P \quad (5.116)$$

Eine Verallgemeinerung liefert

$$\left(\sum_i m_i c_{p,i} \right) \frac{d\vartheta}{dt} = P \quad (5.117)$$

Darin bedeutet m_i die Massen der beteiligten Stoffe (Wandung, Elektrodenmaterial, Elektrolyt, ...), $c_{p,i}$ [J/kgK] die spezifischen Wärmekapazitäten dieser Stoffe. Diese liegen in Datensammlungen als tabellierte Werte vor (vgl. [VDI, HCP15], etc.). ϑ ist die zeitlich veränderliche Temperatur des Systems. Die Summierung erfolgt über alle an der Erwärmung beteiligten Stoffe. Die Ableitung der Temperatur nach der Zeit wird als Temperaturtransient bezeichnet. Ein System mit einem Temperaturtransienten ungleich null stellt ein instationäres System dar. Der Temperaturzeit-Zeitverlauf ergibt sich damit zu

$$\vartheta(t) = \vartheta_0 + \frac{d\vartheta}{dt} \cdot t = \vartheta_0 + \frac{P}{\sum_i m_i c_{p,i}} \cdot t \quad (5.118)$$

darin ist ϑ_0 die Temperatur des Kessels zu Beginn des Vorgangs. Temperaturanstieg und Leistung stehen damit in einem linearen Zusammenhang. Sofern Verluste an die Umgebung auftreten, deren Quantität von der Temperatur abhängig ist, treten Abweichungen von der zeitlichen Linearität auf.

Die Aufgabe des Experiments besteht darin, die elektrisch ermittelte Leistung des Elektrodenkessels durch eine kalorimetrische Messung zu überprüfen.

5.9.2 Versuchsaufbau Elektrokessel

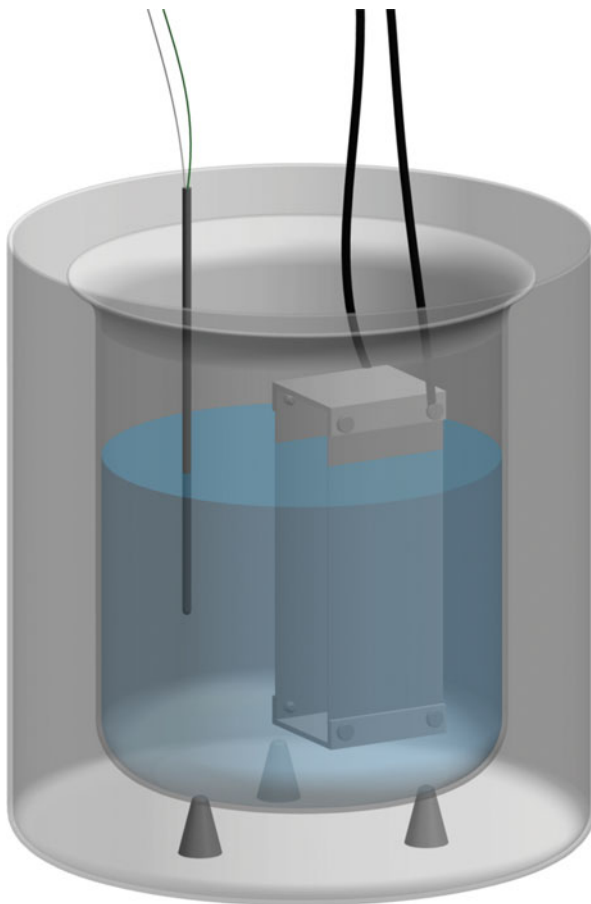
Als Versuchsaufbau dient ein kleiner Elektrodenkessel (Abb. 5.45), der sich aus einfachen Materialien leicht herstellen lässt. Zwei Metallplatten aus dünnem Stahlblech (Breite 45 mm, Länge 150 mm) werden mit Abstandshaltern aus Kunststoff im konstanten Abstand von 40 mm fixiert. Diese dienen als Elektroden und werden mittels fest verschraubter Kabel an eine Wechselspannungsversorgung angeschlossen. Die genannten Abmessungen erlauben es, im Spannungsbereich um 20 V arbeiten zu können. Höhere Spannungen sind aus Sicherheitsgründen zu vermeiden. Es sollte ein sog. Trennstelltransformator verwendet werden. Die Elektroden werden in ein Becherglas ($V = 500 \text{ mL}$) gestellt. Dieses wird in eine

wärmeisolierte Umgebung gestellt, im einfachsten Fall in ein Becherglas ($V = 1000 \text{ mL}$). Zwischen den Bechergläsern befinden sich kleine Stückchen aus Polystyrol-Schaum als Abstandhalter. In das innere Becherglas werden 500 mL einer NaCl-Lösung der Konzentration $0,1 \text{ mol/L}$ gegeben.

Das innere Becherglas ist mit einem Rührer niedriger Drehzahl ausgestattet, um örtliche Temperaturunterschiede zu vermeiden. Der Aufbau wird mit einer Messung der Effektivwerte für Spannung und Strom sowie der Temperatur ausgestattet.

Während der Messung werden Zeitpunkt, Temperatur, Spannung und Strom manuell im Abstand von ca. 30 s aufgezeichnet. Die Heizperiode beträgt etwa 10 min. Die beteiligten Massen der erwärmten Bauteile (Inneres Becherglas, Elektrolyten, Elektroden werden mittels einer einfachen Waage (Messbereich 1000 g , Auflösung 1 g) ermittelt.

Abb. 5.45 Experimenteller Aufbau eines Elektrodenkessels. Der Aufbau verfügt über ein einzelnes Elektrodenpaar und wird mit Einphasen-Wechselspannung betrieben



Materialien Blechstreifen als Elektroden, je ein Becherglas 500 mL und 1000 mL. Kochsalzlösung 0,1 mol/L, Thermometer, Labornetzteil mit AC-Ausgang oder Trennstelltrafo ca. 30 V, 5 A AC. Uhr.

5.9.3 Auswertung Elektrokessel

Nach Befüllen des Elektrokessels mit dem Elektrolyten wurde der Versuch durch Anlegen einer Wechselspannung $U = 24,5 \text{ V}$ gestartet. Der Strom betrug ca. 3 A. Die Bezugsfläche für die Stromdichte wird aus Breite und Eintauchtiefe $A = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ ermittelt. Hieraus folgt eine Stromdichte von $j = 750 \text{ A/m}^2$. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten betrug etwa 1 S/m. Die Massen der Bauteile wurden durch Wägung bestimmt:

Becherglas	153 g
Elektrolyt	500 g
Stahl	50 g

Tab. 5.6 Daten aus der Untersuchung eines Elektrodenkessels (Auszug)

t [s]	ϑ [°C]	U [V]	I [A]	P [W]	R [Ω]
0	21,4	24,5	3,08	75,46	7,95
45	23,1	24,9	3,30	82,17	7,55
97	25,6	24,9	3,47	86,4	7,17
127	26,4	24,8	3,52	87,3	7,04
187	28,8	24,7	3,66	90,4	6,80
217	30,1	24,7	3,75	92,6	6,59
277	32,6	24,6	3,91	96,2	6,29
307	33,6	24,5	3,99	97,8	6,14
367	36,1	24,4	4,15	101,2	5,93
397	37,5	24,3	4,24	103,0	5,73
457	40,3	24,2	4,43	107,0	5,46
487	41,4	24,2	4,50	108,9	5,38
547	44,3	24,0	4,67	112,0	5,14
577	45,4	23,9	4,74	113,3	5,04

Die Wärmekapazität C_p des Systems wurde berechnet und beträgt

$$\begin{aligned} C_p &:= \sum m_i \cdot c_{p,i} \\ &= 0,500 \cdot 4190 + 0,153 \cdot 800 + 0,050 \cdot 500 \\ &= 2242 \text{ J/K} \end{aligned} \quad (5.119)$$

Die während der Messung erhaltenen Daten sind auszugsweise in Tab. 5.6 dargestellt. Der Temperatur-Zeitverlauf ist in Abb. 5.46 visualisiert. In Übereinstimmung mit der Erwartung gemäß Gl. 5.118 lässt sich ein linearer Temperaturverlauf feststellen. Die Steigung der Geraden wird zu 0,0416 K/s berechnet. Mit der berechneten Wärmekapazität in Höhe von 2242 J/K folgt hieraus eine Leistung in Höhe von 93,2 W. Ein Blick in Tab. 5.6 weist aus, dass die Leistung des Kessels nicht zeitlich konstant ist. Zu Beginn der Aufheizung beträgt die Leistung 75 W, zum Ende 113 W. Die aus der Steigung des Temperaturverlaufs ermittelte Leistung entspricht ziemlich genau der arithmetisch mittleren Leistung.

Es sei darauf hingewiesen, dass der Widerstand des Versuchsaufbaus zeitlich variiert. Dieser fällt infolge des Temperaturanstiegs. Strom und Leistung nehmen währenddessen zu. Der Strom steigt von anfangs 3,08 A auf 4,74 A an. Ein Elektrodenkessel besitzt hinsichtlich der Leistung P einen positiven Temperaturkoeffizienten $dP/d\vartheta$.

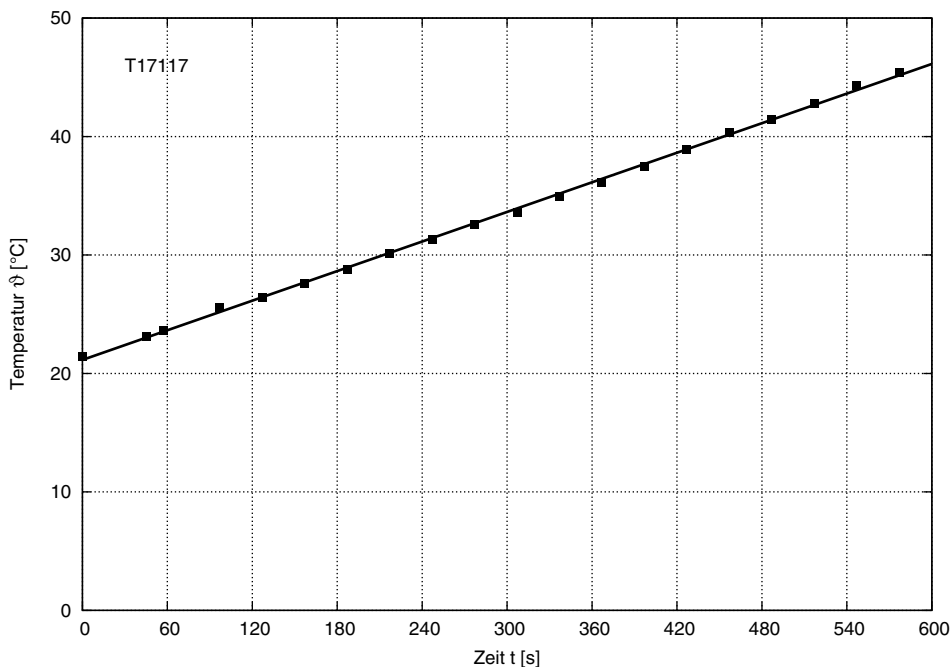


Abb. 5.46 Temperatur-Zeitverlauf des Elektrodenkessels unter Last

Eine Zunahme der Leistung würde eine Abweichung vom linearen Verhalten bedeuten: gegen Ende der Messzeit sollte der Temperaturtransient größer sein als zu Beginn. Offenbar nehmen aber mit steigender Temperatur die Verluste an die Umgebung zu. Hier sind insbesondere die Verdunstungsverluste auf der Flüssigkeitsoberfläche zu nennen.

Bei der kritischen Bewertung des Versuchsaufbaus ist zu bemerken, dass es sich keinesfalls um ein Präzisionskalorimeter handelt. Das praktische Verhalten kann durch den einfachen Versuchsaufbau aber sehr anschaulich demonstriert werden. In erster Näherung stimmen experimentelle Messwerte mit den aus einem einfachen Modell berechneten Erwartungswerten sehr gut überein.

5.10 Übungsaufgaben

Aufgaben

Aufgabe 5.10.1 Geschwindigkeitsänderung

Um welchen Faktor ändert sich die Geschwindigkeit eines Ions, wenn die Temperatur des Elektrolyten von 20 °C auf 40 °C erhöht wird?

Aufgabe 5.10.2 Ionengeschwindigkeit

Die Beweglichkeit u des Permanganat-Ions MnO_4^- ist mit $6,353 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{Vs}$ angegeben. In einem System beträgt der Abstand zwischen zwei Elektroden 8 cm, Die Spannung zwischen den Elektroden 20 V. Berechnen Sie die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Aufgabe 5.10.3 Ionendurchmesser

Bei einer Temperatur von 20 °C beträgt die Viskosität von Wasser $\eta = 1,0016 \text{ mPas}$, die Beweglichkeit eines Permanganat-Ions MnO_4^- $6,353 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Berechnen Sie den Ionendurchmesser.

Aufgabe 5.10.4 Leitfähigkeit einer KCl-Lösung

Die Ionenbeweglichkeiten für K^+ -Ionen und Cl^- -Ionen betragen $u(\text{K}^+) = 7,616 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$; $u(\text{Cl}^-) = 7,909 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$; Die elektrische Leitfähigkeit einer 0,01 M Lösung ist für 25 °C mit $\kappa = 0,1413 \text{ S/m}$ angegeben. Berechnen Sie anhand der angegebenen Ionenbeweglichkeiten die elektrische Leitfähigkeit.

Aufgabe 5.10.5 Leitfähigkeits-Messzelle

In einem mit einer 0,01 M KCl-Lösung gefüllten Becherglas befinden sich zwei Elektroden mit den Abmessungen 100 mm $\times$ 20 mm. Der Abstand der beiden Elektroden beträgt 50 mm. Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung beträgt $\kappa = 0,1498 \text{ S/m}$. Berechnen Sie den elektrischen Widerstand R der Zelle.

Aufgabe 5.10.6 Leitfähigkeit von Mineralwasser

Nehmen Sie an, das wichtigste Mineral in Mineralwasser sei Kalkstein. Berechnen Sie die elektrische Leitfähigkeit κ einer gesättigten CaCO_3 -Lösung. Verwenden Sie zur Berechnung der Konzentration der einzelnen Ionen die Löslichkeitskonstante K_L . Die Leitfähigkeit soll aus den Ionengrenzleitfähigkeiten berechnet werden.

Daten: $K_L(\text{CaCO}_3) = 4,96 \text{ mol}^2/\text{L}^2$

$\lambda(\text{Ca}^{2+}) = 118,94 \cdot 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}$; $\lambda(\text{CO}_3^{2-}) = 138,6 \cdot 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}$.

Berechnen Sie die Massenkonzentration von Ca^{2+} -Ionen im Gleichgewicht und vergleichen Sie mit einer Analyse, die auf Mineralwasserflaschen angegeben ist.

Aufgabe 5.10.7 Ionenabstand

In einer 0,01 M KCl-Lösung wirkt ein elektrisches Feld mit einer Feldstärke 100 V/m. Berechnen Sie den mittleren Abstand der Kationen, die Ionengeschwindigkeit und die Dauer, bis ein Kation eine Entfernung durchschreitet, die dem mittleren Kationenabstand entspricht.

Aufgabe 5.10.8 Elektronengeschwindigkeit

Ein Elektron wird aus der Ruhelage heraus mit einer Beschleunigungsspannung von $U_B = 100 \text{ V}$ beschleunigt. Wie hoch ist die Geschwindigkeit v ?

Aufgabe 5.10.9 Bahnradius

Ein Elektron bewege sich mit der Energie 100 eV in einem homogenen Magnetfeld, dessen Flussdichte mit $B = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Vs/m}^2$ angegeben ist. Wie groß ist der Radius der kreisförmigen Flugbahn? Wie groß die Frequenz, mit der das Elektron die Kreisbahn durchläuft?

Aufgabe 5.10.10 Gelelektrophorese

Die Auswertung eines Protein-Marker-Standards ergab einen Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit u und der Molmasse M in der Form

$$u^+ = b_0 + b_1 M^+ + b_2 (M^+)^2 \quad (5.120)$$

mit $b_0 = -15,2789$; $b_1 = 4,11318$; $b_2 = -0,559813$; In dieser Notation bedeutet $u^+ = \log_{10} u$ und $M^+ = \log_{10} M$. Darstellung des Zusammenhangs siehe Abb. 5.25. Ein Protein legt unter gleichen Bedingungen in 6000 s eine Strecke von 47 mm zurück. Feldstärke 900 V/m. Bestimmen Sie die Molmasse des Proteins.

Aufgabe 5.10.11 Molmasse

In einer Gelelektrophorese läuft Protein A 46,77 mm und Protein B 29,40 mm. Die Molmassen betragen $M_A = 29 \text{ kDa}$, $M_B = 43 \text{ kDa}$. Wie groß ist die Molmasse eines Proteins C, dessen Lauflänge 40,00 mm beträgt?

Lösungshinweis: Wegen des geringen Unterschieds der Molmassen ist es zulässig, nach Übertragung in doppelt logarithmische Koordinaten zu interpolieren.

Aufgabe 5.10.12 Wegstecke

Ein Protein mit unbekannter Molmasse legt in einer Gelplatte bei einer angelegten Spannung von 90 V und einer Migrationsdauer von 100 min eine Wegstrecke von 33 mm zurück. Geben Sie die zu erwartende Wegstrecke an, wenn die angelegte Spannung auf 70 V reduziert und die Versuchsdauer auf 120 min verlängert wurde.

Aufgabe 5.10.13 Eutektische Mischung

Sie möchten einen Behälter ($V = 1 \text{ L}$) mit einer eutektischen Schmelze $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ füllen. Die eutektische Zusammensetzung beträgt $\psi(\text{KNO}_3) = 0,54$. Die Dichte bei 350°C beträgt $1,866 \text{ g/cm}^3$. Molmassen: $M(\text{KNO}_3) = 101,1 \text{ g/mol}$, $M(\text{NaNO}_3) = 85,0 \text{ g/mol}$. Berechnen Sie die erforderliche Einwaagen.

Aufgabe 5.10.14 Widerstand

Ein zylindrisches Rohr (Rohr 22×1 , $L = 1 \text{ m}$) mit keramischer Wand (Isolator) ist mit einer Schmelze des Systems $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$, $\psi(\text{NaNO}_3) = 0,50$ gefüllt. Die Temperatur der Schmelze beträgt 600 K . Geben Sie den elektrischen Widerstand in Richtung der Rohrachse an.

Aufgabe 5.10.15 Kaliumnitrat-Schmelze

In einem Tiegel liege eine Stoffmenge von 50 mol KNO_3 vor. Die Substanz sei zu $\beta_A = 60\%$ dissoziiert. Geben Sie an, welche Teilchenarten in welcher Stoffmenge vorliegen.

Aufgabe 5.10.16 Schmelzpunkterniedrigung-1

Atkins [Atk13, S. 180] gibt eine Gleichung zur Berechnung der Schmelzpunkterniedrigung an:

$$\Delta T = \frac{RT_S^2}{\Delta h_E} \cdot \psi_B \quad (5.121)$$

Darin ist R die universelle Gaskonstante, $T_S [\text{K}]$ der Schmelzpunkt der Substanz und Δh_E die Erstarrungsenthalpie. ψ_B ist der Stoffmengenanteil der Fremdkomponente. Überprüfen Sie anhand des Systems KNO_3 mit NaNO_3 als Fremdkomponente, ob der Ansatz von Atkins zutreffend ist.

Aufgabe 5.10.17 Schmelzpunkterniedrigung-2

Eine Schmelze bestehe aus 87 mol KNO_3 und 13 mol NaNO_3 . Der Dissoziationsgrad des Kaliumsalzes wird mit fiktiv 90% , der des Natriumsalzes fiktiv mit 66% angenommen. Berechnen Sie die Schmelzpunkterniedrigung.

Aufgabe 5.10.18 Ionenaustauscher-Kapazität

Ein Ionenaustauscherharz besitze den in Abb. 5.38 gezeigten Aufbau. Die symbolisch dargestellte funktionelle Gruppe „R“ sei die Sulfonsäuregruppe SO_3H . Berechnen Sie die Molmasse des dargestellten Bausteins. Berücksichtigen Sie dabei, dass die dargestellten

aromatischen Ringe insgesamt 6 Bindungen besitzen, von denen jeweils 4 zu nicht dargestellten H-Atomen weisen. Berechnen Sie die Kapazität des Kationenaustauscherharzes in der Einheit mmol/g.

Aufgabe 5.10.19 Ionenaustauscher-Verweilzeit

Eine Ionenaustauschersäule mit der Länge 200 mm und dem Durchmesser 15 mm ist mit einem Harzgranulat gefüllt. Der Volumenanteil des Harzes beträgt 74 %. Die Säule wird mit einer Lösung mit einem Volumenstrom von $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ beaufschlagt. Berechnen Sie die mittlere Verweilzeit.

Aufgabe 5.10.20 Pt100-Widerstand

Ein idealer Temperatursensor vom Typ Pt100 besitzt bei 0°C einen Widerstand von $100,0 \, \Omega$. Geben Sie den Widerstand bei 100°C an.

Aufgabe 5.10.21 Stromkabel

Ein elektrischer Leiter besteht aus einem Kupferdraht, der von einer PVC-Schicht ummantelt ist. Der elektrische Strom, der durch das Kabel geleitet werden kann, ist durch die Möglichkeit begrenzt, Dissipationsleistung an die Umgebung abzugeben.

Berechnen Sie den maximalen Strom I im Leiter sowie die Dissipationsleistung. Es gelten folgende Randbedingungen: Lufttemperatur 40°C , Maximaltemperatur PVC 60°C . Wärmeübergangskoeffizient $\alpha = 100 \text{ W/m}^2\text{K}$. Die Wärmeleitfähigkeit von PVC $\lambda = 0,13 \text{ W/mK}$. Länge $L = 1 \text{ m}$, Querschnitt $A = 1,5 \text{ mm}^2$. $s = 0,4 \text{ mm}$

Der Wärmestrom $\dot{Q}$ durch den Isolatormantel kann wie folgt berechnet werden (vgl. [Pol09, S. 74]):

$$\dot{Q} = 2\pi L \cdot k \cdot (\vartheta_i - \vartheta_a) \quad (5.122)$$

mit

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{1}{r_2 \cdot \alpha} \quad (5.123)$$

mit r_1 [m] Außenradius Kupfer, r_2 [m] Außenradius PVC, ϑ_i Temperatur des Kupfers und ϑ_a die Lufttemperatur, α [$\text{W/m}^2\text{K}$] Wärmeübergangskoeffizient, s [m] Schichtdicke PVC. λ [W/mK] Wärmeleitfähigkeit PVC.

Aufgabe 5.10.22 Elektrodenkessel-Betrieb

Ein Elektrodenkessel hat bei einer Temperatur von 20°C eine Stromaufnahme von 300 A. Bei einer konstanten Betriebsspannung wird bei 45°C ein Strom von 470 A verzeichnet. Ist dies mit der temperaturbedingten Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der Viskosität des Elektrolyten zu erklären?

Aufgabe 5.10.23 Elektrodenkessel-Masse

Wie groß muss die Masse eines Elektrodenkessels sein, wenn bei einer Leistung von 10 MW und einer Betriebsdauer von 1 h der Temperaturanstieg 50 K beträgt?

Aufgabe 5.10.24 Elektrodenkessel-Elektrolyt

Ein Elektrodenkessel besitzt folgende Merkmale: Spannung 10 kW, Leistung 2 MW, Elektrodenfläche 2 m^2 , Elektrodenabstand 2 m. Auf welchen Wert muss die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten eingestellt werden?

Lösungen**Lösung 5.10.1** Geschwindigkeitsänderung

Gemäß Gl. 5.9 ist die Geschwindigkeit v eines Ions indirekt proportional zur Viskosität des Elektrolyten. Daher gilt

$$\frac{v(40)}{v(20)} = \frac{\eta(20)}{\eta(40)} \quad (5.124)$$

In Tab. 11.10 (S.617) sind die dynamischen Viskositäten mit $\eta(20) = 1,0016 \text{ mPas}$ und $\eta(40) = 0,65298 \text{ mPas}$ angegeben:

$$\frac{v(40)}{v(20)} = \frac{1,0016}{0,65298} = 1,53 \quad (5.125)$$

Die Ionen bewegen sich rund 1,5 mal schneller.

Lösung 5.10.2 Ionengeschwindigkeit

Geschwindigkeit v und Feldstärke E sind mit der Beweglichkeit verknüpft. Die Feldstärke ergibt sich aus dem Quotienten von angelegter Spannung U (Potentialdifferenz) und Entfernung L :

$$v = u \cdot E = u \cdot \frac{U}{L} = 6,353 \cdot 10^{-8} \frac{20}{0,08} = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} = 0,95 \text{ mm/min} \quad (5.126)$$

Die Permanganationen bewegen sich mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 mm/min.

Lösung 5.10.3 Ionendurchmesser

Aus der Definition der Ionenbeweglichkeit $u = v/E$ folgt $v = u \cdot E$. Die Geschwindigkeit v ist außerdem unter Annahme des Stokesschen Kräfteansatzes von der Feldstärke abhängig:

$$v = \frac{ze^-}{3\eta\pi d} E = u \cdot E \quad (5.127)$$

Aus einem Vergleich der Koeffizienten folgt

$$\frac{ze^-}{3\eta\pi d} = u \quad (5.128)$$

Diese Beziehung kann nach dem unbekannten Ionendurchmesser d aufgelöst werden. Es gilt

$$d = \frac{ze^-}{3\eta\pi u} = \frac{1,602 \cdot 10^{-19}}{3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 6,353 \cdot 10^{-8}} = 2,52 \cdot 10^{-9} \text{ m} \quad (5.129)$$

Die Überprüfung der Einheitenbilanz erscheint auf den ersten Blick schwierig. Die Einheiten können wie folgt geschrieben werden: z : [-]; e^- : [C]; η : $1 \text{ mPas} = 10^{-3} [\text{Pa s}] = 10^{-3} [\text{Js/m}^3]$, u : $[\text{m}^2/\text{Vs}] = [\text{m}^2\text{C}/(\text{Js})]$; Einsetzen der Zahlenwerte liefert die gewünschte Länge in der Einheit m. Der Ionendurchmesser kann unter den getroffenen Annahmen mit 2,52 nm angegeben werden. Es handelt sich dabei um eine Art Wirkdurchmesser, der sich als Durchmesser der Hydrathülle des Ions verstehen lässt.

Lösung 5.10.4 Leitfähigkeit einer KCl-Lösung

Die elektrische Leitfähigkeit wird unter Verwendung der molaren Grenzleitfähigkeit Λ_m° aus den Ionenbeweglichkeiten berechnet:

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\circ &= v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \\ &= (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) \cdot F \\ &= (1 \cdot 1 \cdot 7,616 \cdot 10^{-8} + 1 \cdot 1 \cdot 7,909 \cdot 10^{-8}) \cdot 96.485 \\ &= 14,98 \cdot 10^{-3} \text{ Sm}^2/\text{mol}\end{aligned}\quad (5.130)$$

Die Konzentration beträgt $c = 0,01 \text{ M} = 0,01 \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$. Die Leitfähigkeit ergibt sich daraus zu

$$\kappa = \Lambda_m^\circ \cdot c = 14,98 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 0,1498 \text{ S/m} \quad (5.131)$$

Dieser Wert weicht vom angegebenen Wert um ca. 6% voneinander ab. Das dargestellte Rechenverfahren gilt streng nur für unendliche Verdünnung und berücksichtigt die Kohlrausch-Korrektur nicht. Für praktische Anwendungen ist die Rechengenauigkeit meist voll ausreichend.

Lösung 5.10.5 Leitfähigkeits-Messzelle

Elektrische Leitfähigkeit κ und Resistivität ϱ sind einander indirekt proportional. Der Widerstand R kann direkt angegeben werden.

$$R = \varrho \cdot \frac{L}{A} = \frac{1}{\kappa} \frac{L}{A} = \frac{1}{0,1498} \cdot \frac{50 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3} \cdot 20 \cdot 10^{-3}} = 166,9 \, \Omega \quad (5.132)$$

Der Widerstand der Messzelle beträgt 166,9 Ohm. Bei der Kontrolle der Einheiten ist zu beachten: $\text{S} = \Omega^{-1}$, $\Omega = \text{Vs/C}$.

Lösung 5.10.6 Leitfähigkeit von Mineralwasser

Die Dissoziationsreaktion von Kalk lautet



Das Löslichkeitsprodukt ist definiert als

$$K_L = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (5.134)$$

wobei die Konzentrationen in der Einheit mol/L angegeben werden. Ohne Anwesenheit von Fremdionen können damit die Konzentrationen berechnet werden:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = \sqrt{K_L} = \sqrt{4,96 \cdot 10^{-9}} = 7,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (5.135)$$

Die molare Grenzleitfähigkeit beträgt

$$\begin{aligned} \Lambda_m^\circ &= \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \\ &= 118,94 \cdot 10^{-4} + 138,6 \cdot 10^{-4} = 0,0257 \text{ Sm}^2/\text{mol} \end{aligned} \quad (5.136)$$

und die Leitfähigkeit

$$\begin{aligned} \kappa &= \Lambda_m^\circ \cdot c \\ &= 0,0257 \text{ Sm}^2/\text{mol} \cdot 7,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 1000 \text{ L/m}^3 \\ &= 1,81 \cdot 10^{-3} \text{ [S/m]} \end{aligned} \quad (5.137)$$

Die in einem Liter gelöste Stoffmenge beträgt $7,04 \cdot 10^{-5}$ mol. Mit der Molmasse von CaCO_3 in Höhe von 100 g/mol folgt die Massenkonzentration mit $m/V = M \cdot n/V = 7,04 \cdot 10^{-3}$ g/L oder auch 7,03 mg/L. Die tatsächliche Konzentration beträgt je nach Mineralwassertyp z. B. 350 mg/L, also das 50-fache des berechneten Wertes. Der Grund dafür liegt darin, dass neben Carbonationen in Mineralwässern auch Hydrogencarbonationen HCO_3^- vorliegen, insbesondere dann, wenn dem Wasser CO_2 zugefügt wird. Dies erhöht sehr stark die Löslichkeiten für Kalk CaCO_3 , was sich auch in deutlich größeren elektrischen Leitfähigkeiten als dem berechneten Wert widerspiegelt.

Lösung 5.10.7 Ionenabstand

Die Konzentration beträgt 0,01 mol/L bzw. 10 mol/m^3 . Die Anzahl der Kationen in diesem Volumen beträgt $N = 10N_A = 6,022 \cdot 10^{24}$ Kationen. Unter der Vorstellung, dass jedem Kation ein würfelförmiges Volumen der Kantenlänge d zur Verfügung steht kann der Abstand als Kantenlänge dieses Würfels verstanden werden:

$$d = \left(\frac{1}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10} \right)^{1/3} = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{ m} \quad (5.138)$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit ergibt sich aus Ionenbeweglichkeit u und Feldstärke E :

$$v = u \cdot E = 7,616 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs} \cdot 100 \text{ V/m} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ m/s} \quad (5.139)$$

Der Zahlenwert für die Ionenbeweglichkeit wird Tab. 11.2, S. 608 entnommen. Die Zeitdauer, in der ein Kation die berechnete Wegstrecke zurücklegt beträgt

$$\Delta t = \frac{d}{v} = \frac{5,5 \cdot 10^{-9}}{7,6 \cdot 10^{-6}} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ s} \quad (5.140)$$

Diese Zeitdauer wird bei einer Rechteckspannung der Frequenz f

$$f = \frac{1}{\Delta t} = \frac{1}{7,3 \cdot 10^{-4}} = 1393 \text{ Hz} \quad (5.141)$$

eingehalten. Die Messung von Leitfähigkeiten in Elektrolyten erfolgt typischerweise mit Wechselspannungen, die Frequenz beträgt etwa 1 kHz.

Lösung 5.10.8 Elektronengeschwindigkeit

Die Energiebilanz liefert

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU_B \quad (5.142)$$

Die Gleichung trägt die Einheit [J]. Im Sinne der Mechanik gilt $1 \text{ J} = 1 \text{ kgm}^2/\text{s}^2$. Die Einheit der Spannung kann auch als $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$ gelesen werden. Die Einheiten sind damit konsistent. Für die Geschwindigkeit wird erhalten

$$\begin{aligned} v &= \sqrt{\frac{2eU_B}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} [\text{C}] \cdot 100 [\text{J/C}]}{9,109 \cdot 10^{-31} [\text{kg}]}} \\ &= 5,93 \cdot 10^6 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Es wird eine Geschwindigkeit erreicht, die etwa dem 0,02-fachen der Lichtgeschwindigkeit entspricht. Bei sehr viel höheren Beschleunigungsspannungen müsste eine Zunahme der Elektronenmasse durch relativistische Effekte berücksichtigt werden.

Lösung 5.10.9 Bahnradius

Der Bahnradius ist durch Gl. 5.43 gegeben:

$$r = \frac{mv}{eB} = \frac{9,109 \cdot 10^{-31} [\text{kg}] \cdot 5,9 \cdot 10^6 [\text{m/s}]}{1,602 \cdot 10^{-19} [\text{C}] \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} [\text{Vs/m}^2]} = 0,0337 \text{ m} \quad (5.143)$$

Die Einheit des Zählers ist [kg m/s]. Die Einheit des Nenners lautet

$$\frac{\text{CVs}}{\text{m}^2} = \frac{\text{Js}}{\text{m}^2} = \frac{\text{Nms}}{\text{m}^2} = \frac{\text{Ns}}{\text{m}} = \frac{\text{kg m s}}{\text{s}^2 \text{m}} = \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (5.144)$$

Der Quotient besitzt damit die Einheit [m]. Die errechnete Länge zeigt, dass die Kreisbahn hinreichend klein ist, um in den Glaskolben zu passen.

Die Umlauffrequenz f ist das Verhältnis zwischen Geschwindigkeit v und Bahnlänge $2\pi r$.

$$f = \frac{v}{2\pi r} = \frac{5,9 \cdot 10^6 [\text{m/s}]}{2\pi \cdot 0,0337 [\text{m}]} = 28 \cdot 10^6 [\text{s}^{-1}] \quad (5.145)$$

Die Umlauffrequenz beträgt 28 MHz. Betrachtungen dieser Art zeigen, dass Elektronen klein, leicht und sofern Kraftfelder wirken, sehr schnell sind.

Lösung 5.10.10 Gelelektrophorese

Die Geschwindigkeit des Proteins beträgt

$$v = \frac{\delta x}{\Delta t} = \frac{47 \cdot 10^{-3}}{6000} = 7,83 \cdot 10^{-6} \text{ m/s} \quad (5.146)$$

Die Ionenbeweglichkeit ist das Verhältnis aus Geschwindigkeit und Feldstärke

$$u = \frac{v}{E} = \frac{7,83 \cdot 10^{-6}}{900} = 8,70 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs} \quad (5.147)$$

mit dem dekadischen Logarithmus

$$u^+ = \log_{10}(8,70 \cdot 10^{-9}) = -8,0603. \quad (5.148)$$

Mit diesem Zwischenergebnis kann eine graphische Lösung mittels Abb. 5.25 ermittelt werden. Die Lösung kann auch rechnerisch ermittelt werden: Der Logarithmus der Ionenbeweglichkeit steht mit der Molmasse in einer quadratischen Beziehung:

$$u^+ = b_0 + b_1 M^+ + b_2 (M^+)^2 \quad (5.149)$$

Die Molmasse wird durch Auffinden der Nullstelle

$$b_2 M^{+2} + b_1 M^+ (b_0 - u^+) = 0 \quad (5.150)$$

bestimmt. Es gilt

$$M^+ = \frac{-b_1 \pm \sqrt{(b_1^2 - 4b_2(b_0 - u^+))}}{2b_2} \quad (5.151)$$

Einsetzen der Koeffizienten liefert

$$M^+ = 2,899; M^+ = 4,44726 \quad (5.152)$$

Dies führt auf die Molmassen $M = 792 \text{ g/mol}$ und $M = 28.000 \text{ g/mol}$. Der kleinere der Werte scheidet aus, da die Kalibrierkurve für Proteine im Molmassenbereich $14 \cdot 10^3 < M < 212 \cdot 10^3$ ermittelt wurde. Es handelt sich um das Protein Carboanhydrase, welches Bestandteil des Kalibrierstandards ist.

Lösung 5.10.11 Molmasse

Die Interpolation der logarithmischen Werte liefert

$$\frac{u_C^+ - u_B^+}{u_A^+ - u_B^+} = \frac{M_C^+ - M_B^+}{M_A^+ - M_B^+} \quad (5.153)$$

Da die Ionenbeweglichkeiten sich aus Wegstrecken, Laufzeit und Feldstärke berechnen, Laufzeiten und Feldstärke in allen Ausdrücken gleich sind, reicht es aus, die logarithmischen

Längen L^+ in die Berechnung einzusetzen.

$$\frac{L_C^+ - L_B^+}{L_A^+ - L_B^+} = \frac{M_C^+ - M_B^+}{M_A^+ - M_B^+} \quad (5.154)$$

Auflösen nach der unbekannten Molmasse liefert

$$M_C^+ = M_B^+ + (M_A^+ - M_B^+) \cdot \frac{L_C^+ - L_B^+}{L_A^+ - L_B^+} \quad (5.155)$$

Die einzelnen Größen besitzen die folgenden Werte: $M_A^+ = 4,462$; $M_B^+ = 4,6335$; $L_A^+ = 1,6700$; $L_C^+ = 1,60206$; $L_B^+ = 1,4683$;

Einsetzen der Werte liefert

$$M_C^+ = 4,6335 + (4,462 - 4,6335) \cdot \frac{1,60206 - 1,4683}{1,6700 - 1,4683} = 4,5198 \quad (5.156)$$

Dies führt zur Molmasse $M_C = 10^{4,5198} = 33,1 \text{ kDa}$.

Lösung 5.10.12 Wegstrecke

Geschwindigkeit, Ionenbeweglichkeit und Feldstärke sind wie folgt mit einander verknüpft:

$$v := \frac{\Delta L}{\Delta t} = u \cdot E \quad (5.157)$$

Die enthaltene Ionenbeweglichkeit ist für eine gewählte Kombination aus Protein, Art der Vorbehandlung und Gelsorte eine konstante Größe. In erster Näherung ist sie unabhängig von der Größe der angelegten Feldstärke. Es folgt

$$\frac{\Delta L}{\Delta t} \cdot \frac{1}{E} = \text{const.} \quad (5.158)$$

Werden zwei Fälle A und B mit einander verglichen so gilt ferner

$$\frac{\Delta L_A}{\Delta t_A} \frac{1}{E_A} = \frac{\Delta L_B}{\Delta t_B} \frac{1}{E_B} \quad (5.159)$$

Die zu erwartende Wegstrecke beträgt damit

$$\Delta L_B = \frac{\Delta t_B}{\Delta t_A} \frac{E_B}{E_A} \Delta L_A \quad (5.160)$$

Das Verhältnis der Feldstärken ist identisch mit dem Verhältnis der angelegten Elektrophoresespannung. Einsetzen der Werte liefert

$$\Delta L_B = \frac{120 \text{ min}}{100 \text{ min}} \frac{70 \text{ V}}{90 \text{ V}} \cdot 33 \text{ mm} = 30,8 \text{ mm} \quad (5.161)$$

Wichtiger als die exakte Einhaltung aller geplanten Bedingungen ist offenbar die genaue Protokollierung der tatsächlichen Untersuchungsparameter. Im Zweifelsfall ist durch ein gesondertes Experiment zu zeigen, dass die Ionenbeweglichkeit unabhängig von der angelegten Feldstärke ist.

Lösung 5.10.13 Eutektische Mischung

Die gesamte Stoffmenge sei n . Die Stoffmenge der Komponente A beträgt $n_A = \psi_A \cdot n$, die Stoffmenge der Komponente B $n_B = \psi_B \cdot n$.

Die Masse der Komponente A beträgt $m_A = M_A \cdot n_A = M_A \cdot \psi_A \cdot n$. Für die Komponente B gilt analog $m_B = M_B \cdot n_B = M_B \cdot \psi_B \cdot n$.

Der Massenanteil der Komponente A (= KNO_3) beträgt

$$\begin{aligned}\xi_A &= \frac{m_A}{m_A + m_B} \\ &= \frac{M_A \cdot \psi_A}{M_A \cdot \psi_A + M_B \cdot \psi_B} \\ &= \frac{101,1 \cdot 0,54}{101,1 \cdot 0,54 + 85,0 \cdot 0,46} \\ &= 0,583\end{aligned}\tag{5.162}$$

Der Massenanteil der Komponente B beträgt $\xi_B = 1 - \xi_A = 1 - 0,583 = 0,417$. Die Gesamtmasse beträgt $m_{\text{ges}} = \varrho \cdot V = 1,866 \cdot 1000 = 1866 \text{ g}$. Die Masse der Komponente A beträgt

$$m_A = \xi_A \cdot m_{\text{ges}} = 0,583 \cdot 1866 = 1088 \text{ g}\tag{5.163}$$

die Masse der Komponente B (NaNO_3)

$$m_B = \xi_B \cdot m_{\text{ges}} = 0,417 \cdot 1866 = 778 \text{ g}\tag{5.164}$$

Damit ist die Mischung bestimmt.

Lösung 5.10.14 Widerstand

Der Widerstand eines Leiters beträgt

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{L}{A}\tag{5.165}$$

Die elektrische Leitfähigkeit kann Tab. 11.5, S.611 entnommen werden. Sie beträgt $\kappa = 0,776 \text{ S/cm} = 77,6 \text{ S/m} = 77,6 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Der Widerstand beträgt damit

$$R = \frac{1}{77,6} \frac{1}{\frac{\pi}{4} (20 \cdot 10^{-3})^2} = 41 \text{ } \Omega\tag{5.166}$$

Der elektrische Widerstand kann benutzt werden, um messtechnisch festzustellen, ob Salz in geschmolzener Form oder in fester Form vorliegt.

Lösung 5.10.15 Kaliumnitrat-Schmelze

Die Dissoziation erfolgt gemäß



Die Stoffmenge n beträgt

$$n = 2\beta_A \cdot n_{A0} + (1 - \beta_A) \cdot n_{A0} \quad (5.168)$$

Eine Stoffmenge $\beta_A \cdot n_{A0}$ dissoziiert und bildet die zweifache Stoffmenge an Teilchen. Die Stoffmenge $(1 - \beta_A) \cdot n_{A0}$ dissoziiert nicht. Auflösen liefert

$$n_A = (1 + \beta_A) \cdot n_{A0} = (1 + 0,6) \cdot 50 = 80 \text{ mol} \quad (5.169)$$

Im System liegen 30 mol K^+ -Ionen, 30 mol NO_3^- -Ionen und 20 mol undissoziierte KNO_3 -Moleküle vor. Durch den Schmelzvorgang hat sich die Anzahl an Teilchen im System erhöht.

Lösung 5.10.16 Schmelzpunkterniedrigung-1

Der Schmelzpunkt von reinem KNO_3 ist mit 337°C angegeben, die Erstarrungsenthalpie mit 9620 J/mol (vgl. Tab. 11.6, S.612). Ein Stoffmengenanteil von $x_B = 0,13$ führt zu einer Schmelzpunkterniedrigung von 337°C auf 300°C , also um $\Delta T = 37 \text{ K}$.

Einsetzen liefert:

$$\Delta T = \frac{8,314 \cdot (273,15 + 337)^2}{9620} \cdot 0,13 = 41,8^\circ\text{C} \quad (5.170)$$

Die wahre Schmelzpunkterniedrigung wird mit 37°C angegeben. Die Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert ist nur mäßig gut. Bei der genauen Anwendung der von Atkins mitgeteilten Gleichung ist zu berücksichtigen, dass beide Stoffe möglicherweise mit unterschiedlichen Dissoziationsgraden vorliegen.

Lösung 5.10.17 Schmelzpunkterniedrigung-2

Infolge der Dissoziation liefert die Komponente A (KNO_3) folgende Stoffmenge an Teilchen

$$n_A = (1 + \beta_A) \cdot n_{A0} = (1 + 0,9) \cdot 87 = 165,3 \text{ mol} \quad (5.171)$$

entsprechend die Komponente B (NaNO_3)

$$n_B = (1 + \beta_B) \cdot n_{B0} = (1 + 0,66) \cdot 13 = 21,6 \text{ mol} \quad (5.172)$$

Der Stoffmengenanteil ψ_B beträgt damit

$$\psi_B = \frac{21,6}{21,6 + 165,3} = 0,116 \quad (5.173)$$

Die Schmelzpunktserniedrigung nach der von Atkins mitgeteilten Gleichung beträgt damit

$$\Delta T = \frac{8,3145 \cdot (273 + 337)^2}{9620} \cdot 0,116 = 37,3 \text{ K} \quad (5.174)$$

Der so ermittelte Zahlenwert entspricht dem von Janz [Jan79] mitgeteilten Wert. Durch eine genaue Untersuchung der Schmelzpunkterniedrigung können die Dissoziationsgrade der beteiligten Komponenten nicht ermittelt werden, durch Ansätze in der Form

$$(1 + \beta_A) = k(1 + \beta_B) \quad (5.175)$$

kann aber die Verhältniszahl k grob abgeschätzt werden. Ferner ist zu beachten, dass sowohl der Schmelzpunkt als auch die Erstarrungsenthalpie experimentell gewonnene Daten sind, die mit einem gewissen Messfehler verbunden sind. Die Methode findet damit schnell ihre Grenzen.

Lösung 5.10.18 Ionenaustauscher-Kapazität

Der dargestellte Baustein enthält 5 Gruppen des Typs $-\text{CH}_2-$, 4 Gruppen des Typs $-\text{CH}-$, 3 aromatische Ringe mit der Summenformel C_6H_4 und 2 Sulfonsäuregruppen $-\text{SO}_3\text{H}$. Das entspricht 27 C-Atomen, 28 H-Atomen, 2 S-Atomen und 6 O-Atomen. Die Molmasse beträgt

$$M = 27 \cdot 12,011 + 28 \cdot 1,008 + 2 \cdot 32,065 + 6 \cdot 15,999 = 512,645 \text{ g/mol}$$

Harz der Masse 512,645 g entspricht einem mol. Diese Masse kann 2 mol Kationen binden. Die Kapazität entspricht dem Aufnahmevermögen von 1000 g. Die Kapazität K beträgt

$$K = \frac{2}{512,645} \cdot 1000 = 3,90 \text{ mol/kg} = 3,90 \text{ mmol/g}$$

Der von Ackermann [Ack74] angegebene Wert von 5 mmol/g wird nicht erreicht.

Wird der in Abb. 5.38 dargestellte Aufbau mit dem Aufbau eines realen Harzes verglichen, so kommen zwei wesentliche Abweichungen in Frage:

- Kettenlänge: In der Abbildung ist die nahezu minimale Kettenlänge dargestellt. Eine Vergrößerung der Kettenlänge würde eine geringere Kapazität bedeuten.
- Vernetzungsgrad: Der dargestellte Baustein enthält je zwei Sulfonsäuregruppen einen aromatischen Ring, der die beiden benachbarten Ketten verbindet und damit zu einer Vernetzung führt. Bei technisch nutzbaren Harzen besitzt der Vernetzungsgrad Werte zwischen 1 % und 8 % (vgl. [Ard73, S.31]). Fehlen einige der vernetzenden Ringe, so sinkt die Molmasse und es steigt die Kapazität.

Wird unterstellt, dass im Grenzfall eines unvernetzten Harzes die verbindenden aromatischen Ringe fehlen, so kann das Rechenergebnis korrigiert werden. Je Ring mit funktionaler

Gruppe tritt 1 – CH – Gruppe und 2 – CH₂ – Gruppen auf. Das entspricht 9 C-Atomen, 9 H-Atomen, 1 S-Atom und 3 O-Atomen. Die Molmasse beträgt damit

$$M = 9 \cdot 12,011 + 9 \cdot 1,008 + 3 \cdot 15,999 + 1 \cdot 32,065 = 197,233 \text{ g/mol} \quad (5.176)$$

Für diese Konfiguration beträgt die Kapazität

$$K = \frac{1}{197,233} \cdot 1000 = 5,07 \text{ mol/kg} = 5,07 \text{ mmol/g} \quad (5.177)$$

Damit wird der von Ackermann angegebene theoretische Wert für eine Obergrenze der Kapazität voll erreicht.

Lösung 5.10.19 Ionenaustauscher-Verweilzeit

Das Volumen der Säule beträgt

$$V_{\text{ges}} = L \cdot \frac{\pi}{4} d^2 = 20 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot 1,5^2 = 35,34 \text{ cm}^3 \quad (5.178)$$

Der Volumenanteil der Harzkügelchen beträgt 74 %. Dieser Wert entspricht der hexagonal dichtesten Kugelpackung und entspricht damit einer Art Obergrenze für die Packungsdichte der Harzkügelchen. Das in der Säule befindliche Flüssigkeitsvolumen beträgt

$$V_{\text{Fluid}} = (1 - 0,74) \cdot V_{\text{ges}} = (1 - 0,74) \cdot 35,34 = 9,2 \text{ cm}^3 \quad (5.179)$$

Die Verweilzeit τ ist der Quotient aus Volumen und Volumenstrom

$$\tau = \frac{V_{\text{Fluid}}}{\dot{V}} = \frac{9,2 \text{ cm}^3}{5 \text{ cm}^3/\text{min}} = 1,83 \text{ min} = 110 \text{ s} \quad (5.180)$$

Dies ist die früheste Zeit, nach der in die Säule eintretende Ionen am gegenüberliegenden Ende wieder austreten können. In der Praxis ist die Bestimmung der Verweilzeit schwieriger, da der Volumenanteil des Harzes aufgrund der Quellung eine unbekannte Größe darstellt. Vielmehr bietet sich eine direkte Messung an.

Lösung 5.10.20 Pt100-Widerstand

Es gilt $R(\vartheta) = \rho(\vartheta) \cdot L/A$. Wenn unterstellt wird, dass sich weder Länge noch Querschnitt des Leiters ändern folgt

$$R(100) = R(0) \cdot \frac{\rho(100)}{\rho(0)} \quad (5.181)$$

Die Resistivität kann entsprechend Tab. 5.5 berechnet werden:

$$R(100) = 100 \cdot \frac{135,62 \cdot 10^{-9}}{96,95 \cdot 10^{-9}} = 139,89 \Omega \quad (5.182)$$

Lösung 5.10.21 Stromkabel

Der Radius des Kupferleiters beträgt

$$r_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4A}{\pi}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4 \cdot 1,5}{\pi}} = 0,691 \text{ mm} \quad (5.183)$$

Außenradius Kupfer und Innenradius PVC sind identisch. Der Außenradius PVC beträgt $r_2 = r_1 + s = 1,091 \text{ mm}$. Die Resistivität ist von der maximalen Temperatur abhängig, die erreicht werden darf. Diese beträgt 60°C .

$$\rho(60) = 15,43 \cdot 10^{-9} (1 + 4,388 \cdot 10^{-3} \cdot 60) = 19,49 \cdot 10^{-9} \Omega\text{m} \quad (5.184)$$

Für den Widerstand des Leiters wird errechnet

$$R(60) = \rho(60) \cdot \frac{L}{A} = 19,49 \cdot 10^{-9} \frac{1}{1,5 \cdot 10^{-6}} = 0,013 \Omega \quad (5.185)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient k folgt aus der Berechnung

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{0,17} \ln \frac{1,091}{0,691} + \frac{1}{1,091 \cdot 10^{-3} \cdot 100} = 11,852 \text{ mK/W} \quad (5.186)$$

Der auf die Einheitslänge bezogene Wärmedurchgangskoeffizient beträgt

$$k = \frac{1}{11,852} = 0,0843 \text{ W/m K} \quad (5.187)$$

Damit kann der maximale Wärmestrom bestimmt werden:

$$\dot{Q} = 0,0843 \text{ W/m K} \cdot 2\pi \cdot 1 \text{ m} \cdot (60 - 40 \text{ K}) = 10,59 \text{ W} \quad (5.188)$$

Dieser abgegebene Wärmestrom entspricht der elektrischen dissipativen Leistung P

$$\dot{Q} = P = U \cdot I = R \cdot I^2 \quad (5.189)$$

woraus der maximale Strom folgt

$$I = \sqrt{\frac{\dot{Q}}{R}} = \sqrt{\frac{10,59 \text{ W}}{0,013 \Omega}} = 28,55 \text{ A} \quad (5.190)$$

Kabel diesen Querschnitts werden üblicherweise mit 16 A Sicherungen abgesichert. Unter normalen Bedingungen bietet eine 16 A Sicherung also genügend Schutz vor thermischer Überlastung. Bei hohen Umgebungstemperaturen oder aber eingeschränkten Wärmeübergangsbedingungen kann die thermische Beanspruchung zum Versagen eines Kabels führen.

Lösung 5.10.22 Elektrodenkessel-Betrieb

Die elektrische Leitfähigkeit κ ist proportional zur Beweglichkeit u der Ionen. Die Beweglichkeit eines Ions nimmt zu, wenn die Viskosität des flüssigen Elektrolyten abnimmt. Beweglichkeit und Viskosität verhalten sich indirekt proportional. Wenn also die Viskosität abnimmt, nimmt die Beweglichkeit zu, ebenso wie die elektrische Leitfähigkeit. Bei konstanter Spannung nimmt also auch der Strom zu. Die Daten der Viskosität für Wasser sind Tab. 11.10 zu entnehmen: $\eta(20^\circ\text{C}) = 1,0 \text{ mPas}$, $\eta(45^\circ\text{C}) = 0,596 \text{ mPas}$. Strenge Proportionalität aller Größen sowie konstante Ionenradien unterstellt, würde sich ein theoretisches Verhältnis der Ströme ergeben zu

$$\frac{I(45^\circ\text{C})}{I(20^\circ\text{C})} = \frac{\eta(20^\circ\text{C})}{\eta(45^\circ\text{C})} = \frac{1,0 \text{ mPas}}{0,596 \text{ mPas}} = 1,68 \quad (5.191)$$

Die beobachtbaren Ströme bei den entsprechenden Temperaturen stehen im Verhältnis

$$\frac{I(45^\circ\text{C})}{I(20^\circ\text{C})} = \frac{470 \text{ A}}{300 \text{ A}} = 1,56 \quad (5.192)$$

Die Zunahme des Stroms bei einer Temperaturzunahme wird in erster Näherung durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Elektrolyten erklärt. Weitere Einflüsse wie z. B. die Änderung der Hydrathülle, der Dichte, der Wechselwirkung zwischen den Ionen treten vermutlich simultan auf, sie beeinflussen die Beweglichkeit der Ionen aber nur nachrangig.

Lösung 5.10.23 Elektrodenkessel-Masse

Die eingespeicherte Wärme beträgt

$$Q = P \cdot \tau = 10 \cdot 10^3 \text{ kW} \cdot 1 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s/h} = 36 \cdot 10^6 \text{ kJ} \quad (5.193)$$

Aus $Q = mc_p \Delta \vartheta$ folgt

$$m = \frac{Q}{c_p \Delta \vartheta} = \frac{36 \cdot 10^6 \text{ kJ}}{4,19 \text{ kJ/kgK} \cdot 50} = 172 \text{ t} \quad (5.194)$$

Die erforderliche Masse beträgt 172 t.

Lösung 5.10.24 Elektrodenkessel-Elektrolyt

Zunächst werden aus der Spannung und Leistung der Strom und der Widerstand berechnet:

$$I = \frac{P}{U} = \frac{2 \cdot 10^6 \text{ W}}{10 \cdot 10^3 \text{ V}} = 200 \text{ A} \quad (5.195)$$

$$R = \frac{U}{I} = \frac{10 \cdot 10^3}{200} = 50 \Omega \quad (5.196)$$

Wegen $R = 1/\kappa \cdot L/A$ folgt

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{L}{A} = \frac{1}{50 \, \Omega} \frac{2 \, \text{m}}{2 \, \text{m}^2} = 0,02 \, \text{S/m} \quad (5.197)$$

Der erforderliche Wert liegt etwa 1 Zehnerpotenz unter der Leitfähigkeit z. B. eines Mineralwassers. Der Elektrolyt besteht also aus Wasser, das teilweise mittels eines Ionenaustauschers von Ionen befreit wurde.

Literatur

Literatur zu 5.1

- [Atk13] Atkins, P.W.; de Paula, J.; Physikalische Chemie. 5. Auflage, 2013. Wiley-VCH, Verlag, Weinheim.
- [Brd82] Brdička, R.; Grundlagen der physikalischen Chemie. 15. Auflage, 1982. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- [Mes02] Meschede, D.; Gerthsen Physik. 21. Auflage, 2002. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Sti95] Stieß, M.; Mechanische Verfahrenstechnik 1 2. Auflage, 1995. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Tip15] Tipler, P.A.; Mosca, G.; Wagner, J.; Physik für Wissenschaftler und Ingenieure. 7. Auflage, 2015. Springer Spektrum.

Literatur zu 5.2

- [Atk13] Atkins, P.W.; de Paula, J.; Physikalische Chemie. 5. Auflage, 2013. Wiley-VCH, Verlag, Weinheim.
- [Brd82] Brdička, R.; Grundlagen der physikalischen Chemie. 15. Auflage, 1982. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.

Literatur zu 5.3

- [Lau07] Lautenschläger H.; Physik 2. Elektrizität, Magnetismus, Wellenoptik. 2007. Stark Verlagsgesellschaft mbH, Freising.
- [Mes02] Meschede, D.; Gerthsen Physik. 21. Auflage, 2002. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Tip15] Tipler, P.A.; Mosca, G.; Wagner, J.; Physik für Wissenschaftler und Ingenieure. 7. Auflage, 2015. Springer Spektrum.

Literatur zu 5.4

- [Duv14] Duvinage, B.; Schilde, U.; Uhlemann, J.; Experimente für die Behandlung der Eigenschaften von Komplexverbindungen – Experimentiervorschriften. www.chem.uni-potsdam.de/groups/didaktik/forschung_mat/komplexe/experimente_komplexchemie.pdf 2014. Potsdam.
- [Jan95] Strähle, J.; Schweda, E.; Jander-Blasius. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 14. Auflage, 1995. S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- [Rie88] Riedel, E.; Anorganische Chemie. 1988. Walter de Gruyter. Berlin, New York.
- [Sch78] Schröder, B.; Rudolph, J.; Experimente aus der Chemie. 1978. Verlag Chemie, Weinheim.

Literatur zu 5.5

- [Det05] Detmer, U.; Folkerts, M.; Kächler, E.; Sönnichsen, A.; Intensivkurs Biochemie. 2005. Elsevier Urban Fischer, München, Jena.
- [Vol11] Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E.; Organische Chemie. 5. Auflage 2011. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Literatur zu 5.6

- [Atk13] Atkins, P.W.; de Paula, J.; Physikalische Chemie. 5. Auflage, 2013. Wiley-VCH, Verlag, Weinheim.
- [Jan67] Janz, G.J.; Molten Salts Handbook. 1967. Academic Press, New York, London.
- [Jan79] Janz, G.J.; Allen, C.B.; Bansal, N.P. et al. Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Salt Systems. National Standard Reference Data System. Molten Salts Data Center, Cogswell Laboratory. 1979. Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York.
- [Lan56] Langhammer, G.; Versuche zur Physikalischen Chemie. 1956. Volk und Wissen Volkseigener Verlag, Berlin.
- [Moo86] Moore, W.J.; Hummel, D.O.; Physikalische Chemie. 4. Auflage, 1986. Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [Per84] Perry, R.H.; Green, D.W.; Chemical Engineers Handbook. 6th edition, 1984. McGraw-Hill.

Literatur zu 5.7

- [Ack74] Ackermann, G.; Ingelt, W.; Möbius, H.-H. et al. Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie. Lehrbuch. 1974. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [Ard73] Arden, T.V.; Wasserreinigung durch Ionenaustausch. 1973. Vulkan-Verlag, Essen.
- [Dia84] Dialer, K.; Onken, U.; Leschonski, K.; Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik. 1984. Carl Hanser Verlag, München, Wien.
- [HCP15] Haynes, W.M., Lide, D.R.; Bruno, T.J.; CRC Handbook of Chemistry and Physics. 96. Hrsg., 2015. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [Rul11] Ruland, A.; Ruland, U.; Küster-Thiel. Rechentafeln für die chemische Analytik. 107. Auflage, 2011. Verlag Walter de Gruyter, Berlin.
- [Jan95] Strähle, J.; Schweda, E.; Jander-Blasius. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 14. Auflage, 1995. S. Hirzel Verlag, Stuttgart.

Literatur zu 5.8

- [HCP15] Haynes, W.M., Lide, D.R.; Bruno, T.J.; CRC Handbook of Chemistry and Physics. 96. Hrsg., 2015. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [Mes02] Meschede, D.; Gerthsen Physik. 21. Auflage, 2002. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Pol09] Polifke, W.; Kopitz, J.; Wärmeübertragung. Grundlagen, analytische und numerische Methoden. 2. Auflage, 2009. Pearson Studium, München.
- [Tip15] Tipler, P.A.; Mosca, G.; Wagner, J.; Physik für Wissenschaftler und Ingenieure. 7. Auflage, 2015. Springer Spektrum.
- [Wed87] Wedler, G.; Lehrbuch der Physikalischen Chemie. 3. Auflage, 1987. Verlag Chemie, Weinheim.

Literatur zu 5.9

- [Ell15] Eller, D.; Integration erneuerbarer Energien mit Power-to-Heat in Deutschland. 2015. Springer Vieweg, Wiesbaden.
- [HCP15] Haynes, W.M., Lide, D.R.; Bruno, T.J.; CRC Handbook of Chemistry and Physics. 96. Hrsg., 2015. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [Lin00] Linse, H.; Fischer, R.; Elektrotechnik für Maschinenbauer. 10. Auflage, 2000. B.G. Teubner Verlag, Leipzig, Wiesbaden.
- [VDI] VDI-Wärmeatlas. 10. Auflage, 2006. Springer Verlag.
- [Atk96] Atkins, P.W.; Physikalische Chemie. 2. Auflage, 1996. VCH Verlagsgesellschaft.
- [Jan67] Janz, G.J.; Molten Salts Handbook. 1967. Academic Press. New York, London.
- [HCP94] Lide, D. R. et al. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75. Hrsg., 1994. CRC Press Inc.

Inhaltsverzeichnis

6.1	Lokal-Elemente	224
6.1.1	Oxidation und Reduktion	224
6.1.2	Fällungsreaktionen	225
6.1.3	Räumlich getrenntes „Lokalelement“	227
6.1.4	Versuchsaufbau Lokalelement	228
6.1.5	V Versuchsergebnisse Lokalelement	228
6.2	Evans-Element	230
6.2.1	Sauerstoff-Korrosion	230
6.2.2	Versuchsaufbau Evans-Element	233
6.2.3	Ergebnisse zum Evans-Element	234
6.3	Spannungsreihe	235
6.3.1	Galvanische Kette	235
6.3.2	Versuchsaufbau Spannungsreihe	237
6.3.3	Auswertung Versuch Spannungsreihe	237
6.4	Elektrodenverhalten	240
6.4.1	Grundlagen	240
6.4.2	Untersuchungsmethoden	244
6.4.3	Versuchsaufbau potentiostatische Elektrolyse	247
6.4.4	Ergebnisse zur potentiostatischen Elektrolyse	249
6.5	Übungsaufgaben	252
	Literatur	256

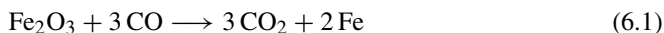
6.1 Lokal-Elemente

6.1.1 Oxidation und Reduktion

Der Begriff Oxidation leitet sich vom Wort Oxygenium (Säurebildner) ab. Die Säurebildung lässt sich z. B. aus der Reaktion der Elemente Schwefel, Kohlenstoff, Phosphor mit Sauerstoff zu SO_2 , CO_2 , P_2O_5 feststellen. Diese früher als „Oxyde“ bezeichneten Substanzen bilden in wässriger Lösung Schweflige Säure H_2SO_3 , Kohlensäure H_2CO_3 oder Phosphorsäure H_3PO_4 .

Später wurde erkannt, dass auch andere Elemente Reaktionen mit Sauerstoff eingehen. Beispiele hierfür sind Wasserstoff, Kalium, Natrium, Calcium usw. unter Bildung von H_2O , K_2O , Na_2O , CaO . Bei diesen Reaktionen wurde festgestellt, dass ein Verbrennen der Edukte zu einer Zunahme der Masse führte. Ein einfaches Beispiel ist die Reaktion von Eisen (z. B. in Form einer Eisenwolle) mit Luftsauerstoff oder Reinsauerstoff bei höheren Temperaturen (Flamme) unter Bildung von Fe_2O_3 bzw. anderen Oxiden.

Die Umkehrung der Oxidation im historischen Sinn ist entsprechend mit einer Abnahme der Masse verbunden, es wurde also eine sog. Reduktion festgestellt. Ein Beispiel hierfür ist die Umsetzung von Eisenoxid mit Kohlenstoffmonoxid im Hochofen gemäß



Dies führte dazu, dass auch heute noch bestimmte Brennstoffe wie H_2 , CO , CH_4 als reduzierende Gase bezeichnet werden.

Der Begriff der Oxidation wurde im Laufe der Geschichte der Chemie mehrfach umgedeutet. Der aktuelle Stand ist der, dass bestimmte Atomgruppen (z. B. die Alkali-Elemente Li, K, Na usw.) eine Elektronenkonfiguration besitzen, die bei chemischen Reaktionen zu einer Abgabe eines Elektrons führen. Es entstehen dabei „einwertige“ Kationen. Die Lösung dieser Oxide in Wasser führen keineswegs zur Bildung von Säuren, sondern vielmehr zur Bildung von Basen. Dies ist der Erkenntnispunkt, bei dem die ursprüngliche Bedeutung des Begriffs vollständig verloren geht. Heute wird der Vorgang der Elektronenabgabe als Oxidation bezeichnet. Wenn ein Elektron abgegeben wird muss ein Reaktionspartner existieren, der ein Elektron aufnimmt, was heute in der verallgemeinerten Begriffsbestimmung als Reduktion bezeichnet wird. Oxidation und Reduktion treten in chemischen Reaktionen also immer gemeinsam auf. Reaktionen dieser Art werden als Redox-Reaktionen bezeichnet. Es kann aber nicht verallgemeinert werden, dass Kationen und Anionen entstehen. Bei einigen Reaktionen entstehen auch Produkte, bei denen die Bindungen der Atome nicht als ionische, sondern als kovalente Bindungen bezeichnet werden.

Bei der Reaktion von Calcium mit Sauerstoff



ändert sich die „Wertigkeit“ des Calciumatoms vom Wert null in der elementaren Form zur Wertigkeit +II in der gebundenen Form. Der Sauerstoff nimmt zur Vervollständigung seiner Elektronenkonfiguration zu einem sog. Oktett zwei Elektronen auf. Der Sauerstoff wird also reduziert und nimmt die Wertigkeit –II an. Die Wertigkeit von Elementen in Verbindungen ist bei einigen Elementen z. B. den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen und den Halogenen meist festgelegt auf die Werte I, II und –I, bei einigen Elementen können durchaus auch mehrere Wertigkeiten auftreten. Ein Vertreter ist z. B. das Eisen, das in den Wertigkeiten +II und +III auftreten kann, teilweise sogar in einer einzigen Verbindung simultan. Beispiele sind die Verbindungen FeO , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 .

Die Richtung des Elektronentransfers während einer Reaktion entscheidet darüber, ob eine Oxidation oder eine Reduktion stattfindet. Zur Vertiefung des Themas Oxidationszahlen wird auf die Literatur zur allgemeinen Chemie verwiesen, z. B. auf [Mor14, S. 236].

6.1.2 Fällungsreaktionen

Wird ein Zinkblech in eine 1 M Lösung von Kupfersulfat getaucht, so tritt spontan eine chemische Reaktion auf. Nach wenigen Augenblicken hat sich das Zinkblech mit elementarem, sehr feinteiligem Kupfer überzogen. Bei Verlängerung der Versuchsdauer kann es, ein hinreichend großes Zinkblech vorausgesetzt, zu einer vollständigen Entfärbung der Lösung kommen. Ein ähnlicher Befund stellt sich ein, wenn ein frisch geschmirgelter und polierter Stab aus technischem Eisen (z. B. in Form eines größeren Nagels, vgl. Abb. 6.1) in eine Kupfersulfat-Lösung getaucht wird.

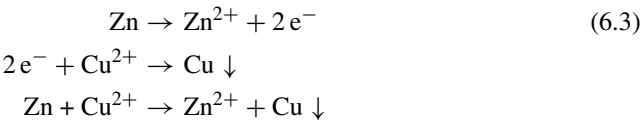
Zu Beginn der Reaktion weist die Lösung die typische blaue Färbung auf. Es bilden sich recht schnell massive Niederschläge elementaren Kupfers, die sehr schlecht auf dem metallischen Untergrund anhaften. Bei längerer Reaktionszeit wird die Kupfersulfatlösung vollständig entfärbt. Die sich bildende grünliche Färbung basiert auf der Bildung des Hexaaquo-eisen-II-Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, einer Verbindung aus Fe^{2+} -Ionen und Wasser (vgl. [Jan95, S. 416]). Brauntöne entstehen durch die Einwirkung von Luftsauerstoff. Im Fall des Eisen-

Abb. 6.1 Reaktion von Eisennägeln mit einer 1 M CuSO_4 -Lösung. Von links nach rechts: frische Lösung, Nagel und Lösung nach 20, 40, 60 und 120 min bzw. 24 h



stabs gehen Fe^{2+} oder Fe^{3+} -Ionen in Lösung. Diese Ionen können mit einer Lösung aus gelbem oder rotem Blutlaugensalz nachgewiesen werden.

Im Falle des Zinkblechs vollzieht sich folgende Reaktion:



Positiv geladene Kupferionen nehmen Elektronen auf. Elementares Kupfer wird abgeschieden. Die Elektronen entstammen der Entladung neutraler Zinkatome, die darauf hin als Zn^{2+} -Ionen in Lösung gehen. Nach ausreichend langer Wartezeit hat sich die Kupfersulfatlösung vollständig entfärbt. In der Lösung befinden sich zu diesem Zeitpunkt Zn^{2+} -Ionen, die durch eine Indikatorreaktion nachgewiesen werden können. Dithizon bildet mit Zn^{2+} in alkalischer, neutraler und essigsauerer Lösung ein purpurrotes Komplexsalz (vgl. [Jan95, S. 639]). Falls vermutet wird, dass noch Cu^{2+} -Ionen in der Lösung vorhanden sind, ist verdünnte Natronlauge zuzugeben. Kupfer fällt als unlösliches Hydroxid aus und kann durch Filtration abgetrennt werden.

Eine systematische Untersuchung kann mit einer Anzahl von Metallen (Zink, Blei, Kupfer und Silber) in verschiedenen Lösungen erfolgen (vgl. [Buk72, S. 54]), und zwar ZnSO_4 –, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ –, CuSO_4 – und AgNO_3 –Lösung. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. 6.1 zusammengestellt.

Die Fällungsreaktionen scheinen eine Reihenfolge der Metalle entsprechend



zu implizieren. Immer, wenn ein metallischer Niederschlag des Metalls-B auf der festen Oberfläche des Metalls-A festzustellen ist, dann befinden sich Ionen der Metalls A in der Lösung. Immer wenn ein Niederschlag ausbleibt, dann lassen sich diese Ionen nicht feststellen.

Der dafür verantwortliche Vorgang kann anhand eines Experiments mit räumlich getrenntem „Lokalelement“ demonstriert werden.

Tab. 6.1 Fällung verschiedener Metalle aus Lösungen

Metall	Lösung			
	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ag^+
Zn	–	X	X	X
Pb	0	–	X	X
Cu	0	0	–	X
Ag	0	0	0	–

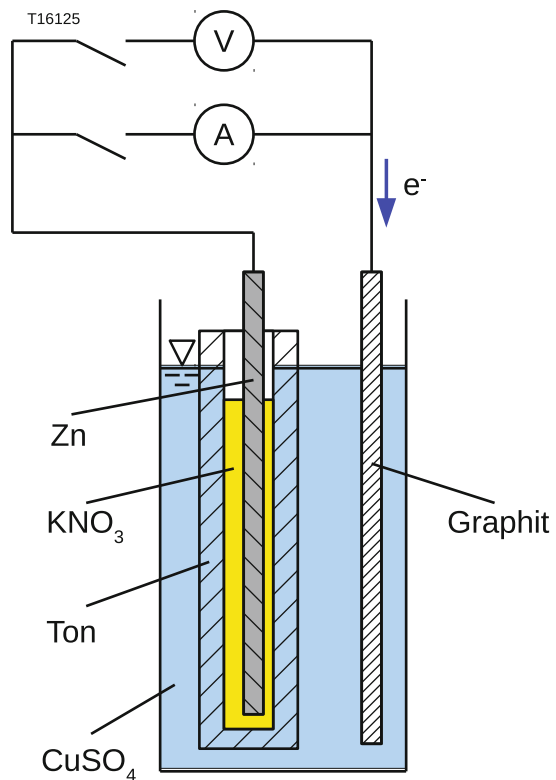
0- keine Fällung, X-Fällung

6.1.3 Räumlich getrenntes „Lokalelement“

Ein poröser Tonzylinder wird auf Vorschlag von Bukatsch [Buk72, S. 57] mit 1 M KNO_3 -Lösung gefüllt, in die ein Streifen Zinkmetall getaucht wird. Der Zylinder wird in ein Becherglas gestellt, das mit einer 1 M CuSO_4 -Lsg. gefüllt ist. Das Tonmaterial ist porös, durch die mit Flüssigkeit gefüllten Poren können Ionen wandern, eine makroskopische Vermischung der beiden Flüssigkeiten wird jedoch bei kurzen Versuchszeiten weitgehend verhindert. Ein im äußeren Bereich eingestellter Graphitstab wird, wie in Abb. 6.2 dargestellt, elektrisch kontaktiert.

Zink wird im Inneren des Zylinders unter Elektronenabgabe oxidiert, Kupferionen außerhalb des Zylinders durch Elektronenaufnahme reduziert. Durch die dargestellte Schaltung liefert der Strom ein Maß für die je Zeiteinheit abgeschiedene Kupfermenge bzw. die in Lösung gehende Zinkmenge. Zinkmenge und Kupfermenge sind streng gekoppelt. Der Versuch besitzt den Vorteil, dass in jedem der beiden Halbräume einer der Teilvorgänge räumlich separiert abläuft. Im Inneren des Zylinders lassen sich die Zn^{2+} -Ionen unabhängig von den außen vorhandenen Cu^{2+} -Ionen nachweisen.

Abb. 6.2 Räumlich getrenntes Lokalelement. Über den äußeren Leiterkreis fließen Elektronen zum Graphitstab. Hier scheidet sich elementares Kupfer ab. Der im Inneren des Tonzylinders befindliche Elektrolyt reichert sich während des Vorgangs mit Zn^{2+} -Ionen an



6.1.4 Versuchsaufbau Lokalelement

Vorversuch Lokalelement Als Vorbereitung des Versuchs wird ein kleiner Vorversuch durchgeführt. Ein schmaler Blechstreifen technischen Zinks wird mittels eines Korund-Schmirgelpapiers (Körnung 200 Körner/cm²) blank poliert. Die frisch geschmirgelte Oberfläche wird mit ölfreier Druckluft oder Papier von allen sichtbaren Spuren des Schliffs befreit und mittels einer Analysenwaage gewägt. Anschließend wird der Blechstreifen in einen schmalen Glaszylinder gestellt, in dem sich eine 0,1 M CuSO₄-Lösung befindet. Nach 30 min wird der Streifen entnommen und an der Umgebungsluft getrocknet. Der auf der Oberfläche des Streifens befindliche Niederschlag wird mit einem Spatel vorsichtig abgeschabt, aufgefangen und gewägt. Der Zinkstreifen wird ebenfalls gewägt. Nach der Reaktionsgleichung 6.3 sollten die beteiligten Stoffmengen einander äquivalent sein. Es gilt

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} = n_{\text{Zn}} \quad (6.5)$$

Zur Überprüfung wird der Quotient

$$R = \frac{(n_{\text{Cu}} - n_{\text{Zn}})/2}{(n_{\text{Cu}} + n_{\text{Zn}})/2} \quad (6.6)$$

gebildet. Der Nenner dieses Terms entspricht dem Mittelwert der übertragenen Stoffmenge. Der Zähler entspricht der mittleren Abweichung der beiden Stoffmengen. Der Quotient entspricht einem mittleren Messfehler.

Räumlich getrenntes „Lokalelement“ Der Versuchsaufbau entspricht der in Abb. 6.2 dargestellten Anordnung. Ein gut gewässerter Zylinder wird mit einer 1 M KNO₃-Lösung gefüllt und für 30 min in ein Becherglas mit einer Lösung der gleichen Konzentration gestellt. Dies sorgt für eine gute Durchfeuchtung des Tonmaterials.

In den Tonzylinder wird ein Zinkstreifen gestellt, der oben aus dem Zylinder herausragt und elektrisch kontaktiert ist. Anschließend wird der Tonzylinder in ein schmales Becherglas mit einer 0,1 M CuSO₄-Lösung gestellt. Ein sauberer Graphitstab (Durchmesser 5 mm) wird ebenfalls in diese Lösung gestellt. Ein Amperemeter wird mit dem Graphitstab und dem Zinkblech verbunden. Die Spannung zwischen beiden Elektroden wird mit einem Voltmeter überwacht.

6.1.5 Versuchsergebnisse Lokalelement

Versuch Zink-Lokalelement Ein schmaler Streifen aus technischem Zinkblech wird in eine 1 M CuSO₄-Lösung getaucht. Es bildet sich sofort ein Überzug aus schwarz erscheinendem metallischen Kupfer. Die Einwirkungsdauer beträgt exakt 15 min. Nach dieser Zeit wird der Kupferbelag abgewischt und mit dem Kupferschlamm in der Lösung vereinigt.

Nach dem Trocknen des Blechs wird vorsichtig alles Kupfer mit einem Spatel abgeschabt. Der Kupferschlamm ist durch Filtration von der Lösung abzutrennen. Zinkverlust und die Masse des gebildeten Kupfers wird durch Wägung ermittelt. Die Breite des Blechs beträgt 15 mm, die Eintauchtiefe 63 mm.

Im vorliegenden Experiment beträgt die Zehrung des Zinkblechs

$$\Delta m_{\text{Zn}} = 2,446 \text{ g} \quad \Delta n_{\text{Zn}} = \frac{2,446}{65,409} = 37,4 \text{ mmol} \quad (6.7)$$

Die Menge des gebildeten Kupfers wird mit

$$\Delta m_{\text{Cu}} = 2,564 \text{ g} \quad \Delta n_{\text{Cu}} = \frac{2,564}{63,546} = 40,3 \text{ mmol} \quad (6.8)$$

ermittelt. Der Mittelwert der gebildeten Stoffmenge beträgt 38,85 mmol. Der relative Messfehler beträgt

$$R = \frac{40,3 - 37,4}{38,85} = 0,037 \quad (6.9)$$

Interessant ist die während der spontan ablaufenden Reaktion übertragene Ladung zu bestimmen. Es gilt

$$Q = n \cdot z \cdot F = 38,85 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 96485 = 7500 \text{ C} \quad (6.10)$$

Diese übertragene Ladung entspricht einem Strom I in Höhe von

$$I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{7500}{15 \cdot 60} = 8,33 \text{ A} \quad (6.11)$$

Die Stromdichte j kann aus Strom und den Abmessungen des Blechs ermittelt werden:

$$j = \frac{I}{A} = \frac{8,333}{2 \cdot 15 \cdot 10^{-3} \cdot 63 \cdot 10^{-3}} = 4400 \frac{\text{A}}{\text{m}^2} \quad (6.12)$$

Es tritt eine erhebliche Stromdichte auf.

Versuch „Räumlich getrenntes“ Lokalelement Das räumlich getrennte Lokalelement gemäß Abb. 6.2 wird durch Schließen von Schaltern in Betrieb genommen. Wird der Stromfluss durch das Amperemeter ermöglicht, wird der sog. Kurzschluss-Strom ermittelt. Er nimmt im konkreten Versuch zunächst 30 mA an, strebt aber nach kurzer Versuchszeit höheren Werten in der Größenordnung 60 mA an. Bezogen auf die Graphitelektrode (Durchmesser 8 mm, Eintauchtiefe 100 mm) ergibt sich eine Stromdichte von ca. 24 A/m^2 , einem vergleichsweise geringen Wert. In dem Stromkreis, in dem das Voltmeter angeordnet ist, wird die Leerlaufspannung gemessen. Diese beträgt zunächst 750 mV, fällt aber schnell auf kleinere Werte um 700 mV ab. Das gleichzeitige Schließen beider Schalter ist nicht sinnvoll, da ideale Amperemeter einen Innenwiderstand von null besitzen. In diesem Kurzschlussfall bricht die Spannung ein und sollte theoretisch den Wert null besitzen.

Der Vergleich der Stromdichten aus beiden Experimenten zum Lokalelement liefert mit 4400 A/m^2 und 24 A/m^2 sehr stark unterschiedliche Werte. Dies ist auf Transportwiderstände verschiedener Art, z. B. auf den Transportwiderstand für Ionen durch den Tonzyylinder zurückzuführen. Stabile Werte für Strom oder Spannung können mit dieser Anordnung nicht gewonnen werden.

6.2 Evans-Element

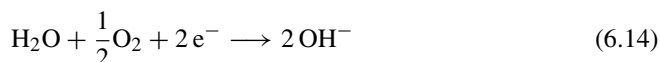
6.2.1 Sauerstoff-Korrosion

Galvanische Zellen entstehen, wenn zwei Halbzellen miteinander verschaltet werden. Eine der Halbzellen umfasst die Anode. An ihr läuft in die Oxidationsreaktion ab. Die Anode befindet sich in einem Elektrolyten, der als Anolyt bezeichnet wird. Entsprechend befindet sich die Kathode im Katholyt. Die Verschaltung erfordert zwei Teilschritte. Zum einen werden beide Elektroden mittels eines äußeren elektrischen Leiters verbunden. Anolyt und Katholyt müssen in einen Kontakt gebracht werden, der eine Leitung von Ionen erlaubt. In einem solchen System besteht in der Regel eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden. Ursache hierfür sind immer Redox-Reaktionen, die an den Kontaktflächen zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden stattfinden.

Das Evans-Element (vgl. [Eva65, S. 32]) ist ein galvanisches Element, bei dem zwei identische Eisenbleche in eine Salzlösung tauchen. Eines dieser Bleche wird von unten mit einem stetigen Strom Luftblasen versorgt. Abb. 6.3 verdeutlicht den prinzipiellen Aufbau. Evans konnte nachweisen, dass im äußeren Leiter ein Strom fließt. Die Ursache für diesen Stromfluss sind die zum Rosten des Eisens führenden chemischen Reaktionen. An der Anode (Minuspol) geht Eisen in Lösung:

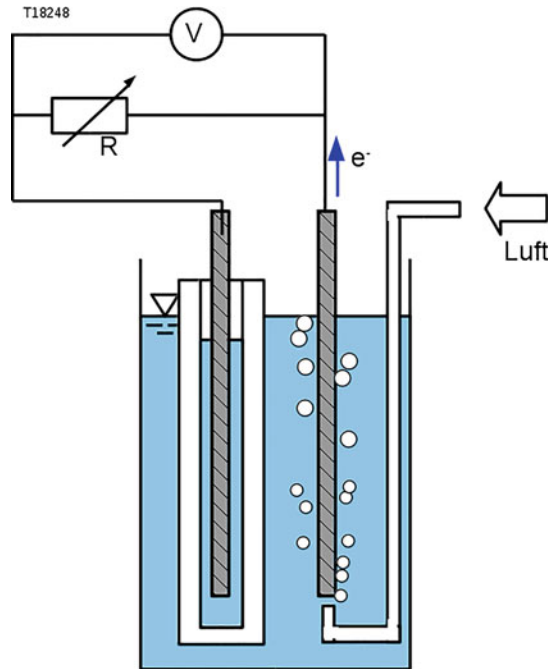


Sauerstoff geht in einem ersten Schritt in der belüfteten Halbzelle von der Gasphase auf die flüssige Phase über und dort in Lösung. In einiger Entfernung von der Blechoberfläche wird eine Sauerstoffkonzentration erreicht, die vom Sauerstoffgehalt der Luft und von der Temperatur der Salzlösung abhängig ist. Unmittelbar an der Oberfläche verarmt die Lösung an Sauerstoff infolge der chemischen Reaktion. Es besteht also ein Konzentrationsgradient in der Lösung, der zu einem diffusiven Transport des Sauerstoffs zur Kathodenoberfläche führt. Die Reaktion des Sauerstoffs ist eine Reduktion, sie läuft an der Kathode ab.



Damit handelt es sich um ein Redox-System.

Abb. 6.3 Evans-Zelle zur Demonstration des Korrosionsverhalten von Stahl an Luft



Der Umsatz dieser Reaktion ist nur sehr schwer im Voraus berechenbar. Die Ruhepotentialdifferenz, also die Spannung bei unterbrochenem äußeren Leiter, hängt nach Danneel¹ (vgl. [Dan05, S. 153]) von einem Ausdruck gemäß

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{p_A}{p_B} \right) \quad (6.15)$$

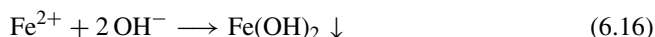
ab. p_A und p_B sind im heutigen Sprachgebrauch die Aktivitäten (Konzentrationen) des gelösten Sauerstoffs in der flüssigen Phase unmittelbar oberhalb der Elektrodenoberflächen. Diese Konzentrationen sind proportional zum Partialdruck des Sauerstoffs in der Luft. Im Bereich der Anode verarmt der Elektrolyt nach einiger Zeit an Sauerstoff, im Bereich der Kathode reichert sich der Sauerstoff bis zu dem Sättigungswert an, der durch das Henry-Gesetz beschrieben wird. Die Gleichung von Danneel ist in diesem vorliegenden Fall aber leider nicht zur Vorhersage geeignet, da im Anodenraum die Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase unbestimmt ist. Die Nachlieferung des Sauerstoffs im Anodenraum ist praktisch unkontrolliert.

Die wesentliche Aussage der von Danneel mitgeteilten Gleichung ist aber, dass der Partialdruck des Sauerstoffs im Kathodenraum von Bedeutung ist. Weitere Einflussfaktoren sind der Strömungszustand des Fluids in der Umgebung der Elektroden.

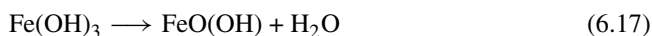
¹Heinrich Danneel, deutscher Chemiker, 1867–1942.

Der Umsatz kann aber mit einer in Abb. 6.3 dargestellten Versuchsanordnung direkt gemessen werden. Der leicht messbare Strom ist der umgesetzten Menge an Eisen und Sauerstoff jeweils proportional. In jedem Fall ist dieser Strom aber begrenzt, da der Sauerstoff diffusiv an die Elektrodenoberfläche nachgeliefert werden muss. Aus diesem Grund wird der maximal messbare Strom auch als Diffusionsgrenzstrom bezeichnet.

In dem System treten einige Nebenreaktionen auf. Insbesondere können Eisen- und Hydroxidionen unlösliches Eisen-II-Hydroxid (grünlich) bilden.

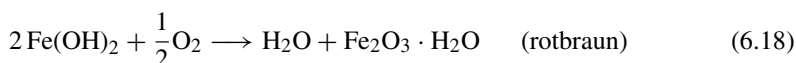


Ein Teil des Eisen-II kann auch weiter zum Eisen-III oxidieren, darauf hin bildet sich Eisen-III-Hydroxid, das aber unter Abspaltung von Wasser zum Eisen-III-oxidhydroxid zerfallen kann.

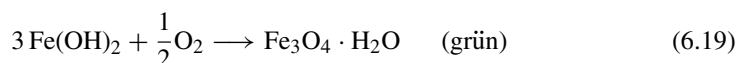


Das in Lösung gegangene Eisen liegt demnach zum Teil in Form gelöster Ionen vor und zum Teil als ausgeflockter Feststoff. Alle Eisenspezies erscheinen in Pastellfarbtönen, die von moosgrün über ockergelb und rotbraun (rostbraun) reichen können.

Kortüm [Kor72] (vgl. auch [Bin16, S.315]) gibt an, dass bei Überschreitung des Löslichkeitsproduktes Eisenhydroxid ausfällt. Dieses kann durch weiteren gelösten Sauerstoff zu Rost weiter reagieren



Bei Sauerstoffmangel ist die Bildung von Magnetit möglich



mit der Folgereaktion



Eisen besitzt offenbar zahlreiche Oxide und Hydroxide, in denen die Oxidationsstufen II oder III oder sogar beide gleichzeitig auftreten können. Die Anwesenheit von Magnetit lässt sich mit einem Magneten überprüfen: Es wird vom Magneten angezogen.

Das Evans-Element trägt zum Verständnis der Vorgänge im Evans-Tropfenversuch (vgl. [Eva65, S.34] sowie Abb. 6.4) bei. Ein auf einer Eisenoberfläche ruhender Tropfen verursacht im Zentrum des Tropfens eine Eisenzehrung. Dort gehen Eisenionen in Lösung. Elektronen wandern im Eisenmaterial vom Zentrum radial nach außen. Sauerstoff tritt über die Tropfenoberfläche in den Tropfen ein. In der Peripherie kommt es zur Reduktion des Sauerstoffs. Die Potentialdifferenz tritt auf, da die Diffusionswege des Sauerstoffs im Zentrum länger sind als in der Peripherie. Hydroxidionen wandern radial nach innen, Eisenionen radial nach außen. Am Ort des Zusammentreffens bildet sich Eisenhydroxid, das ausfällt und

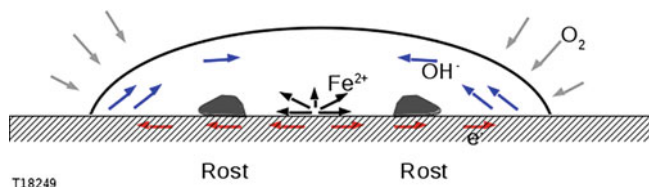


Abb. 6.4 Korrosion in einem Wassertropfen nach Evans

einen ringförmigen Niederschlag bildet. Evans berichtet, dass sich die radiale Bewegung der Ionen in einem vertikal orientierten Magnetfeld nachweisen lässt: Der Tropfen wird durch die Lorentzkraft in Rotation versetzt, die bei Umpolung des Magnetfeldes die Drehrichtung ändert.

6.2.2 Versuchsaufbau Evans-Element

Zwei Eisenbleche oder solche aus unlegiertem Stahl (Breite 45 mm, Länge 200 mm) werden in eine 0,1 mol/L KCl-Lösung bis zu einer Tauchtiefe von etwa 60 mm eingetaucht. Beide Elektroden sind durch eine Tonzelle voneinander getrennt. Diese hat die Aufgabe, die Elektrolyten an einer gegenseitigen Vermischung zu hindern. In einen Elektrolytraum wird durch eine Schlauch oder Rohrleitung ein mäßiger Volumenstrom Luft eingeblasen. Hierdurch wird der Elektrolyt mit Sauerstoff gesättigt. Sauerstoff wird reduziert, der belüftete Teilraum beinhaltet damit die Kathode.

Beide Elektroden sind über einen äußeren Leiter verbunden, in dem sich eine Präzisionswiderstandsdekade befindet. Es handelt sich um einen einstellbaren und ablesbaren Widerstand. Der Spannungsabfall über den Widerstand wird per Millivoltmeter gemessen und erlaubt damit die manuelle Erfassung einer Strom-Spannungskennlinie.

Die Korrosionsreaktion wird eine Weile aufrecht gehalten (z. B. 1 h). Anschließend kann versucht werden, mögliche Reaktionsprodukte (OH^- , Fe^{2+} , Fe^{3+}) nachzuweisen. Es bildet sich Rost. Dieser kann mit einem Magneten untersucht werden.

Der Versuchsaufbau erlaubt verschiedene Experimente. Zum einen kann durch Variation des Widerstandes im äußeren Leiter die Strom-Spannungskennlinie der Zelle untersucht werden. Der Aufbau entspricht einer einfachen, nicht leistungsfähigen elektrochemischen Spannungsquelle. Das Ziel ist die Erfassung eines Wertes für den Kurzschlussstrom und die Leerlaufspannung nach vorheriger Belastung. Insbesondere der Kurzschlussstrom gibt Aufschluss über den übergelassenen Stoffstrom und damit über die Korrosionsgeschwindigkeit.

In einem weiteren Versuch kann der Widerstand des äußeren Leiters auf einen konstanten Wert gestellt werden (z. B. 100 Ω) und der zeitliche Verlauf des Spannungsabfalls erfasst werden. Dies gibt Informationen über die chemische Alterung der Oberfläche während des Rostens.

Der Aufbau kann dazu einladen, das Korrosionsverhalten mit verändertem Elektrolyten zu studieren, z. B. durch Ansäuern mit einer starken, aber verdünnten Säure (HCl , H_2SO_4). In einer Variante kann die Belüftung auch mit reinem Sauerstoff zur Anhebung des Partialdrucks oder durch Belüftung mit reinem Stickstoff zu dessen Absenkung erfolgen.

6.2.3 Ergebnisse zum Evans-Element

Abb. 6.5 zeigt den Spannungs-Zeit-Verlauf eines Evans-Elements. Zu Beginn der Messung sind Elektroden und Elektrolyt identisch. Die Potentialdifferenz zwischen beiden Leitern ist null. Unmittelbar nach Eintreffen der ersten Luftblasen schnellte die Potentialdifferenz nach oben. Nach 5–7 min hat der Elektrolyt der belüfteten Seite eine Gleichgewichtskonzentration an gelöstem Sauerstoff erreicht. Ein maximaler Strom in der Größenordnung von 1,1 mA fließt durch den Lastwiderstand. Zu bemerken ist, dass die Spannung nach Erreichen eines Maximums langsam abfällt. Dies basiert unter anderem darauf, dass feste Reaktionsprodukte entstehen und diese den Stofftransport behindern. Ein räumlicher Ausgleich der Konzentration des gelösten Sauerstoffs würde ebenfalls den Strom mindern.

In Abb. 6.6 ist der Zusammenhang zwischen Stromdichte j [A/m^2] und der Klemmenspannung U [mV] des Evans-Elements dargestellt. Die Daten wurden durch Veränderung des Lastwiderstands erhalten. Sinnvoll ist eine Werteabfolge z. B. in der Form 1, 2, 5, 10,

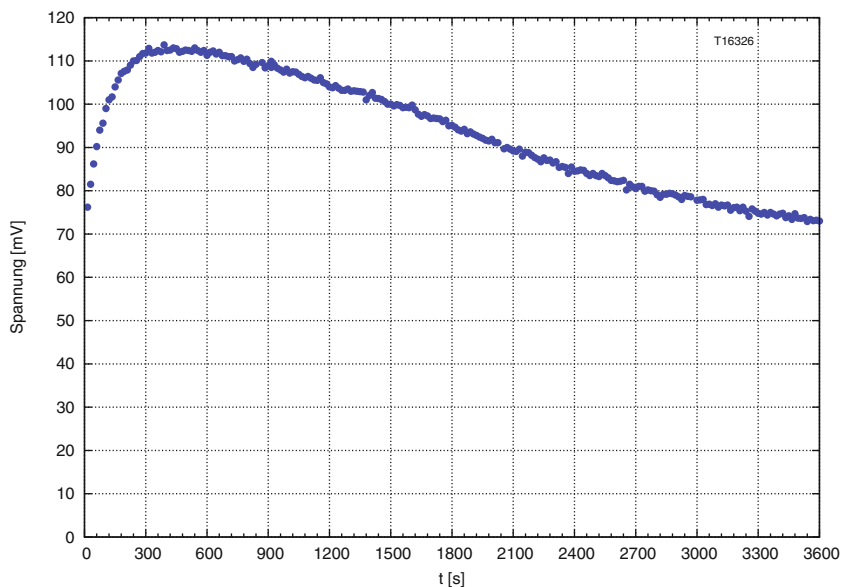


Abb. 6.5 Spannungs-Zeit-Verlauf eines Evans-Elements. Elektrolyt 0,1 M KCl, Eisenelektroden 60×45 mm, Lastwiderstand $100 \, \Omega$

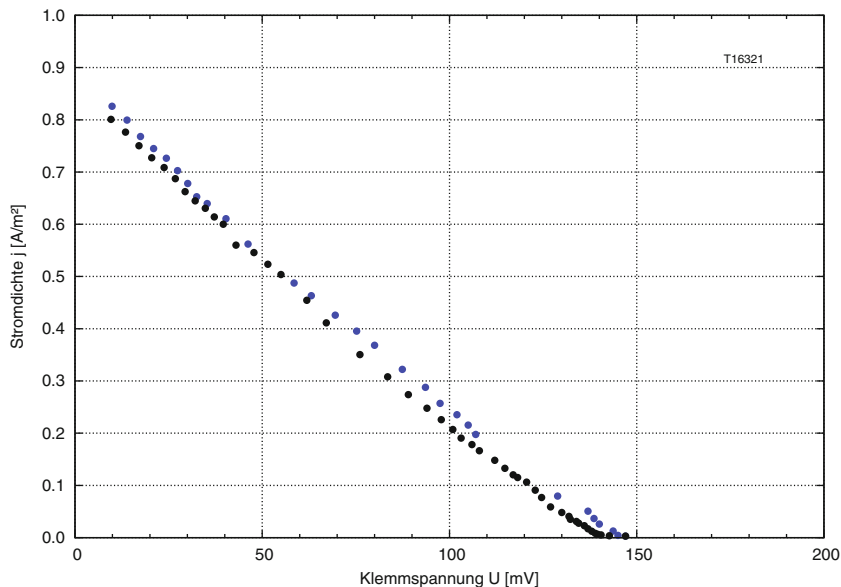


Abb. 6.6 Stromdichte-Spannungsverlauf eines Evans-Elements. Elektrolyt 0,1 M KCl, Stahlelektroden 70×45 mm

20, 50, ... $10^4 \Omega$. Die Daten folgen gut einer Funktion

$$j = b_0 - b_1 \cdot U \quad \text{mit } b_0 = 0,858 \text{ A/m}^2, \quad b_1 = 0,006 \text{ A/(m}^2 \cdot \text{mV)} \quad (6.21)$$

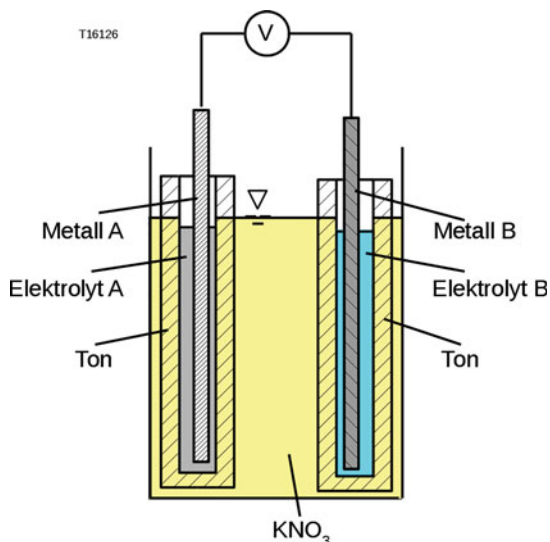
Die Leerlaufspannung beträgt 143 mV, die Kurzschlussstromdichte $0,858 \text{ A/m}^2$. Die Anordnung zeigt in überzeugender Weise, dass ein elektrochemischer Vorgang die Korrosion bestimmend beeinflusst. Dieser Vorgang wird durch lokal unterschiedliche Sauerstoffzufuhr zum Werkstoff hervorgerufen. In einer realen Korrosionssituation entzieht sich der Strom einer genauen Erfassung, steht aber mit der Korrosionsrate in proportionalem Zusammenhang. Der Strom ist aber dem Stoffumsatz proportional und bestimmt damit die Korrosionsrate und damit auch, wie schnell ein Eisenbauteil verrostet.

6.3 Spannungsreihe

6.3.1 Galvanische Kette

Eine Halbzelle besteht aus der Kombination eines Metalls und einer Elektrolytlösung, die Kationen desselben Elements enthält. Je zwei dieser Halbzellen können kombiniert werden, wenn die beiden Elektrolyten durch ein sog. Diaphragma getrennt werden. Dabei handelt es sich um ein System, das für Ionen durchlässig ist. In einzelnen Fällen existieren

Abb. 6.7 Aufbau eines aus zwei Halbzellen bestehenden galvanischen Elements



auch Diaphragmen, die nur für bestimmte Ionenarten durchlässig sind. In diesem Fall wird das Diaphragma auch als semipermeables Diaphragma oder vereinfacht als semipermeable Membran bezeichnet. Eine Kombination zweier Halbzellen und eines Diaphragmas wird als Galvanische Kette² bezeichnet.

Abb. 6.7 zeigt den Aufbau einer galvanischen Kette. Im Fall der Kombination Zn/ZnSO_4 und Cu/CuSO_4 wird der Aufbau auch als Daniell-Element bezeichnet. Der dargestellte Aufbau ist geeignet, einzelne Halbzellen einfach zu wechseln und so durch systematische Kombination der Materialien zu einer Durchmusterung des Verhaltens der Metalle zu gelangen. Die Auswahl der Anionen in diesem Experiment ist nahezu beliebig. Es ist allerdings sicherzustellen, dass das entsprechende Salz über eine hinreichende Löslichkeit verfügt. Ferner sollte ausgeschlossen sein, dass ein Anion im Falle der diffusiven Wanderung in der Gegenhalbzelle zu einer unerwünschten Reaktion, z. B. in Form der Bildung unlöslicher Niederschläge oder gasförmiger toxischer Produkte führt. Letztendlich spielt auch der Preis der Chemikalien eine für Experimentatoren nicht unerhebliche Rolle.

Auf eine besondere Art der Halbzelle soll kurz eingegangen werden, die sog. Wasserstoffelektrode. Auch Wasserstoff ist in der Lage, oxidiert zu werden. Wasserstoff ist ein Gas mit einer sehr hohen Diffusionsrate. Wie lässt sich eine Oberfläche mit elektrolytisch wirksamem Wasserstoff belegen? Hierzu existieren verschiedene Methoden. Eine einfache Methode ist die Durchführung einer Elektrolyse, also einer elektrochemischen Spaltung von Wasser mittels Graphitstäben als Elektroden. In diesem Fall entsteht an einer der Elektroden Sauerstoff, an der anderen Elektrode Wasserstoff. Dieser Wasserstoff bindet sich über Adsorption an die Oberfläche einer Graphitelektrode. Trotz aller Einfachheit dieser Methode entsteht der

²Luigi Galvani, italienischer Arzt und Physiker, 1737–1798.

Nachteil, dass auf diese Art vorbereitete Elektroden nur einen endlichen Wasserstoffvorrat binden können, die Versuchszeit ist entsprechend auf kurze Zeiten beschränkt. Im Lauf der Nutzung reichert sich die Wasserstoffbelegung der Oberfläche ab, es ist also nicht damit zu rechnen, stationäre Bedingungen erzielen zu können.

Zum Ausgleich dieser nachteiligen Effekte wurde eine Standard-Wasserstoff-Elektrode konzipiert, die auch als Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um eine Platin-Elektrode, der ständig gasförmiger Reinwasserstoff zugeführt wird. Wasserstoffbläschen entweichen einem kleinen Röhrchen, steigen in dem Elektrolyten auf und überstreichen gleichförmig die Platinoberflächen. Als Elektrolyt wird eine 1 M Lösung von Chlorwasserstoff (Salzsäure) verwendet. Der Druck des Wasserstoffs sollte dem Normdruck $p_N = 1,01325$ bar entsprechen. Die Temperatur sollte aus praktischen Gründen 25°C betragen.

Die Spannung der Galvanischen Ketten sollte mit einem Spannungsmessgerät überwacht werden, dass über einen sehr hohen Innenwiderstand verfügt, damit der resultierende Strom möglichst klein wird. Im Grenzfall eines Stroms bzw. einer Stromdichte $j = \text{null}$ wird die Leerlaufspannung des Elements gemessen. Speziell in der älteren Literatur werden sehr viel Überlegungen zu der Ausführung der Spannungsmessung angestellt. Erwähnenswert ist die sog. Poggendorffsche Kompensationsschaltung, bei der eine Gegenspannung angelegt wird, die eine stromfreie Messung der Zellspannung erlaubt. Auf eine Darstellung wird verzichtet, da moderne Voltmeter über Innenwiderstände in der Größenordnung von $10\text{ M}\Omega$ und mehr verfügen. Der resultierende Fehler zumindest aus praktischer Sicht akzeptabel klein wird.

6.3.2 Versuchsaufbau Spannungsreihe

Bukatsch [Buk72] schlägt zur Untersuchung der Spannungsreihe der Metalle einen Versuchsaufbau gemäß Abb. 6.7 vor. Je zwei Tonzylinder mit unterschiedlichen Metall-Elektrolytkombinationen werden in einen ionenleitenden Kontakt durch Einbringung in ein Becherglas mit einer 10 %igen KNO_3 -Lösung gebracht. Durchgeführt werden Experimente mit den in Tab. 6.2 zusammengestellten Kombinationen:

Bei der Durchführung der Messungen ist streng auf die Polung des Spannungsmessgerätes zu achten. Die Versuche 1–6 dienen der direkten Ermittlung der Spannungen zwischen den metallischen Halbketten untereinander, die Versuche 10–11 liefern die Spannungen gemessen gegen die Standard-Wasserstoff-Elektrode.

6.3.3 Auswertung Versuch Spannungsreihe

Die Ergebnisse der Messungen der Potentialdifferenzen ist in Tab. 6.3 dargestellt. Die ermittelten Daten können wie in Abb. 6.8 visualisiert werden.

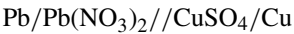
Tab.6.2 Versuchsplan zur Messung der Spannungsreihe

Versuchs-Nr.	Kette	
1	Zn/ZnSO ₄	Pb(NO ₃) ₂ /Pb
2	Zn/ZnSO ₄	CuSO ₄ /Cu
3	Zn/ZnSO ₄	AgNO ₃ /Ag
4	Pb/Pb(NO ₃) ₂	CuSO ₄ /Cu
5	Pb/Pb(NO ₃) ₂	AgNO ₃ /Ag
6	Cu/CuSO ₄	AgNO ₃ /Ag
10	Zn/ZnSO ₄	HCl/H ₂ /Pt
11	Pb/Pb(NO ₃) ₂	HCl/H ₂ /Pt
12	Pt/H ₂ /HCl	CuSO ₄ /Cu
13	Pt/H ₂ /HCl	AgNO ₃ /Ag

Tab.6.3 Versuchsplan zur Messung der Spannungsreihe

Versuchs-Nr.	Kette		Spannung (V)
1	Zn/ZnSO ₄	Pb(NO ₃) ₂ /Pb	0,62
2	Zn/ZnSO ₄	CuSO ₄ /Cu	1,08
3	Zn/ZnSO ₄	AgNO ₃ /Ag	1,50
4	Pb/Pb(NO ₃) ₂	CuSO ₄ /Cu	0,46
5	Pb/Pb(NO ₃) ₂	AgNO ₃ /Ag	0,88
6	Cu/CuSO ₄	AgNO ₃ /Ag	0,42
10	Zn/ZnSO ₄	HCl/H ₂ /Pt	−0,76
11	Pb/Pb(NO ₃) ₂	HCl/H ₂ /Pt	−0,13
12	Pt/H ₂ /HCl	CuSO ₄ /Cu	+0,34
13	Pt/H ₂ /HCl	Ag/AgNO ₃	+0,79

Die gemessenen Potentiale unterliegen den Rechenregeln von Vektoren. Beispielsweise lässt sich die Potentialdifferenz einer theoretischen Zelle mit der Halbzellenkombination



auch aus der Differenz einer Cu/Zn-Zelle und einer Pb/Zn-Messung berechnen.

Problematisch ist der Umgang mit Messfehlern. Hier empfiehlt sich theoretisch eine Ausgleichsrechnung, günstiger ist aber die Verwendung von Tabellenwerken aus der Literatur (vgl. Tab. 11.7, S. 613, [Vin13, HCP15]), die zum Teil mit höherem technischen Aufwand gemessen wurden, teilweise aber auch aus thermodynamischen Daten mit geringstem Fehler berechnet wurden.

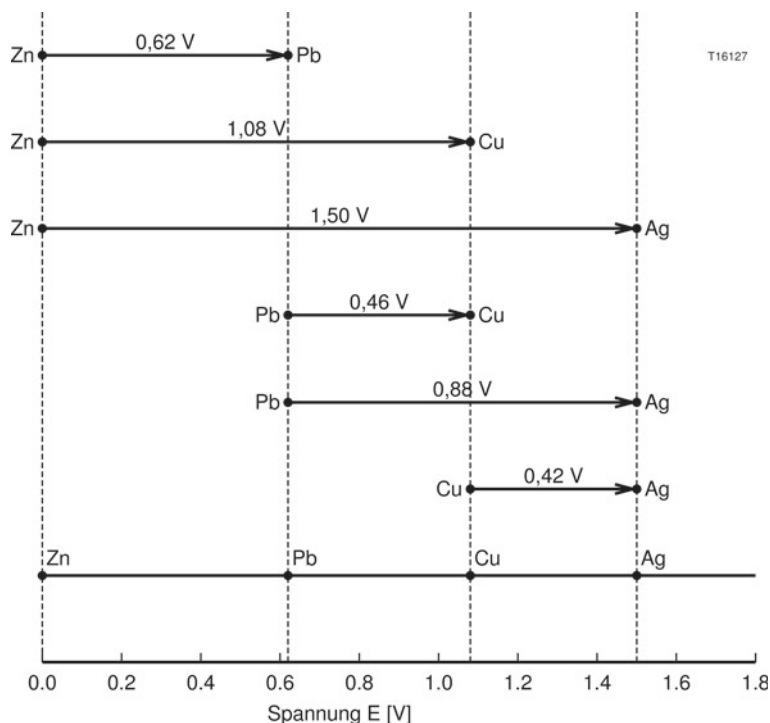


Abb. 6.8 Spannungsreihe der untersuchten Halbzellen. Das Potential der Zinkhalbzelle dient als Bezugsgröße

Die Wasserstoff-Elektrode (NHE) kann verwendet werden als Bezugsgröße für alle untersuchten Elektroden. Zur Anpassung der Daten wäre es theoretisch ausreichend gewesen, nur die Zn-Elektrode gegen die NHE zu vermessen. Eine Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Abb. 6.9. Es handelt sich dabei um eine Verschiebung der Skalen um das Potential der Zn-Elektrode.

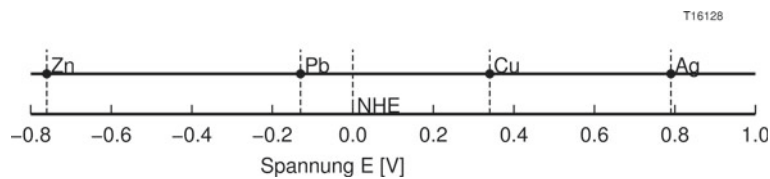


Abb. 6.9 Spannungsreihe der untersuchten Halbzellen. Das Potential der Normal-Wasserstoff-Elektrode dient als Bezugsgröße

6.4 Elektrodenverhalten

6.4.1 Grundlagen

Bei der Elektrolyse werden elektrische Ladungen auf die beteiligten Substanzen übertragen. Ungeladene Atome können z. B. negative Elektronen abgeben und damit zu positiv geladenen Ionen werden. Ein Beispiel ist das Umladen von Kupferatomen in der Elektrorefination von Kupfer (vgl. Abschn. 8.1). Andererseits können auch Ionen zu neutralen Ionen entladen werden, wie z. B. in der Schmelzflusselektrolyse (vgl. Abschn. 8.3). Ionen können offenbar entladen oder umgeladen werden. Da die Materie in der Summe elektrisch neutral ist und sich dies während einer Elektrolyse nicht ändert, müssen Aufnahme und Abgabe von Elektronen zumindest im zeitlichen Mittel ausgeglichen sein. Das Maß für die bei einer Elektrolyse übertragenen Ladungen ist der elektrische Strom.

Die beteiligten Spezies ändern bei elektrochemischen Reaktionen ihren Energiezustand. Wenn ungeladene Metallatome beispielsweise ein oder mehrere Elektronen abgeben, so ist hierfür die Ionisationsenergie aufzuwenden. Das Elektron verbleibt dabei nicht als freies Elektron, sondern wird von einem Reaktionspartner aufgenommen. Der Vorgang der Elektronenabgabe wird als Oxidation bezeichnet, der Vorgang der Elektronenaufnahme als Reduktion. Häufig interessiert, ob ein solcher Vorgang freiwillig abläuft. Dies wird genau dann der Fall sein, wenn die Ionisation des ungeladenen Atoms eine geringere Energie erfordert als die zugehörige Reduktionsreaktion liefert. Der abstrakte Begriff des Energiezustands wird besser verstanden, wenn die zugehörigen Ionisationsenergien als die Bindungsenergien der Elektronen an die jeweiligen Atomrümpfe verstanden werden. Das Maß für die Änderung der Energiezustände ist die sog. Potentialdifferenz, die in der Einheit Volt angegeben wird. Dabei ist zu beachten, dass gilt: $1\text{ V} = 1\text{ J/C}$, also die je Einheitsladung übertragene Energie.

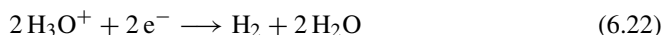
In der Elektrolyse finden die Oxidationsreaktion und die Reduktionsreaktion an unterschiedlichen Orten statt, und zwar auf den Oberflächen der Elektroden. Diejenige Elektrode, an der die Elektronenabgabe, also die Oxidation stattfindet, wird als Anode bezeichnet. An der Kathode findet entsprechend die Elektronenaufnahme statt. Die bei der Oxidation freigesetzten Elektronen werden bei der Elektrolyse über einen äußeren Leiter abgeführt und der Kathode zugeleitet.

Theoretisch ist es möglich, Vorhersagen über die ablaufenden Reaktionen zu treffen, wenn nur die Energiezustände der beteiligten Substanzen hinreichend bekannt wären. Dies ist Gegenstand der chemischen Thermodynamik, einer ausgesprochen wirksamen Wissenschaftsdisziplin. Die hierfür erforderlichen Stoffdaten werden sehr häufig aus elektrochemischen Experimenten gewonnen.

Bei elektrolytischen Reaktionen treten in der Regel unerwartete Erscheinungen auf. Dies kann sich darin bemerkbar machen, dass anstelle theoretisch erwarteter Produkte andere Produkte auftreten, der Reaktionsverlauf also nicht den prognostizierten Verlauf einschlägt. Dies sei an einigen Beispielen diskutiert.

Elektrolyse einer Natriumchloridlösung Eine Elektrolysezelle bestehe aus zwei Elektroden, die in eine 1 M NaCl-Lösung tauchen. Es wird eine Spannung U angelegt. In der Folge treten sowohl an der Kathode als auch an der Anode Reaktionen auf. Zwischen den Elektroden wandern die einzelnen Ionen im elektrischen Feld. Ionen, die nicht an der Reaktion teilnehmen, bauen zumindest in der Nähe der Elektroden einen Konzentrationsgradienten auf, der mit einer Ladungsverteilung verbunden ist, die vergleichbar ist mit der Situation in einem elektrischen Kondensator. Augenmerk wird auf die entsprechenden Kathoden- und Anoden-Reaktionen gelegt.

Kathodenreaktion In einer NaCl-Lösung ist die Entladung von Na^+ -Ionen denkbar. Da die Standardkonzentration von 1 mol/L vorliegt, beträgt das Abscheidpotential gemessen gegenüber der Standardwasserstoffelektrode $-2,71$ V (vgl. [Ham15, S. 432]). Alternativ können jedoch auch H^+ -Ionen unter Bildung von Wasserstoff H_2 entladen werden, obschon die Konzentration der H^+ -Ionen mehrere Zehnerpotenzen geringer ist. Aufgrund der Autodissoziation von Wasser besitzt der pH-Wert neutralen Wassers den Wert $\text{pH} = 7$, entsprechend ist die Konzentration der H^+ -Ionen 10^{-7} mol/L. Die Entladung von Wasserstoffionen verläuft gemäß



oder in vereinfachter Schreibweise



Die hierfür erforderliche Spannung ist nach der Nernst-Gleichung von der Konzentration der H^+ -Ionen abhängig. Sie beträgt

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (6.24)$$

Das Normalpotential gegenüber der Standardwasserstoffelektrode beträgt $E_0 = 0$ V, da es sich ja genau um die Standardelektrode handelt. Der Reaktionsquotient Q ist definiert als

$$Q = \prod a_i^{v_i} \approx \prod c_i^{v_i} \quad (6.25)$$

wobei v_i die Stöchiometrikoeffizienten der Reaktion darstellen. Die der Produkte werden positiv gezählt, die der Edukte negativ. Aktivitäten bzw. in der Näherung die Konzentrationen reiner Elemente oder fester Stoffe werden mit dem Wert 1 berücksichtigt. Im Fall der Entladung von Wasserstoffionen beträgt die Abscheidespannung

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln c(\text{H}^+)^{-2} = -\frac{8,3145 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \cdot \ln (10^{-7})^{-2} = -0,4139 \text{ V} \quad (6.26)$$

Die Abscheidespannung für Wasserstoff ist geringer als die für Natrium. Aus diesem Grund wird Wasserstoff als Reaktionsprodukt gebildet und kein Natrium.

Die Entladung von Wasserstoffionen führt zu einer Verarmung der Lösung daran. Wegen des Dissoziationsgleichgewichts von Wasser gemäß



führt eine Entfernung von H^+ -Ionen zur Neubildung von OH^- -Ionen. Das Ionenprodukt von Wasser k_W verknüpft die Konzentration der H^+ -Ionen mit der Konzentration der OH^- -Ionen:

$$k_W = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad (6.28)$$

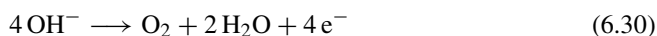
Eine Senkung der H^+ -Ionenkonzentration zieht eine Anhebung der OH^- -Konzentration nach sich. Dies macht sich in einer Anhebung des pH-Wertes bemerkbar. Der Vorgang kann durch den Einsatz eines Indikators (z. B. Phenolphthalein) direkt sichtbar gemacht werden.

In praktischen Fällen tritt von diesem theoretischen Wert eine Abweichung auf, die als sog. Überspannung η bezeichnet wird. Diese beträgt z. B. für die Kombination einer Graphitelektrode und Wasserstoff knapp 1 V, woraus folgt, dass die Entladung von H^+ -Ionen bei einer Spannung von

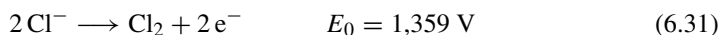
$$E = -0,4139 - 1,0 = -1,4139 \text{ V vs. NHE} \quad (6.29)$$

gemessen gegen die Standardwasserstoffelektrode (NHE) erfolgt. Die Ursache für das Auftreten einer Überspannung basiert z. B. auf einer kinetischen Hemmung einer Reaktion. Das Auftreten der Überspannung resultiert stets in dem Auftreten eines irreversiblen, d. h. dissipativen Energieverlustes.

Anodenreaktion An der Anode können OH^- -Ionen oxidiert werden:



Auch hier hängt das reale Elektrodenpotential von der Konzentration der Edukte ab. Am Neutralpunkt beträgt das Potential der Sauerstoffelektrode +0,825 V (vgl. [Ham15, S.432]. sowie Gl.9.126, S.554). Dieser Wert ist vom Betrag kleiner als die Entladespannung der Chlorid-Ionen



Aus theoretischer Sicht sollte sich also Sauerstoff O_2 bilden. Tatsächlich aber bildet sich elementares Chlor im Anodenraum. Auch hier ist der Grund in spezifischen Vorgängen in unmittelbarer Nähe der Anodenoberfläche zu suchen. Es handelt sich um eine Hemmung der O_2 -Bildungsreaktion. Dies macht sich ebenfalls in einer Überspannung bemerkbar, der sog. Sauerstoffüberspannung. Sofern für ein Elektrodenmaterial diese Überspannung hinreichend groß ist, ist die Chlorbildung an der Anode begünstigt.

Eine Vorhersage des Verhaltens einer Elektrolysezelle ist nur möglich, wenn die konzentrationsabhängigen Potentiale (gemessen gegen Standardwasserstoffelektrode) und die Überspannungen bekannt sind. Die Überspannungen können experimentell ermittelt

werden. Die Überspannung η ergeben sich als Differenz zwischen der realen und der theoretischen Zellspannung. Beide Größen, Überspannung und theoretische Zellspannung hängen allgemein von der Konzentration der Edukte und Produkte sowie von der Temperatur ab. Die Überspannung hängt im Wesentlichen von den Reaktionspartnern in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial und vom Zustand der Elektrodenoberfläche sowie von der Stromdichte j ab. Überspannungen repräsentieren Irreversibilitäten und erhöhen damit die erforderlichen Klemmspannungen bei der Elektrolyse. Eine Übersicht einiger Überspannungen werden von Schmitt [Sch76, S. 38 f.] oder Bukatsch (vgl. [Buk72, S. 117]) angegeben. Einige der Werte sind in Tab. 6.4 zusammengestellt.

Als Beispiel für die Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsspannung sei die Elektrolyse einer Chlorwasserstofflösung genannt. Ein von Bukatsch [Buk72, S. 119] mitgeteiltes Ergebnis ist in Abb. 6.10 dargestellt. Bei Zellspannungen unter 1 V treten nur sehr kleine, aus praktischer Sicht vernachlässigbarer Ströme auf. Sowohl die Aufklärung der Ursachen für diese Ströme als auch deren genaue, reproduzierbare Ermittlung sind schwierig. Nach der Überschreitung von ca. 1,2 V lässt sich ein Anstieg des Stroms feststellen. Der Strom-Spannungs-Zusammenhang konvergiert gegen eine Asymptote. Der Schnittpunkt der Asymptote mit der U-Achse kennzeichnet die Zersetzungsspannung. Mit fallender Verdünnung verschiebt sich die Zersetzungsspannung in Richtung höherer Werte. Dies lässt den Schluss zu, dass bei hinreichender Verdünnung die Zersetzungsspannung derart ansteigt, dass die Zellspannung zur simultanen Bildung von Chlor und Sauerstoff ausreicht. Bei weiterer Senkung der Chlorwasserstoffkonzentration wird die Bildung von Sauerstoff überwiegen.

Eine sehr einfache Schaltung zur Ermittlung einer Stromdichte-Potential-Kurve einer Elektrolysezelle wurde von Jansen [Jan76] mitgeteilt. Eine Batterie mit z. B. 4,5 V bis 6 V Spannung dient als Spannungsquelle. Der Widerstand $R_1 = 300 \, \Omega$ arbeitet als Spannungsteiler und versorgt die Elektrolysezelle mit Spannungen im Bereich bis 3 V. Spannung und

Tab. 6.4 Überspannungen von Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor. Angaben in V

Gas	Elektrode	Stromdichte [A/cm^2]				
		10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
H_2	Pt	−0,01	−0,12	−0,23	−0,34	−0,47
	Fe		−0,39	−0,52	−0,63	−0,74
	Graphit		−0,60	−0,78	−0,97	
	Hg		−0,94	−1,04	−1,15	−1,25
O_2	Pt	0,51	0,72	0,85	1,28	1,49
	Graphit		0,53	0,90	1,09	1,24
Cl_2	Pt		0,006	0,016	0,026	0,08
	Graphit				0,25	0,50

Vorzeichen: „−“ kathodisch; „+“ anodisch

Quelle: [Buk72, S. 117]

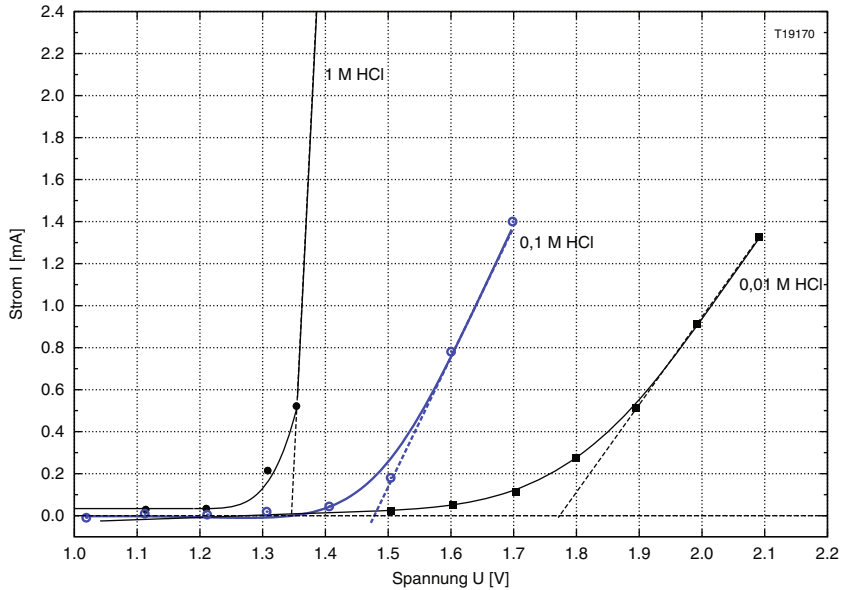


Abb. 6.10 Strom-Spannungs-Diagramm der Elektrolyse von Salzsäure bei verschiedenen Konzentrationen (Skizze nach Daten von [Buk72]). Verwendet wurden Platinelektroden mit unbekannter wirksamer Elektrodenfläche

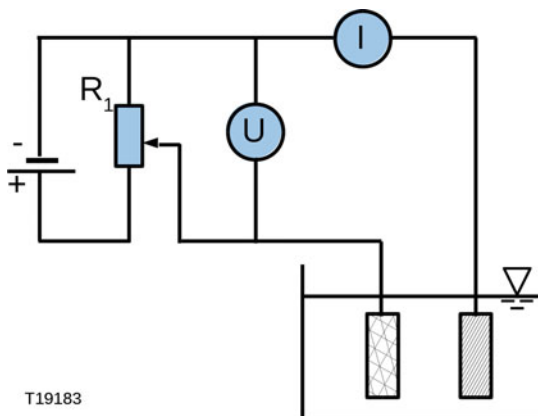
Strom werden jeweils durch Multimeter gemessen. Nach dem Stand der Technik lassen sich Stromdichte-Potentialkurven unter Verwendung sog. Potentiostaten vermessen, deren Einsatz an dieser Stelle empfohlen wird.

6.4.2 Untersuchungsmethoden

Zur Beschreibung des Verhaltens von Elektroden haben sich zahlreiche Untersuchungsmethoden etabliert. Verschiedene Messtechniken werden z. B. von Vetter (vgl. [Vet61, S. 302]), Heitz [Hei80] oder Holze [Hol98, Hol01] beschrieben. Elektrochemische Vorgänge an Elektroden können mitunter sehr kompliziert sein, da verschiedene Mechanismen der Ladungstransporthemmung und Akkumulation von Edukten und Produkten simultan auftreten. Passend zur Komplexität sind auch einige der Untersuchungsverfahren apparativ aufwendig. Die Verfahren setzen zum Teil umfangreiche Kenntnisse voraus.

Bei den Verfahren werden zwischen stationären und instationären Methoden unterschieden. Stationär bedeutet in diesem Wortsinn, dass alle relevanten Größen zeitlich unabhängig sind. Um zu einer Messung entsprechend der von Bukatsch (siehe Abb. 6.10) zu gelangen, muss die erhaltene Strom-Dichte-Potentialkurve punktweise abgetastet werden.

Abb. 6.11 Einfachste Schaltung zur Ermittlung einer Stromdichte-Potential-Kurve einer Elektrolysezelle nach [Jan76]

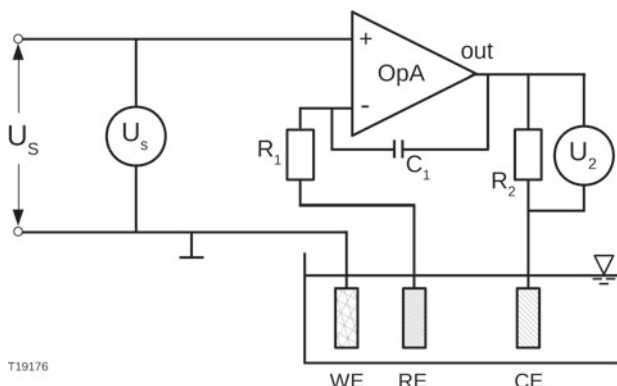


Hierzu besteht die Möglichkeit, entweder eine konstante Spannung an die Elektroden anzulegen (Abb. 6.11) oder einen geregelten Strom durch eine Elektrolyseanordnung zu schicken. Im Fall einer konstanten Spannung unter stationären Bedingungen wird die Messung als „potentiostatische“ Messung bezeichnet, im Fall eines konstanten Stroms als „galvanostatische“ Messung. In beiden Fällen setzt nach der Freischaltung von Spannung oder Strom zunächst ein instationärer Zustand ein. Beispielsweise setzt bei der HCl-Elektrolyse an der Kathode eine Wasserstoffbildung und an der Anode eine Chlorbildung ein. Beide Gase werden an den jeweiligen Elektrodenoberflächen zunächst adsorbiert, erste Blasen entstehen, die sich im Laufe des Prozesses ablösen und im Elektrolyten aufsteigen. Die Bildung des Gases führt zu einer örtlichen, stofflichen Änderung der Elektroden bzw. ihrer Umgebung und damit zu einer Änderung des Potentials der Elektrode. Die Belegung der Oberfläche mit Gasmolekülen beginnt erst mit dem Einschalten und strebt unter der Strombelastung einem Gleichgewichtszustand zu. Unter dem Einfluss einer Strombelastung wird bei den meisten Systemen ein Potential angenommen, das sich vom Ruhepotential, also jenem ohne Strombelastung unterscheidet. Diese Potentialänderung infolge der Belastung wird als Polarisation bezeichnet. In unmittelbarer Nähe der Oberflächen ändert sich dabei die Konzentration gelöster Stoffe. Beispielsweise führt die Umwandlung von Chlorid zu Chlor zu einer Verarmung des Elektrolyten an Chlorid, worauf ein Diffusionsstrom einsetzt. Auch die Existenz von Konzentrationsgradienten im Elektrolyten führt zu einer Potentialänderung, die in diesem Fall als Konzentrationspolarisation bezeichnet wird. Bei den stationären Verfahren ist es erforderlich, die Einstellung stationärer Bedingungen, also einer stabilen Polarisation abzuwarten.

Das vielleicht wichtigste Instrument der Elektrochemie zur Aufprägung einer definierten Potentialdifferenz auf die Elektroden einer Elektrolysezelle wird als Potentiostat bezeichnet. Eine Prinzipskizze eines Potentiostaten nach Wenking³ ist in Abb. 6.12 dargestellt.

³Hans Wenking, deutscher Physiker und Erfinder, 1923–2007.

Abb. 6.12 Schaltschema eines Wenking-Potentiostaten
[Doe18]



Die Schaltung eines Wenkingpotentiostaten umfasst drei verschiedene Elektroden, von denen das Verhalten der Arbeitselektrode (WE, working electrode) untersucht wird. Die Aufgabe des Potentiostaten besteht darin, die Spannung zwischen der Arbeitselektrode WE und einer Bezugselektrode (RE, reference electrode) konstant zu halten. Der Stromfluss, der die Polarisierung der Arbeitselektrode WE bedingt, wird dabei nicht zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode geführt, sondern stattdessen zwischen einer Gegenelektrode (CE, counter electrode) und der interessierenden Arbeitselektrode WE. Die Referenzelektrode ist eine Elektrode, deren Potential konstant ist. Denkbar ist z. B. die Standardwasserstoffelektrode. Unter praktischen Gesichtspunkten ist eine Silber-Silberchlorid-Elektrode sehr gut brauchbar und daher vorzuziehen.

Die Einspeisung des Stroms übernimmt der Operationsverstärker (OpA, Operational Amplifier) über seinen Ausgang. Dieser Strom fließt vom Ausgang des OpA über die Gegenelektrode CE, durch den Elektrolyten der Zelle hindurch zur Arbeitselektrode. Die Arbeitselektrode ist geerdet. Durch diese Erdung fließt der Strom zurück zur (nicht eingezeichneten) Spannungsversorgung des Operationsverstärkers.

Das Potential der Arbeitselektrode WE wird vom Operationsverstärker mit einer Sollspannung U_s verglichen. Sofern eine Abweichung besteht, wird der Ausgangsstrom derart verändert, dass die Arbeitselektrode ihr Potential solange verändert, bis die Differenz zwischen Soll- und Istwert zu null wird. Der Vergleich der Spannungen und die Regelung des Ausgangsstroms wird vom Operationsverstärker OpA übernommen. Der Ausgangsstrom des Operationsverstärkers ist identisch mit dem Strom durch die Arbeitselektrode. Dieser wird zur Messung durch den Widerstand R_2 geleitet. Der Spannungsabfall über diesen Widerstand ist ein Maß für den Strom und kann mittels Voltmeter zur Anzeige gebracht oder mittels Datenlogger aufgezeichnet werden. Das Elektrodenpotential ist identisch mit der Sollspannung. Es können also sowohl die Istspannung als auch die Sollspannung als Signal dienen.

Im Schaltbild ist noch ein Widerstand R_1 vermerkt, der den Eingang des Operationsverstärkers vor Zerstörung schützt. Die Kapazität C_1 ist ein Kondensator, der eine sog.

Phasenkorrektur durchführt [Doe18], auf die hier nicht weiter eingegangen wird. Weitere Hinweise zur Funktion von Potentiostaten werden von Heitz [Hei80] gegeben.

Potentiostaten gestatten eine sehr große Anzahl verschiedener Untersuchungsmethoden, die sich durch die Art unterscheiden, wie die Sollspannung U_s erzeugt wird. Zu nennen sind:

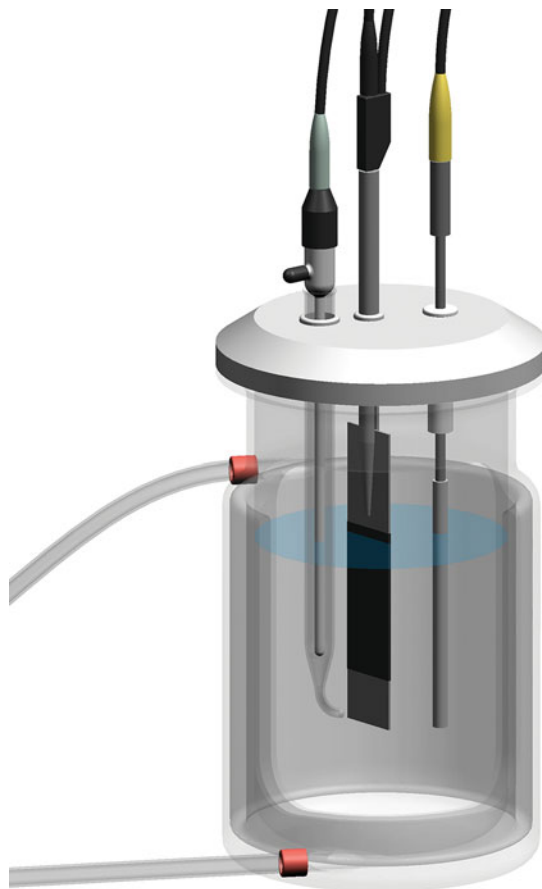
- **Konstantspannung:** Eine Konstantspannung als Sollwert erzeugt genau diese Spannungsdifferenz zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode. Es wird genau ein Punkt der Stromdichte-Potential-Kurve erhalten.
- **Spannungsrampe:** Wenn als Quelle für die Sollspannung ein Funktionsgenerator verwendet wird, dann kann dieser die Sollspannung zeitlich ändern. Die Spannung steigt dann z.B. zwischen einem eingestellten Mindestwert zu einem eingestellten Höchstwert. Ferner muss die Änderungsgeschwindigkeit (engl. slope [mV/s]) festgelegt werden. Nach Erreichen des Höchstwertes wird die Messung entweder beendet oder von neuem durchgeführt. Es wird bei diesem Verfahren eine komplette Strom-Dichte-Potentialkurve erhalten. Die Spannungsrampe als Signalverlauf wird auch als Sägezahnverlauf bezeichnet.
- **Dreieckspannung:** Ähnlich zur Spannungsrampe wird die Spannung von einem Tiefstwert auf den Höchstwert mit definierter Steigung erhöht. Nach Erreichen des Höchstwertes wird die Spannung mit gleicher Änderungsrate erniedrigt. Dieses Verfahren ist geeignet, dynamische Vorgänge an der Arbeitselektrode zu untersuchen und wird als zyklische Voltammetrie bezeichnet.
- **Rechteckspannung:** Ein Tiefstwert der Spannung wird für eine Zeitspanne τ_1 konstant gehalten und anschließend sehr schnell auf einen definierten Höchstwert gebracht. Dies entspricht einem Einschaltvorgang. Nach einer weiteren Zeitspanne τ_2 wird der Tiefstwert wieder eingenommen. Dieser Schaltvorgang entspricht einem Ausschaltvorgang. Untersucht wird dann das zeitliche Antwortverhalten des Elektrodensystems. Diese Schaltvorgänge können mit veränderten Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 durchgeführt werden, was Rückschlüsse auf die Dynamik des Elektrodensystems gestattet.

Empfohlen wird die Durchführung von Versuchen mit konstanter Spannung oder mit einer Spannungsrampe mit geringer Änderungsrate. Der letztere Fall wird als quasistationäres Verfahren bezeichnet.

6.4.3 Versuchsaufbau potentiostatische Elektrolyse

Abb. 6.13 zeigt eine Elektrolysezelle zur Untersuchung des Verhaltens einer Arbeitselektrode unter Verwendung eines Potentiostaten. Es handelt sich dabei um ein doppelwandiges Glasgefäß, das zur Temperierung an einen Thermostaten angeschlossen ist. In dem Behälter befindet sich ein Elektrolyt (z.B. 1 M H_2SO_4 - bzw. 1 M KOH-Lösung. Als Arbeitselektrode werden schmale Blechstreifen $80 \times 10 \times 1$ mm aus Kupfer bzw. Nickel empfohlen.

Abb. 6.13 Aufbau zur Untersuchung des Elektrodenverhaltens mittels Potentiostat. Erkennbar von links nach rechts: Haber-Luggin-Kapillare mit Referenzelektrode RE, Arbeitselektrode WE und Gegenelektrode CE. Der Aufbau ist temperierbar und ungerührt



Die Referenzelektrode besteht aus einer Silber/Silberchlorid-Elektrode mit dem festen Potential von 206 mV gegenüber der Standardwasserstoffelektrode. Die Referenzelektrode befindet sich in einer sog. Haber-Luggin-Kapillaren. Diese Kapillare verbessert die räumliche Auflösung der Referenzelektrode. Als Gegenelektrode wird eine großflächige platinierte Titanelektrode verwendet.

Besonderes Augenmerk muss auf die Vorbereitung und Kontaktierung der Arbeitselektrode gelegt werden. Zur Vorbereitung werden die Bleche mit einem Lösemittel (z.B. Petrolether, Petrolbenzin) entfettet. Eine gute Möglichkeit besteht darin, die Elektroden im Mittenbereich des Blechs zu lackieren, was der elektrischen Isolation dient. Im unteren Bereich wird vor dem Lackieren die spätere Testfläche (ca. 0,5 cm²) abgeklebt, diese bleibt daher blank. Im oberen Bereich bleibt eine größere Teilfläche blank. Hier wird das Blech mittels einer Klemmvorrichtung kontaktiert. Die Elektrode wird so weit in den Elektrolyten getaucht, bis die Testfläche vollständig „unter Wasser“ ist, die Kontaktfläche hingegen

vollständig „über Wasser“. Auf diese Weise kann die wirksame Elektrodenfläche vor der Messung vermessen und während der Messung konstant gehalten werden. Die Methode ist genauer, als z. B. die Festlegung einer Eintauchtiefe. Während des Versuchs tritt Gasbildung auf, die zu einem Sprudeln des Elektrolyten führt. Bei teilweisem Eintauchen der unlackierten Elektrode würde sich die wirksame Oberfläche durch das Sprudeln unkontrolliert vergrößern. Auch ist es schwierig, die Elektrode vollständig zu bedecken, da der Übergang zu den Zuleitungen oft undefiniert ist.

Die Anordnung der Elektroden wird gemäß Abb. 6.12 an den Wenking-Potentiostaten angeschlossen. Im Versuch wird die Arbeitselektrode als Anode geschaltet. Bei den vorgesehenen Elektrolyten Schwefelsäure bzw. Kalilauge entsteht in beiden Fällen an der Anode Sauerstoff. Das Verhalten verschiedener Elektrodenmaterialien kann hierdurch verglichen werden, z. B. hinsichtlich der Eignung als Elektrode für die Wasserelektrolyse.

Materialien:

Elektroden: WE: Kupfer, Nickel, etc. Abmessungen etwa $80 \times 10 \times 1$ mm oder schmäler; RE: Ag/AgCl-Elektrode in Haber Lggin-Kapillare; CE: platinisiertes Titanblech; Elektrolyt. 1 M H_2SO_4 , 1 M KOH, technische Qualität; Petrolether, Lack; Elektrolysegefäß mit Thermostatmantel; Verkabelung; Potentiostat Bauart Wenking (z. B. Bauart Bank Elektronik-Intelligent Controls GmbH); Datenlogger.

6.4.4 Ergebnisse zur potentiostatischen Elektrolyse

Abb. 6.14 zeigt die Stromdichte-Potentialkurve eines Kupferblechs in 1 M KOH-Lösung. Augenscheinlich fällt auf, dass zwei verschiedene Durchgänge unterschiedliche Verläufe im Bereich zwischen 900 mV und 1100 mV einnehmen. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf Anhaftungen an den Elektrodenoberflächen zurückzuführen, die bei stärkerer Sauerstoffentwicklung verschwinden, was auf eine Auflösung der Anhaftungen hinweist. Die Ablesung der Zersetzungsspannung ist schwierig, da die Kurve einen leicht gekrümmten Verlauf annimmt. Die Bildung einer Asymptote und deren Schnittpunkt mit der Abszisse erscheint schwieriger als für das von Bukatsch (6.10) vorgelegte Beispiel. Abhilfe schafft häufig die von J. Tafel empirisch gefundene Linearisierung gemäß

$$U = a_0 + a_1 \cdot \log_{10}(j) \quad (6.32)$$

die einen halblogarithmischen Zusammenhang zwischen der Zellspannung U und der Stromdichte j [mA/cm^2] darstellt. Nach Umrechnung der Messwerte und Ermittlung des möglichen Messfehlers geht die Stromdichte-Potential-Kurve in zahlreichen Fällen in eine lineare Form über, aus der sich das Abscheidpotential etwas genauer ermitteln lässt. Die linearisierte Funktion wird als Tafel-Gerade bezeichnet.

Dass verschiedene Elektrodenmaterialien unterschiedliche Stromdichte-Potential-Kurven besitzen lässt sich auch ohne Hilfsmittel im direkten Vergleich der Kurven feststellen. Die Verwendung einer Kupferelektrode in 1 M KOH-Lösung zeigt erst bei höhe-

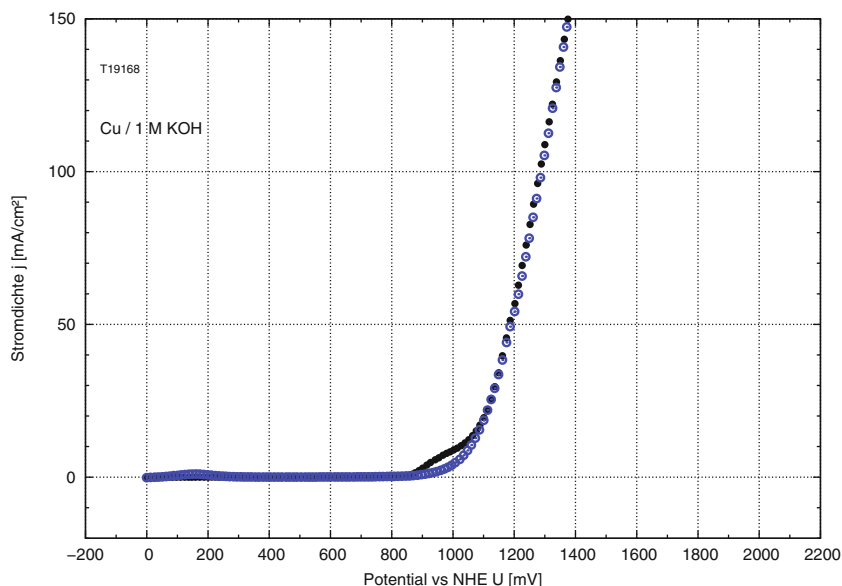


Abb. 6.14 Stromdichte-Potential-Kurve einer Kupferelektrode in 1 M KOH. Slope 16 mV/s. Erster Durchgang: geschlossene Symbole, zweiter Durchgang offene Symbole

ren Potentialen diejenigen Stromdichten, die bei Verwendung einer Nickelelektrode (siehe Abb. 6.15) festgestellt werden. Die Kurve für Nickel liegt in allen Punkten links der Kurve für Kupfer.

Hier lässt sich ablesen, dass die anodische Metallauflösung bzw. die Sauerstoffabscheidung bereits oberhalb von 750 mV (gemessen gegen NHE) messbar erfolgt. Gleichzeitig oxidiert Nickel ab 800 mV unter diesen Bedingungen zu Ni^{2+} , was nur durch ergänzende analytische Messungen ermittelt werden kann. Allerdings lassen sich bei sorgfältiger Beobachtungen visuell Verfärbungen der Nickeloberfläche feststellen, die einen ersten Hinweis auf eine Metallreaktion liefern.

Das Verhalten der Nickelelektrode soll verglichen werden mit der Stromdichte-Potential-Kurve, die bei der anodischen Beanspruchung in einer 1 M Schwefelsäure erhalten wird. Abb. 6.16 weist bei Aufschaltung einer ansteigenden Rampe bei etwa 250 mV einen unerwarteten Anstieg auf, der bei etwa 440 mV eine maximale Stromdichte von knapp 100 mA/cm^2 erreicht. Dieses Potential mit maximaler Stromdichte wurde von Flade [Fla11] zuerst beschrieben und daher heute als Fladepotential bezeichnet. Bei weiterer Steigerung des Potentials (durch den Potentiostaten) sinkt die Stromdichte! Durch Handmessungen oder auch durch galvanostatische Messung lässt sich dieser Bereich der Stromdichte-Potentialkurve nicht erfassen, da gewöhnliche Messgeräte eine regelungstechnische Instabilität in dieser Situation aufweisen (vgl. [Ger58, S. 287]), was zu Schwingungen der Messverstärker führt. Das Auftreten eines relativen Maximums in der Stromdichte-Potential-Kurve deutet auf ein als Passivierung bezeichnetes Phänomen hin.

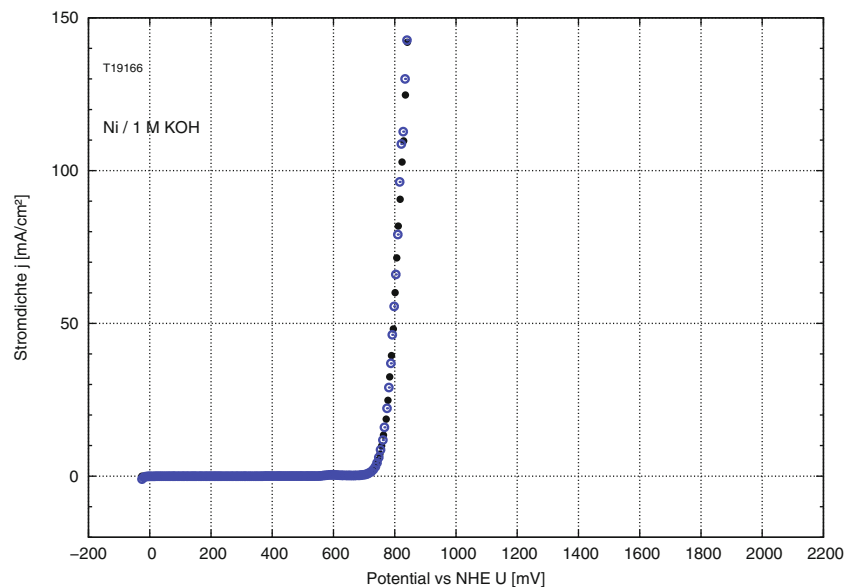


Abb. 6.15 Stromdichte-Potential-Kurve einer Nickelelektrode in 1 M KOH. Slope 16 mV/s. Erster Durchgang: geschlossene Symbole, zweiter Durchgang offene Symbole

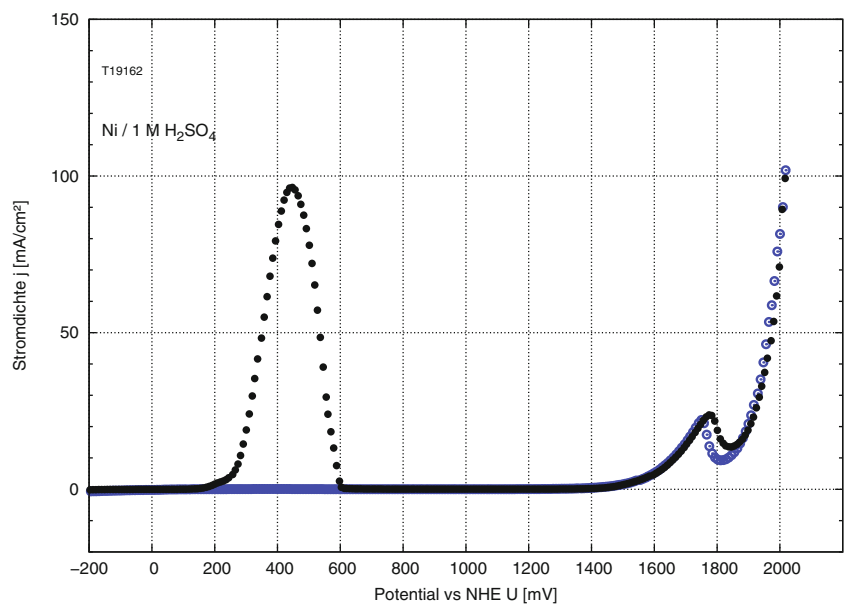


Abb. 6.16 Stromdichte-Potential-Kurve einer Nickelelektrode in 1 M H₂SO₄. Slope 4 mV/s. Geschlossene Symbole: steigende Rampe, offene Symbole: fallende Rampe

Der weitere Kurvenverlauf weist noch ein zweites relatives Maximum oberhalb von 1600 mV auf, dem ein steiler Anstieg des Kurvenverlaufs ab 1900 mV folgt. In diesem Bereich tritt die Oxidation von Nickel mit höherer Wertigkeitsstufe (Ni^{3+}) sowie die Bildung von Sauerstoff O_2 auf. Letztere ist im Experiment sehr deutlich erkennbar. Der Kurvenverlauf entspricht dem in der Literatur mitgeteilten Verlauf (vgl. [Kae66, S. 192] oder auch [Sch66, S. 264]). Bei rückläufigem Potentialverlauf, also bei einer Messung mit fallender Rampe tritt das relative Maximum im Bereich des Fladepotential nicht auf. Die Interpretation des Effektes hat die Wissenschaft bis in die 1960er Jahre beschäftigt. Kurz vor Erreichen des Fladepotentials geht Nickel anodisch in Lösung, d. h. als positiv geladenes Ion. Es folgen Reaktionen unter Bildung verschiedener Oxide wie z. B. NiO und Ni_3O_4 [Kae66], evtl. auch Ni_2O_3 (vgl. [Sch66, S. 259]). Wegen der hohen Hydroxidkonzentration ist auch die Bildung von Nickel-Oxid-Hydroxid denkbar. Diese Oxide bilden Deckschichten, die den Transport von Ionen sehr stark hemmen. Die Folge sind sehr stark geminderte Stoffumsätze, die z. B. auch Korrosionsreaktionen verhindern können. Die geringen Stoffumsätze im Passivbereich des Potentials, im konkreten Beispiel also zwischen 600 mV und 1600 mV, lassen sich an den geringen auftretenden Stromdichten erkennen. Die Schwierigkeiten bei der Untersuchung basieren im Wesentlichen darauf, dass die sog. Passivschichten so dünn sind, dass sie weder mit chemisch-analytischen noch mit optischen Methoden erfassbar sind. Die Elektrochemie stellt damit ein wirkungsvolles Instrumentarium bereit.

6.5 Übungsaufgaben

Aufgaben

Aufgabe 6.5.1 Kupferausbeute

Auf der Oberfläche eines Zinkblechs schlägt sich Kupfer nieder. Es gehen 0,2 g Zink in Lösung. Wie viel Kupfer ist abgeschieden worden? Geben Sie das maximale Volumen einer 0,1 M CuSO_4 -Lösung an, wenn es zu einer vollständigen Entfärbung der Lösung kommen soll.

Aufgabe 6.5.2 Versuchsdauer

Der bei der Kupferabscheidung auftretende Strom betrage 150 mA. Wie lange dauert es, bis 0,02 g Kupfer abgeschieden sind?

Aufgabe 6.5.3 Korrosionsrate

Bei der Korrosionsuntersuchung eines Stahlblechs zeigt sich eine Anodenstromdichte von $j = 0,86 \text{ A/m}^2$. Geben Sie die Korrosionsrate in der Einheit mm/a an.

Aufgabe 6.5.4 Passivierungsschicht

Bei der Beanspruchung eines Nickelblechs als Anode in 1 M H_2SO_4 beginnt bei 200 mV die Stromdichte anzusteigen, bei 440 mV wird das Fladepotential mit der maximalen Stromdichte von ca. 100 mA/cm^2 erreicht. Bei 600 mV beträgt die Stromdichte dann wieder nahezu null. Während des Versuchs betrug die Potentialänderungsrate (slope) 4 mV/s . Während des Vorgangs betrug die mittlere Stromdichte etwa 50 mA/cm^2 . Unterstellen Sie, dass die anodisch in Lösung gegangene Stoffmenge an Nickel vollständig als Nickeloxid NiO als Passivschicht abgeschieden wurde. Geben Sie einen Schätzwert für die Dicke der Passivschicht an. Die Dichte von NiO betrage $7,45 \text{ g/cm}^3$. Betrachten Sie eine Elektrode der Fläche 1 cm^2 .

Aufgabe 6.5.5 Tafel-Gerade

Jansen [Jan76, S. 83] beschreibt ein Experiment, bei dem 1 M HCl elektrolysiert wird. Verwendet wurde eine Graphit-Kathode und eine Platin-Anode. Angegeben werden Wertepaare für Spannung und Strom:

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

Führen Sie eine Linearisierung nach Tafel durch und ermitteln Sie die Zersetzungsspannung.

Lösungen**Lösung 6.5.1** Kupferausbeute

Die Stoffmenge des in Lösung gegangenen Zinks n_{Zn} beträgt

$$n_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} = \frac{0,2}{65,409} = 3,058 \text{ mmol} \quad (6.33)$$

Die Masse des abgeschiedenen Kupfers beträgt

$$m_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} \cdot n_{\text{Cu}} = 63,546 \text{ g/mol} \cdot 3,058 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,194 \text{ g} \quad (6.34)$$

Die Stoffmenge des niedergeschlagenen Kupfers beträgt 3,058 mmol. Diese Menge ist in 3,058 ml einer 1 M Lösung oder in 30,58 ml einer 0,1 M Lösung enthalten. Das Volumen ist zu gering, um den Zinkstreifen zu benetzen. Günstiger ist es 305,8 ml einer 0,01 M Lösung zu verwenden.

Lösung 6.5.2 Versuchsdauer

Die Stoffmenge n ist der übertragenen Ladung proportional. Es gilt

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad (6.35)$$

Darin ist t die Dauer der Stoffabscheidung. Die abgeschiedene Masse beträgt

$$m = \frac{MI t}{2F} \quad (6.36)$$

Die Randbedingungen sind gegeben durch $m = 0,02$ g, $F = 96485$ C/mol, $z = 2$, $M = 63,546$ g/mol, $I = 0,15$ A = 0,15 C/s.

Umstellung des Terms liefert

$$t = \frac{mzF}{MI} = \frac{0,02 \cdot 2 \cdot 96485}{63,546 \cdot 0,15} = 405 \text{ s} \quad (6.37)$$

In 405 s wird eine Masse von 20 mg abgeschieden.

Lösung 6.5.3 Korrosionsrate

Am einfachsten ist die Vorstellung einer Anodenfläche von 1 m^2 . Ladung und Stoffmenge stehen in dem Zusammenhang

$$Q = znF \quad (6.38)$$

Die Ladung Q wird ausgedrückt durch $Q = I \cdot t$, die Stoffmenge durch abgetragene Masse und Molmasse.

$$It = zF \cdot \frac{m}{M} = zF \cdot \frac{\rho V}{M} = zF \cdot \frac{\rho A \cdot s}{M} \quad (6.39)$$

Darin bedeutet ρ die Dichte des Elektrodenmaterials und $V = As$ das abgetragene Volumen, das sich durch Schichtdicke s und Fläche A ausdrücken lässt. Für die Änderung der Schichtdicke mit der Zeit wird nach Auflösen erhalten:

$$\frac{s}{t} = \frac{M}{zF\rho} \frac{I}{A} = \frac{M}{zF\rho} j \quad (6.40)$$

Mit $M = 55,845 \cdot 10^{-3}$ kg/mol, $z = 2$ (es geht Fe^{2+} in Lösung!); $\rho = 7870$ kg/m³ wird erhalten:

$$\frac{s}{t} = 3,16 \cdot 10^{-11} \text{ m/s} \quad (6.41)$$

Dieser Wert ist umzurechnen in die Einheit mm/a. Erhalten wird

$$\frac{s}{t} = 1 \text{ mm/a} \quad (6.42)$$

Es ist zu beachten, dass durch Anwesenheit von Salzen oder Säuren durchaus abweichende Raten von einigen 10 mm/a erreicht werden können.

Lösung 6.5.4 Passivierungsschicht

Die Dauer τ des Vorgangs ergibt sich aus der Spannungsdifferenz $600 \text{ mV} - 200 \text{ mV} = 400 \text{ mV}$ und dem Rampenanstieg von 4 mV/s zu 100 s . Bei einer Elektrodenfläche von 1 cm^2 beträgt der mittlere Strom 50 mA . Die übertragene Ladung folgt mit

$$Q = I \cdot \tau = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 5 \text{ C} \quad (6.43)$$

Gemäß des des Faradayschen Gesetzes ist die Stoffmenge n der übertragenen Ladung proportional: Aus $Q = znF$ folgt die Stoffmenge mit

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{5}{2 \cdot 96485} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad (6.44)$$

Unter Berücksichtigung der Molmasse $M = 74,7 \text{ g/mol}$, der Dichte $\rho = 7,45 \text{ g/cm}^3$, der Fläche $A = 1 \text{ cm}^2$ kann die Schichtdicke δ [cm] bestimmt werden:

$$\delta = \frac{M \cdot n}{\rho \cdot A} = \frac{74,7 \cdot 2,6 \cdot 10^{-5}}{7,45 \cdot 1} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 2,6 \mu\text{m} \quad (6.45)$$

Die Schichtdicke beträgt maximal $2,6 \mu\text{m}$ und auch nur unter der offenbar unzutreffenden Annahme, dass das gesamte anodisch freigesetzte Nickel gefällt wurde, also nichts davon in Lösung gegangen ist. In der Literatur wird die Mächtigkeit der Schichtdicken mit ca. 1–8 nm abgeschätzt (vgl. [Sch66, S. 257]).

Lösung 6.5.5 Tafel-Gerade

Die von Jansen [Jan76] mitgeteilten Daten werden mit einer Spalte ergänzt, die $\log_{10}(I)$ enthält. Die Auftragung der Wertepaare $(\log_{10}(I), U)$ entspricht der Tafel-Linearisierung und ist in Abb. 6.17 dargestellt. Erhalten wird eine Gerade

$$U = a_0 + a_1 \cdot \log_{10}(I) \quad (6.46)$$

mit $a_0 = 2,096 \text{ V}$ und $a_1 = 0,59 \text{ V}$. Zu beachten ist, dass a_0 nicht der Zersetzungsspannung entspricht, sondern derjenigen Spannung, bei der der Strom 1 mA entspricht. Der Wert hängt somit vom gewählten Einheitensystem ab und besitzt damit keine physikalische Bedeutung. In gewissen Grenzen des gemessenen Stroms verhält sich der Funktionsverlauf entsprechend einer Tafelschen Gerade. Im Bereich sehr niedriger Ströme ($I < 1 \text{ mA}$) gibt die empirische Gleichung keine zutreffende Wiedergabe der Messwerte. Dieser Bereich ist durch den Messfehler der Anordnung dominiert. Die Zersetzungsspannung kann nur dadurch angegeben werden, dass die Tafelgerade einen Ordinatenwert schneidet, der dem

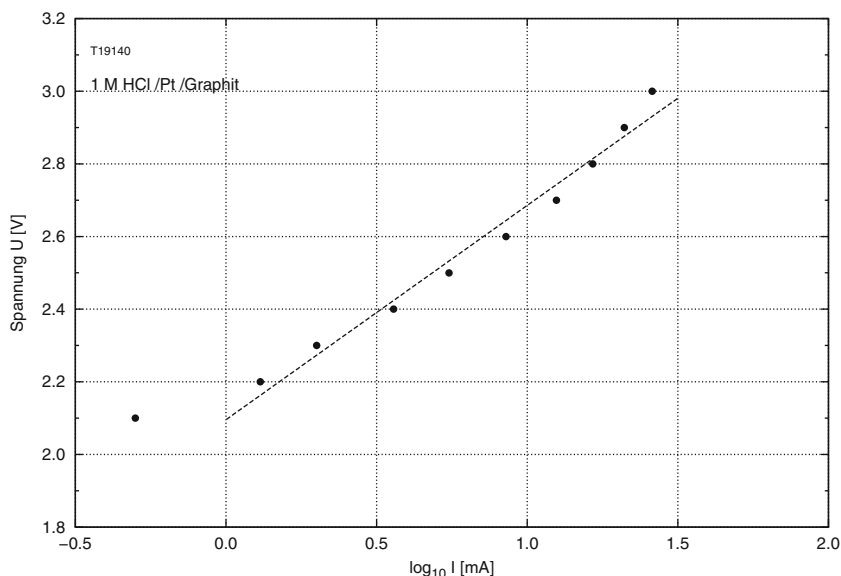


Abb. 6.17 Zuordnung der Werte ($\log_{10}(I) \rightarrow U$) der Daten von Jansen [Jan76] Die Zuordnung entspricht der Tafel-Linearisierung

Messfehler entspricht. Im vorliegenden Fall ergibt sich ein Wert zwischen 2,0 und 2,1 V. Der Wert liegt damit höher als die von Bukatsch angegebenen Werte (vgl. Abb. 6.10).

Literatur

Literatur zu 6.1

- [Buk72] Bukatsch, F.; Glöckner, W.; (Hrsg.) Experimentelle Schulchemie. Band 4/1 Physikalische Chemie I (Bader, E.; Braun, M.; Götel, W.) 1972. Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln.
- [Jan95] Strähle, J.; Schweda, E.; Jander-Blasius. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 14. Auflage, 1995. S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- [Mor14] Mortimer, Ch. E.; Müller, U.; Chemie. Das Basiswissen der Chemie. 11. Auflage, 2014. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

Literatur zu 6.2

- [Bin16] Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; et al. Allgemeine und Anorganische Chemie. 3. Auflage, 2016. Springer Spektrum.
- [Dan05] Danneel, H.; Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Teil I: Theoretische Elektrochemie. 1905. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.
- [Eva65] Evans, U. R.; Einführung in die Korrosion der Metalle. 1965. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Kor72] Kortüm, G.; Lehrbuch der Elektrochemie 5. Auflage, 1972. Verlag Chemie, Weinheim.

Literatur zu 6.3

- [Buk72] Bukatsch, F.; Glöckner, W.; (Hrsg.) Experimentelle Schulchemie. Band 4/1 Physikalische Chemie I (Bader, E.; Braun, M.; Götel, W.) 1972. Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln.
- [HCP15] Haynes, W.M., Lide, D.R.; Bruno, T.J.; CRC Handbook of Chemistry and Physics. 96. Hrsg., 2015. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [Vin13] Vinke, A.; Marbach, G.; Vinke, J.; Chemie für Ingenieure. 3. Auflage, 2013. Oldenbourg Verlag, München.

Literatur zu 6.4

- [Buk72] Bukatsch, F.; Glöckner, W.; (Hrsg.) Experimentelle Schulchemie. Band 4/1 Physikalische Chemie I (Bader, E.; Braun, M.; Götel, W.) 1972. Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln.
- [Doe18] Doelling, R.; Persönliche Mitteilung zu Wenking-Potentiostaten durch R. Doelling. Fa. Bank Elektronik-Intelligent Controls GmbH, Pohlheim.
- [Fla11] Flade, F.; Beiträge zur Kenntnis der Passivität. Zeitschrift für physikalische Chemie 76 (1911) 513–559.
- [Ger58] Gerischer, H.; Passivität der Metalle. Angew. Chemie 70 (1958) Nr. 10, 285–298
- [Ham15] Hamann, C.H.; Vielstich, W.; Elektrochemie. 4. Auflage, 2015. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Hei80] Heitz, E.; Kreysa, G.; Grundlagen der technischen Elektrochemie-Erweiterte Fassung eines Dechema-Experimentalkursus. 2. Auflage, 1980. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Hol98] Holze, R.; Leitfaden der Elektrochemie. 1998. Springer Fachmedien, Wiesbaden.
- [Hol01] Holze, R.; Elektrochemisches Praktikum. 2001. B.G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden.
- [Jan76] Jansen, W.; Kenn, M.; Zersetzungsspannungen und Überspannungen bei der Elektrolyse. Praxis der Naturwissenschaften 25 (1976) 181–186. (Aulis-Verlag Deubner)
- [Kae66] Kaesche, H.; Die Korrosion der Metalle. 1966. Springer Verlag Berlin, Heidelberg.
- [Sch66] Schwabe, K.; Über die Passivität der Metalle. Angew. Chemie 78 (1966) Nr. 4 253–266
- [Sch76] Schmitt, A.; Angewandte Elektrochemie. Grundlagen der elektrolytischen Produktionsverfahren. 1976. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Vet61] Vetter, K.J.; Elektrochemische Kinetik. 1961. Springer Verlag GmbH, Berlin, Heidelberg.

Inhaltsverzeichnis

7.1	Konduktometrie	260
7.1.1	Theorie zur Konduktometrie	260
7.1.2	Versuchsanleitung Konduktometrie	265
7.1.3	Versuchsauswertung Konduktometrie	267
7.2	Konduktometrische Überwachung der Kinetik einer Reaktion	268
7.2.1	Alkalische Esterverseifung	268
7.2.2	Versuchsaufbau Esterverseifung	273
7.2.3	Versuchsauswertung	274
7.3	Coulombmetrie	276
7.3.1	Theorie der Coulombmetrie	276
7.3.2	Versuchsanleitung Coulombmetrie	279
7.3.3	Versuchsauswertung Coulombmetrie	281
7.4	Photometrie	282
7.4.1	Theorie der Photometrie	282
7.4.2	Versuchsanleitung Photometrie	286
7.4.3	Versuchsauswertung Photometrie	287
7.5	Konzentrationszelle	288
7.5.1	Theorie der Konzentrationszellen	288
7.5.2	Versuchsanleitung Konzentrationszelle	292
7.5.3	Versuchsauswertung Konzentrationszelle	295
7.6	Potentiometrische Titration	297
7.6.1	Theorie der potentiometrischen Titration	297
7.6.2	Versuchsanleitung Potentiometrische Titration	301
7.6.3	Versuchsauswertung Potentiometrische Titration	303
7.7	Sauerstoff-Sensor	305
7.7.1	Theorie Sauerstoff-Sensor	305
7.7.2	Versuchsanleitung Sauerstoff-Sensor	308
7.7.3	Versuchsdurchführung Sauerstoffmessung	309
7.8	Gassensor	312
7.8.1	Theorie SnO ₂ -Gassensor	312

7.8.2 Versuchsanleitung Gassensor	317
7.8.3 Versuchsauswertung Gassensor	320
7.9 Übungsaufgaben	323
Literatur	336

7.1 Konduktometrie

7.1.1 Theorie zur Konduktometrie

Ziel konduktometrischer Titrationen

Die Leitfähigkeit von Elektrolyten wird durch die Art und die Konzentration gelöster Ionen bestimmt. Bei der konduktometrischen Titration handelt es sich um eine Titration, bei der die Information über den Äquivalenzpunkt aus der Verfolgung der Leitfähigkeit des Elektrolyten während der Titration gewonnen wird. Das Verfahren ist unter verschiedenen Bedingungen anwendbar (vgl. [Brd82, S.571]):

- Neutralisationstitation. Bei der Neutralisationstitation werden z. B. OH^- -Ionen einer Base durch H^+ -Ionen einer sauren Maßlösung neutralisiert. Hierdurch wird die Anzahl der Ladungsträger gemindert.
- Fällungstitation. Durch Zugabe einer Maßlösung können ursprünglich vorhandene Ionen gefällt werden. Hierdurch stehen die Ionen nicht mehr für den Ladungstransport zur Verfügung.
- Komplexierungstitation. Durch Stoffe in der Maßlösung wandeln sich ursprünglich vorhandene Ionen in Ionen entweder anderer Ladungszahl z oder in Ionen mit geänderter Ionenbeweglichkeit um. Reaktionen unter Bildung von Komplexen zählen hierzu.

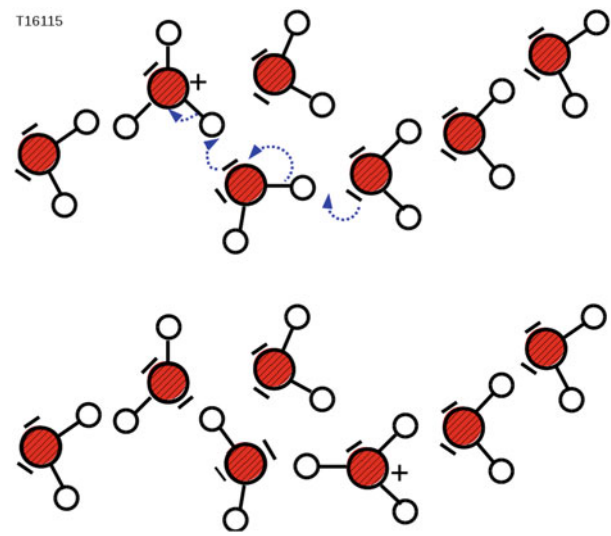
Ein typisches Beispiel ist die konduktometrische Titration einer starken Säure HCl mit einer starken Lauge NaOH .

Leitfähigkeitsänderung

Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung ändert sich, wenn leicht bewegliche Ionen durch schwerer bewegliche Ionen ausgetauscht werden. Bei der Titration von HCl liegen zunächst sehr leicht bewegliche H^+ -Ionen vor. Durch Zugabe von Base werden OH^- -Ionen zugegeben, die die sauren Ionen neutralisieren. Allerdings werden mit der Maßlösung auch Natrium-Ionen zugegeben. Die Beweglichkeit von Natriumionen ist aber deutlich niedriger als die der H^+ -Ionen (vgl. Tab. 11.2). Der Unterschied in den Ionenbeweglichkeiten zwischen Na^+ -Ionen und H^+ -Ionen ist bemerkenswert. In wässrigen Lösungen liegen H^+ -Ionen als sog. Hydroxoniumionen H_3O^+ -Ionen vor, deren Größe und Ladung nicht so unterschiedlich ist, als dass allein hierdurch die unterschiedlichen Beweglichkeiten erklärt würden. H^+ -Ionen liegen in wässriger Lösung als H_3O^+ -Ionen vor, nach Messungen von Eigen¹ ist

¹Manfred Eigen, deutscher Bio- bzw. Physikochemiker, 1927–2019. Nobelpreis für Chemie 1965.

Abb. 7.1 Scheinbarer Transport von Hydroxonium-Ionen im elektrischen Feld durch den Umlappungsmechanismus nach Grotthuß



Tab. 7.1 Ionenbeweglichkeit u einiger Ionen

Ion	u $10^{-8} \text{m}^2/(\text{Vs})$
H^+	36,239
Na^+	5,190
Cl^-	7,909
OH^-	20,521

das Hydroxoniumion sogar höher koordiniert (vgl. [Moo86, S.531]) und liegt als H_9O_4^+ -Ion vor. Trotz dieser höheren Koordinierung wird das Hydroxonium-Ion meist vereinfacht als H_3O^+ oder auch nur als H^+ -Ion bezeichnet. Der Grund für die vergleichsweise hohe Ionenbeweglichkeit (vgl. Tab. 7.1) ist der sog. Grotthuß-Mechanismus², bei dem H^+ -Ionen durch Umlagerung von Bindungen transportiert werden (vgl. Abb. 7.1). Ein vergleichsweise Mechanismus liegt auch beim Transport von Hydroxid-Ionen OH^- im elektrischen Feld vor.

Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit κ kann aus den Ionenbeweglichkeiten berechnet werden (vgl. [Foe71, S.337]). Die elektrische Leitfähigkeit der Ausgangslösung ist

$$\kappa = F(u_{\text{H}^+} + u_{\text{Cl}^-})c_A \quad (7.1)$$

mit F -Faraday-Konstante, u -Ionenbeweglichkeit, c Konzentration $[\text{mol}/\text{m}^3]$. Wird zu der HCl -Lösung mit dem Volumen V_A und der Konzentration c_A eine NaOH -Lösung mit dem Volumen V_B und der Konzentration c_B hinzugefügt, so wird ein Teil der H^+ -Ionen

²Theodor Grotthuß, deutsch-littauer Physikochemiker, 1785–1822.

entfernt und eine äquivalente Menge an Na-Ionen hinzugefügt. Das Absenken der H^+ -Ionenkonzentration setzt sich fort, bis diese (praktisch) entfernt sind. Da die Beweglichkeit der H^+ -Ionen größer ist als die der Na^+ -Ionen nimmt die elektrische Leitfähigkeit κ durch Zugabe von Base ab. Bei Zugabe einer der Einwaage äquivalenten Menge an Base ist der Äquivalenzpunkt erreicht, der näherungsweise durch die Bedingung

$$n_{\text{H}^+} = V_{\text{ACA}} = V_{\text{BCB}} = n_{\text{OH}^-} \quad (7.2)$$

bestimmt ist. Bei Zugabe von Base jenseits des Äquivalenzpunkts nimmt dann die elektrische Leitfähigkeit wieder zu, was zum Teil mit der Zugabe der Na^+ -Ionen, vor allem aber infolge der Zugabe leicht beweglicher OH^- -Ionen begründet ist.

Die elektrische Leitfähigkeit κ kann aus den Beweglichkeiten u_i , den Ladungszahlen z_i und Konzentrationen c_i berechnet werden,

$$\kappa = \sum_i z_i \cdot u_i \cdot c_i \cdot F = F \sum_i z_i \cdot u_i \cdot c_i \quad (7.3)$$

die Summation erstreckt sich über alle in der Lösung befindlichen Ionenarten. Die elektrische Leitfähigkeit fällt oder steigt nahezu linear mit der zugeführten Menge. Die Steigungen des fallenden und des steigenden Kurvenastes unterscheiden sich aber.

Zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes ist es nicht erforderlich, tatsächliche Werte der elektrischen Leitfähigkeit zu ermitteln und daraus auf die wahren Konzentrationen zu schließen. Aus diesem Grund ist es auch nicht erforderlich, exakt funktionierende Leitfähigkeitssonden zu verwenden. Es ist ausreichend, Anordnungen zu verwenden, deren Anzeige eine streng monotone Funktion der Leitfähigkeit ist. Der Äquivalenzpunkt wird gefunden, in dem sowohl der steigende als auch der fallende Ast der Funktion $\kappa(V_B)$ ermittelt und beide Kurvenäste asymptotisch zum Schnitt gebracht werden.

Bei der konduktometrischen Untersuchung schwacher Elektrolyte ergeben sich abweichende Verläufe der Funktion $\kappa(V_B)$, das Verfahren ist aber auch hierfür prinzipiell geeignet. Auf die Theorie der Titration schwacher Elektrolyte wird hier nicht eingegangen und auf weiterführende Literatur verwiesen (vgl. [Atk96, Bin96, Wit91]).

Beispiel zur konduktometrischen Titration

Im Folgenden soll der Verlauf einer konduktometrischen Titration einer 0,05 M-HCl-Lösung mit einer 0,5 M-NaOH-Lösung gezeigt werden³. Einem Anfangsvolumen $V_A = 50 \text{ ml}$ der Salzsäure mit einer Konzentration von $c_A = 0,05 \text{ mol/L}$ soll ein (variables) Volumen V_B Natronlauge der Konzentration $c_B = 0,5 \text{ mol/L}$ zugegeben werden. Es wird unterstellt, dass alle Ionen in einem vollständig dissoziierten Zustand vorliegen.

³Die Schreibweise „0,05 M“ ist eine Kurzschreibweise für 0,05 mol/Liter. Es handelt sich um eine Kurzschreibweise für den praktischen Gebrauch im Labor. Sprachlich handelt es sich um eine 0,05-molare Lösung. Die Molarität ist 0,05 mol/L.

Der Verlauf der Titration muss in zwei Abschnitte (I und II) zerlegt werden, in einen vor Erreichen des Äquivalenzpunktes und einen weiteren nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes.

Abschnitt I: Nach Zugabe des Volumens V_B betragen Gesamtvolumen, Stoffmenge Chlorid n_{Cl^-} und Stoffmenge Natrium n_{Na^+} jeweils

$$V_{\text{ges}} = V_A + V_B \quad (7.4)$$

$$n_{\text{Cl}^-} = V_A c_A \quad (7.5)$$

$$n_{\text{Na}^+} = V_B c_B \quad (7.6)$$

Bei der Berechnung der Stoffmenge der H^+ -Ionen muss berücksichtigt werden, dass die ursprünglich vorhandene Menge durch die Neutralisationsreaktion vermindert wurde. Es verbleiben in der Gesamtlösung

$$n_{\text{H}^+} = V_A c_A - V_B c_B \quad (7.7)$$

In Abschnitt I befinden sich keine OH^- -Ionen im System. Diese Aussage trifft nur unter den getroffenen Annahmen zu. Unter strenger Berücksichtigung des Massen-Wirkungs-Gesetzes lässt sich tatsächlich eine sehr kleine Konzentration an OH^- -Ionen berechnen (vgl. hierzu [Bin96]). Aus einzelnen Stoffmengen und dem Gemischvolumen können jeweils die aktuellen Konzentrationen bestimmt werden:

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V_A + V_B} = \frac{V_A c_A}{V_A + V_B} \quad (7.8)$$

$$c_{\text{Na}^+} = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V_A + V_B} = \frac{V_B c_B}{V_A + V_B} \quad (7.9)$$

$$c_{\text{H}^+} = \frac{n_{\text{H}^+}}{V_A + V_B} = \frac{V_A c_A - V_B c_B}{V_A + V_B} \quad (7.10)$$

$$c_{\text{OH}^-} = 0 \quad (7.11)$$

In Abschnitt II gilt stattdessen

$$n_{\text{OH}^-} = V_B c_B - V_A c_A \quad (7.12)$$

was auf die folgenden Konzentrationen führt:

$$c_{\text{H}^+} = 0 \quad (7.13)$$

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V_A + V_B} = \frac{V_B c_B - V_A c_A}{V_A + V_B} \quad (7.14)$$

Mit den berechneten Konzentrationen c kann unter Berücksichtigung der Ionenbeweglichkeiten u die elektrische Leitfähigkeit $\kappa(V_B)$ berechnet werden.

$$\kappa(V_B) = \begin{cases} I : Fu_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{Na}^+} + Fu_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-} + Fu_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} \\ II : Fu_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{Na}^+} + Fu_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-} + Fu_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} \end{cases} \quad (7.15)$$

In diesem Ausdruck sind die Konzentrationen aller Ionen eine Funktion der Variablen V_B . Die Leitfähigkeit wird von den Beiträgen dominiert, in denen die Konzentrationen c_{H^+} und c_{OH^-} auftreten. Die Ionenbeweglichkeiten dieser Ionen sind größer als die der anderen Ionen. Gleichzeitig treten die größten Änderungen auf, da die H^+ -Ionen durch Reaktion entfernt und OH^- -Ionen dabei verbraucht werden. Letztere verbleiben erst im Abschnitt II in der Lösung. Dies führt zu einem Abfallen der elektrischen Leitfähigkeit in Abschnitt I und einem Anstieg in Abschnitt II.

Ein berechneter qualitativer Verlauf der Titration ist in Abb. 7.2 dargestellt.

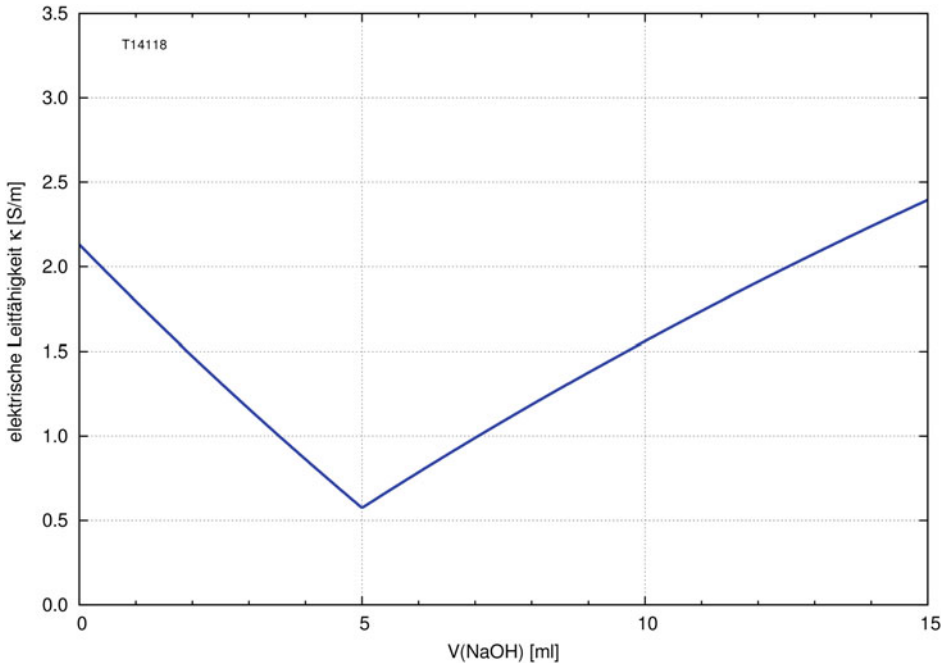


Abb. 7.2 Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit κ während der konduktometrischen Titration von 0,05 M HCl-Lösung mit 0,5 M NaOH-Lösung. Die Berechnung wurde unter Berücksichtigung der in Tab. 11.2 gelisteten Ionenbeweglichkeiten u durchgeführt

7.1.2 Versuchsanleitung Konduktometrie

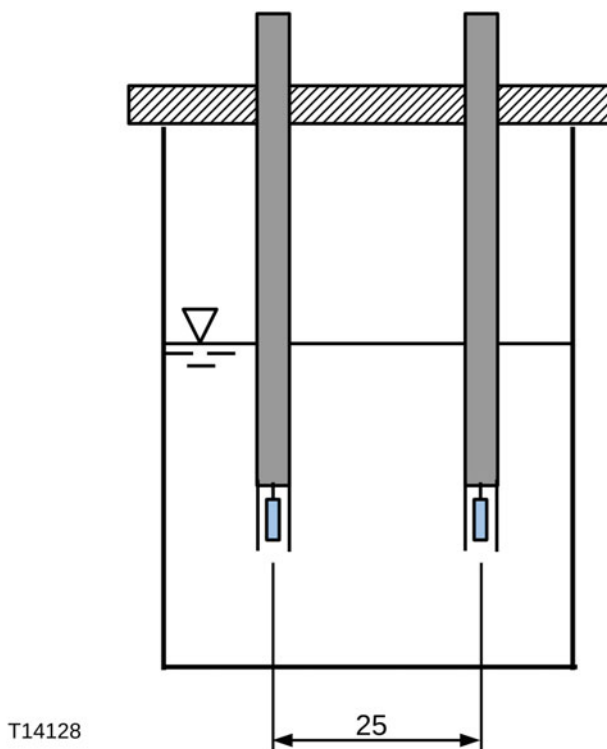
Im vorliegenden Versuch soll eine 0,025 M HCl-Lösung konduktometrisch mit einer 0,1 M NaOH-Maßlösung titriert werden. Die Grundlagen der Leitfähigkeitsmessung werden vorausgesetzt.

Versuchsaufbau

Im Versuch kommt ein kommerzielles Leitfähigkeitsmessgerät zum Einsatz. Alternativ kann auch eine Eigenbauschaltung zur Leitfähigkeitsmessung gemäß Abb. 5.6 (siehe S. 141) verwendet werden. In diesem Fall ist eine Messzelle zu verwenden, bei der sich die wirk-same Elektrodenoberfläche durch Zugabe der Maßlösung nicht ändert. Dies kann durch eine Anordnung wie in Abb. 7.3 dargestellt erreicht werden.

Im Fall einer Eigenbauschaltung sollte eine Versorgungsspannung 5 V AC (sinusförmig) mit einer Frequenz von 1 kHz oder höher verwendet werden. Diese kann aus einer Kopplung eines Funktionsgenerators mit nachgeschaltetem Verstärker bestehen.

Abb. 7.3 Schematischer Aufbau der Konduktometrie-Messzelle



Herstellen der HCl-Lösung

Die HCl-Lösung besteht aus 50 mL einer 0,1 M HCl-Maßlösung und 150 mL dest. Wasser. Das genaue Maß der Verdünnung ist ohne größere Auswirkung auf den Verlauf der Titration. Der praktische Vorteil einer Verdünnung besteht darin, dass eine Leitfähigkeitssonde in einem Becherglas bequemer Größe verwendet werden kann. Der HCl-Lösung werden 3 Tropfen einer Phenolphthalein-Lösung zugesetzt. Dies sorgt für eine zusätzliche, visuelle Kontrollmöglichkeit während der Titration.

Abschätzung des Äquivalenzpunkts

Durch eine einfache Berechnung wird abgeschätzt, wie viel von der NaOH-Lösung zugegeben werden muss, damit der Äquivalenzpunkt erreicht wird. Die Titration soll auch über den Äquivalenzpunkt hinaus erfolgen.

Versuchsdurchführung

In die Messzelle wird die zu untersuchende Lösung vorgelegt. Die Lösung wird mit einer NaOH-Lösung titriert. Die NaOH-Lösung befindet sich zu Beginn der Messung in einer Bürette und wird in kleinen Portionen zum Elektrolyten gegeben. Es bietet sich an, in einem Abstand vom Äquivalenzpunkt etwa 2 mL Schritte zu wählen. In der Nähe des Äquivalenzpunkts soll die Schrittweite 0,5 mL betragen.

Die Lösung ist zu titrieren. Die insgesamt zugegebene NaOH Menge ist für jeden Messpunkt zu notieren. Ebenfalls ist die elektrische Leitfähigkeit zu messen. Bei erhöhten Anforderungen an die Genauigkeit ist die Temperatur der Lösung zu notieren. Mit Kenntnis der Temperatur kann der Absolutwert der elektrischen Leitfähigkeit aus Ionenbeweglichkeiten berechnet werden.

Das Laborprotokoll sollte folgende Informationen beinhalten:

- Angaben zu den verwendeten Geräten
- Bezeichnungen und Konzentrationen der verwendeten Lösungen (Ist-Angaben).
- Angaben zur eingesetzten Spannungsversorgung (Frequenz, Amplitude, Signalform)
- Eine überschlägige Berechnung des Äquivalenzpunktes
- Eine Datentabelle mit folgenden Angaben: lfd. Nr. zugegebenen Menge an NaOH, die Spannungsabfälle an Shunt und Messzelle, Temperatur des Elektrolyten, Vermerk zur Indikatorfarbe. Anzeige des kommerziellen Leitfähigkeitsmessgeräts.
- Eine graphische Darstellung der Titration. Abszisse: Verbrauch NaOH. Ordinate : U_{Shunt} und U_{Zelle} . Das Diagramm wird maßstäblich und handschriftlich erstellt auf mm-Papier.
- Eine Angabe der durch die Titration ermittelten Konzentration der zu untersuchenden Lösung.

Der Versuchsbericht soll enthalten

- Beschreibung des Versuchsaufbaus und Ziel des Versuchs
- Wiedergabe aller Daten und Randbedingungen, die eine Wiederholung des Versuchs ermöglichen.
- Eine Wiedergabe der im Laborprotokoll genannten Daten
- Für jeden Datenpunkt eine Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit κ
- Ein Diagramm Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Verbrauch an NaOH-Lösung. Abszisse: Verbrauch. Ordinate: elektrische Leitfähigkeit κ .
- Die gesuchte Konzentration der ursprünglichen HCl-Lösung.
- Eine kurze Diskussion. Berücksichtigen Sie auch die Farbe des Indikators. Stimmt der konduktometrisch gefundene Äquivalenzpunkt mit dem Umschlagpunkt des Indikators überein? Entscheiden Sie, ob der durchgeführte Versuch zu einer korrekten Ermittlung des Äquivalenzpunkts geeignet ist.

7.1.3 Versuchsauswertung Konduktometrie

Bei Herstellung des Analyten aus 50 mL einer 0,1 M HCl-Lösung und 150 mL destilliertem Wasser enthält die Lösung eine Stoffmenge von

$$n = c \cdot V = 0,1 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \cdot 50 \text{ mL} = 5 \text{ mmol} \quad (7.16)$$

Die theoretisch erforderliche Menge einer 0,1 M NaOH-Lösung beträgt damit 50 mL.

Der Verlauf der Titration ist in Abb. 7.4 dargestellt. Zu Beginn der Titration liegen Messpunkte maximaler elektrischer Leitfähigkeit vor. Dies basiert auf der noch hohen Konzentration an H^+ -Ionen, die über eine sehr hohe Ionenbeweglichkeit verfügen und damit hohe Beiträge zur Gesamtleitfähigkeit leisten. Im Verlauf der Titration sinkt die elektrische Leitfähigkeit, da vermehrt H^+ -Ionen gegen Na^+ -Ionen „ausgetauscht“ werden. Am Äquivalenzpunkt tritt ein Leitfähigkeitsminium auf. Genau am Äquivalenzpunkt kommt es erwartungsgemäß zum Farbumschlag des Indikators. Der Abb. 7.4 kann ohne weitere Auswertung die Lage des Äquivalenzpunkts entnommen werden. Er stimmt voll mit dem Erwartungswert überein. Die Methode der konduktometrischen Titration ist eine sehr genaue Methode. Die gute Übereinstimmung des Ergebnisses mit dem Erwartungswert erlaubt die Schlussfolgerung, dass die verwendeten Maßlösungen den angegebenen Konzentrationen entsprechen und bei der Titration hinreichend genau gearbeitet wurde.

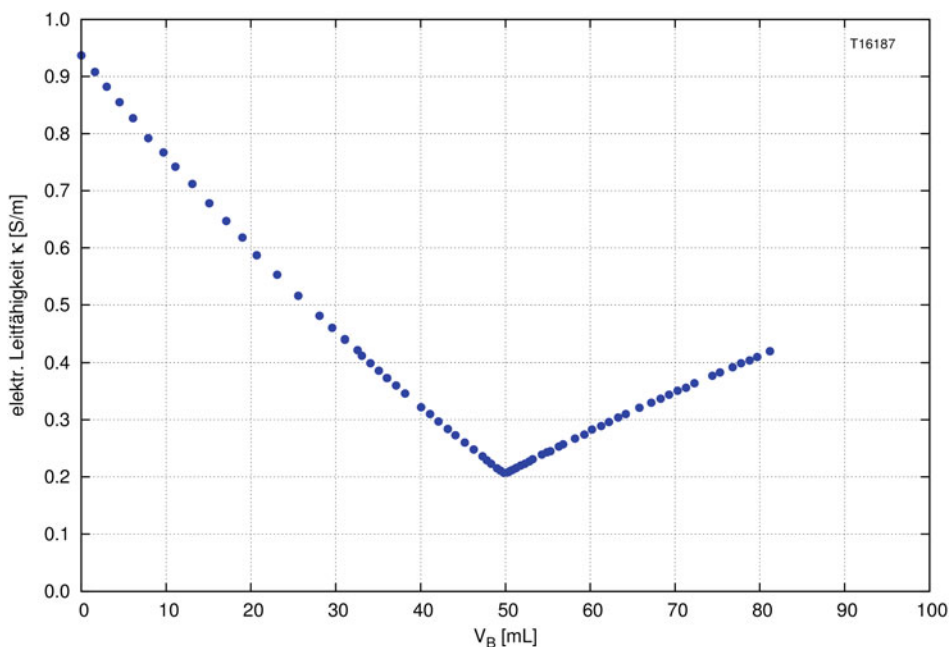
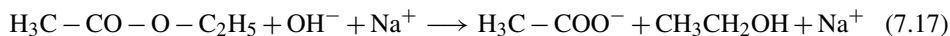


Abb. 7.4 Titrationsverlauf der konduktometrischen Titration

7.2 Konduktometrische Überwachung der Kinetik einer Reaktion

7.2.1 Alkalische Esterverseifung

Chemische Reaktion Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen kann unter Verwendung der Konduktometrie untersucht werden (vgl. [Hop94, S. 238]; [Lan90, S. 94]). Hierzu ist es erforderlich, dass sich die Leitfähigkeit mit fortschreitender Reaktion ändert. Als Beispiel kann die alkalische Hydrolyse eines Esters, z. B. Ethylethanolat (Essigsäureethylester, Ethylacetat) behandelt werden. Die Reaktion verläuft entlang folgender Reaktionsgleichung:



Es handelt sich um eine irreversible, also nicht-Gleichgewichtsreaktion, da der bei der Reaktion gebildete Alkohol die enthaltene OH-Gruppe fest gebunden hat. Die Reaktion kann vereinfacht als



notiert werden, wobei folgende Entsprechungen gelten: A = Ester, B = OH⁻-Ionen, C = Acetat-Ionen und D = Ethanol. Die elektrische Leitfähigkeit kann zur Verfolgung der Reaktion verwendet werden, da verschiedene Voraussetzungen gelten:

- Die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen hängt linear von der Konzentration und der Beweglichkeit der beteiligten Ladungsträger ab.
- Die Reaktion wird gestartet durch Vermischung äquimolarer Mengen der beteiligten Reaktanden. Die Konzentrationen betragen $c_{A,0} = c_{B,0}$
- Die Konzentration der OH⁻-Ionen im Reaktionsgemisch reduziert sich während der Reaktion, die Konzentration der Acetat-Ionen nimmt zu. Die Konzentration der Na⁺-Ionen bleibt konstant.
- Die Grenzleitfähigkeit der OH⁻-Ionen ist etwa 5 mal höher als die der Acetatanionen (vgl. Tab. 11.2, S. 519). Während der Reaktion tritt eine Senkung der elektrischen Leitfähigkeit auf.

Der Reaktionsfortschritt kann durch eine sog. Reaktionskoordinate ε beschrieben werden:

$$1 - \varepsilon := \frac{c_A(t) - c_A(t_\infty)}{c_A(t_0) - c_A(t_\infty)} \quad (7.19)$$

Zu Beginn der Reaktion liegt die Komponente A in der Anfangskonzentration $c_A(t_0)$ vor, die Reaktionskoordinate besitzt den Wert $\varepsilon = 0$, zum Ende der Reaktion beträgt die Konzentration der Komponente A $c_A(t_\infty) = 0$, die Reaktionskoordinate nimmt den Wert $\varepsilon = 1$ an. Wegen der linearen Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Reaktionsgemisch von den Konzentrationen der beteiligten Spezies lässt sich der Reaktionsfortschritt auch anhand der elektrischen Leitfähigkeit κ verfolgen. Es gilt

$$1 - \varepsilon = \frac{c_A(t) - c_A(t_\infty)}{c_A(t_0) - c_A(t_\infty)} = \frac{\kappa(t) - \kappa(t_\infty)}{\kappa(t_0) - \kappa(t_\infty)} \quad (7.20)$$

Da die Konzentration des Esters am Ende der Reaktion den Wert null annimmt, gilt auch

$$1 - \varepsilon = \frac{c_A(t)}{c_A(t_0)} = \frac{\kappa(t) - \kappa(t_\infty)}{\kappa(t_0) - \kappa(t_\infty)} \quad (7.21)$$

Mit der Überwachung der Leitfähigkeit gelingt die Beschreibung des Zeitverlaufs $c_A(t)$.

Kinetik

Bei der Reaktion treten zwei Partner in Wechselwirkung. Es ist zu erwarten, dass die Konzentrationen beider Komponenten die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Es folgt ein Ansatz

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (7.22)$$

Das Differential beschreibt dabei die zeitliche Abnahme des Esters. Die in dem Ansatz enthaltene Konstante k wird als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezeichnet. Die zeitliche Konzentrationsänderung der übrigen Komponenten beträgt

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = +\frac{dc_C}{dt} = +\frac{dc_D}{dt} \quad (7.23)$$

Ferner gilt bei äquimolarer Zugabe der Edukte

$$c_A(t) = c_B(t) \quad (7.24)$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist eine Konstante, die typisch für die betrachtete Reaktion ist. Es handelt sich im strengen Sinn aber um eine temperaturabhängige Größe, für die der sog. Arrhenius-Ansatz gilt.

$$k(T) = k_{\max} \exp \left\{ -\frac{E_A}{R \cdot T} \right\} \quad (7.25)$$

Die enthaltene Größe E_A wird als Aktivierungsenergie der Reaktion bezeichnet, die Größe $k_{\max}$ als Reaktionskonstante. R ist die universelle Gaskonstante.

Der allgemeine Fall der Beschreibung des Konzentrations-Zeit-Verlaufs ist lösbar und in der Literatur beschrieben, stellt jedoch gewisse mathematische Anforderungen (vgl. [Fit89, S. 143 ff.]). Ein Sonderfall ist die äquimolare Zugabe der Edukte, d.h. $c_{A,0} = c_{B,0}$. Die mathematische Beschreibung dieses Sonderfalls führt zu erheblichen mathematischen Vereinfachungen in Gl. 7.22:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2 \quad (7.26)$$

Dabei handelt es sich um eine Differentialgleichung zur Beschreibung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs. Die Lösung der Dgl. lautet (vgl. Abschn. 10.4, S. 503)

$$\frac{c_A(t)}{c_A(t_0)} = \frac{1}{1 + k \cdot c_A(t_0) \cdot t} \quad (7.27)$$

Zur experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k kann die Reaktion konduktometrisch überwacht werden. Zur Auswertung wird allerdings ein Zusammenhang zwischen den messbaren Größen und der unbekannten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten benötigt. Hierfür stehen zwei Methoden zur Verfügung, und zwar die Linearisierungsmethoden nach Hopp bzw. nach Lang. Unter einer Linearisierung wird dabei eine mathematische Umformung der Messgrößen verstanden, die bei graphischer Auftragung der umgerechneten Größen eine Gerade liefert. Die interessierenden Größen können aus der Auftragung aus Steigung und Ordinatenabschnitt gewonnen werden. Ferner liefert die Auftragung immer auch einen Hinweis, ob die der Linearisierung zugrunde liegende Theorie chemisch-physikalisch sinnvoll ist. Beide Linearisierungstypen werden vorgestellt, die Linearisierung nach Hopp wird auf eigene Messwerte angewendet.

Linearisierung nach Hopp

Die Gleichung

$$c_A(t) = c_{A,0} \cdot \frac{1}{1 + k \cdot c_{A,0} \cdot t} \quad (7.28)$$

beschreibt den zeitlichen Verlauf der Konzentration der Komponente A im System. Sie kann ausgewertet werden, wenn die Reaktionskonstante und die Anfangskonzentration bekannt sind. Im vorliegenden Experiment soll die Geschwindigkeitskonstante k ermittelt werden. Hierzu wird eine Reaktion durchgeführt, indem in einem Reaktionsgefäß äquimolare Mengen an Ester $c_{A,0}$ und Lauge $c_{B,0}$ vorgelegt werden. Die Leitfähigkeit $\kappa(t)$ wird kontinuierlich gemessen. Eine naheliegende Auswertung besteht in der Nutzung der Gl.

$$c_A(t) = c_{A,0} \cdot \frac{\kappa(t) - \kappa(t_\infty)}{\kappa(t_0) - \kappa(t_\infty)} \quad (7.29)$$

zur Berechnung der aktuellen Konzentration. Die Konstante k kann durch Kurvenanpassung ermittelt werden. Nachteilig ist, dass zur Auswertung die Leitfähigkeit am Ende der Reaktion bekannt sein muss. Lang ([Lan90]) empfiehlt, etwa 24 h zu warten und die Leitfähigkeit κ_∞ zu messen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, eine Lösung von Natriumacetat mit der Konzentration $c_{A,0}$ herzustellen und die Leitfähigkeit κ_∞ direkt zu messen. Um diesen zusätzlichen Experimentalschritt zu umgehen, schlägt Hopp (vgl. [Hop94, S. 244]) ein Linearisierungsverfahren vor.

Es gelte

$$\frac{\kappa(t) - \kappa(t_\infty)}{\kappa(t_0) - \kappa(t_\infty)} = \frac{1}{1 + kc_{A,0}t} \quad (7.30)$$

Mit der Abkürzung $a = \kappa(t_0) - \kappa(t_\infty)$ folgt

$$\kappa(t) - \kappa(t_0) = \frac{a}{1 + kc_{A,0}t} + \kappa(t_\infty) - \kappa(t_0) \quad (7.31)$$

bzw.

$$\kappa(t) - \kappa(t_0) = \frac{a}{1 + kc_{A,0}t} - a \quad (7.32)$$

Die rechte Seite kann umgeformt werden zu

$$\kappa(t) - \kappa(t_0) = \frac{-akc_{A,0}t}{1 + kc_{A,0}t} \quad (7.33)$$

Durch Kehrwertbildung und Multiplikation mit der Zeit wird erhalten

$$\frac{t}{\kappa(t_0) - \kappa(t)} = \frac{1}{a}t + \frac{1}{akc_{A,0}} \quad (7.34)$$

Werden Daten aufgetragen, die sich gem. Gl. 7.29 verhalten, so ergibt sich eine Gerade entsprechend

$$y = b_1 \cdot t + b_0 \quad (7.35)$$

darin ist

$$y = \frac{t}{\kappa(t_0) - \kappa(t)}$$

$$b_1 = \frac{1}{a} = \frac{1}{\kappa(t_0) - \kappa(t_\infty)}$$

$$b_0 = \frac{1}{akc_{A,0}}$$

Dieser Zusammenhang kann als Linearisierung nach Hopp bezeichnet werden. Aus der Steigung b_1 der Geraden kann die Leitfähigkeit am Ende der Reaktion $\kappa(t_\infty)$ berechnet werden. Bei Vorliegen des Wertes ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt b_0 und der Anfangskonzentration $c_{A,0}$ die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k .

Linearisierung nach Lang

Das Verfahren von Hopp besitzt den Nachteil vergleichsweise langer Versuchszeiten (30–60 min). Ein experimentell schneller durchführbares Verfahren zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird von Lang (vgl. [Lan90, S. 94]) angegeben. Bei dieser Untersuchungsmethode wird ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Reaktionsdauer gemessen, die Datenerfassung beschränkt sich allerdings nur auf etwa die erste Minute der Versuchszeit.

Die Konzentration der Lauge wird aus Leitfähigkeitsdaten bestimmt. Sei $c_{B,0}$ die Konzentration der Lauge zum Zeitpunkt $t = t_0 = 0$, so beträgt die Laugenkonzentration

$$c_B(t) = c_{B,0} \cdot \frac{\kappa(t) - \kappa(t_\infty)}{\kappa(t_0) - \kappa(t_\infty)} \quad (7.36)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird definiert als

$$v = -\frac{dc_B}{dt} \quad (7.37)$$

Zu Beginn der Reaktion gilt für die Anfangsgeschwindigkeit

$$v_0 = -\left.\frac{dc_B}{dt}\right|_{t=0} = -c_{B,0} \frac{d}{dt} \left(\frac{\kappa(t) - \kappa(t_\infty)}{\kappa(t_0) - \kappa(t_\infty)} \right) \quad (7.38)$$

Eine Auftragung der Größe $(\kappa(t) - \kappa(t_\infty))/(\kappa(t_0) - \kappa(t_\infty))$ über der Zeit erlaubt die Bestimmung der Anfangssteigung und damit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit. Lang empfiehlt, die Steigung im Zeitintervall der ersten 40 s zu ermitteln. Multiplikation mit der Anfangskonzentration $c_{B,0}$ liefert die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit v_0 . Aus dieser kann die Geschwindigkeitskonstante k berechnet werden über

$$k = \frac{v_0}{c_{A,0} \cdot c_{B,0}} \quad (7.39)$$

Das Verfahren setzt die Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit am Ende der Reaktion voraus. Diese kann aus Ionenbeweglichkeiten bzw. Grenzleitfähigkeiten berechnet werden. Alternativ kann die Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches nach 24 h gemessen werden. Eine Näherung wird erreicht, in dem eine Lösung von Natriumacetat hergestellt und dessen Leitfähigkeit gemessen wird.

Temperaturabhängigkeit

Wenn für verschiedene Reaktionstemperaturen T die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(T)$ durch Messung und Auswertung bekannt sind, kann der Arrheniusansatz ausgewertet werden. Dieser wird durch Logarithmieren linearisiert:

$$k = k_{\max} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (7.40)$$

liefert

$$\ln(k) = \ln(k_{\max}) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7.41)$$

Auftragung von $\ln(k)$ über $\frac{1}{T}$ liefert eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $\ln(k_{\max})$ und der Steigung $-E_A/R$. Darin bedeutet E_A die Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante. Daraus folgt die Aktivierungsenergie der Reaktion, die eine Vorausberechnung der Geschwindigkeitskonstanten für variable Temperaturen erlaubt.

Die Ausführungen zeigen, dass die Kinetik der alkalischen Esterhydrolyse vollständig durch Anwendung konduktometrischer Messungen untersucht werden kann. Neben den Reaktionsgeschwindigkeiten kann auch die Geschwindigkeitskonstante k und aus deren Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie ermittelt werden. Damit ist die Vorausberechenbarkeit der Esterhydrolysereaktion vollständig gegeben.

7.2.2 Versuchsaufbau Esterverseifung

Ziel des Versuchs ist die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k der Verseifung von Essigsäureethylester bei konstanter Temperatur.

Zum Einsatz kommt eine 0,1 M NaOH-Lösung. Zur Vorbereitung der Lösung werden 4,0 g festes NaOH in einem 1 L-Maßkolben in etwa 0,8 L Wasser gelöst. Dabei ist auf die Reinheit des Natriumhydroxids zu achten. Bei Kontakt mit der Umgebungsluft nimmt dieses CO_2 aus der Luft unter Bildung von Natriumkarbonat auf. Es ist also frisches Natriumhydroxid zu verwenden. Nach Temperierung auf 25 °C kann der Maßkolben bis zur 1000 mL-Marke aufgefüllt werden. Alternativ kann auch 100 mL einer 1 M-Maßlösung mittels Vollpipette in den Maßkolben überführt und auf 1 L aufgefüllt werden. Die eingebrachte Stoffmenge der Natronlauge beträgt 80 mmol.

Von der hergestellten 0,1 M NaOH-Lösung werden 800 mL in einen Dreihals-Rundkolben (1000 mL) überführt. Dieser wird in einen Thermostaten bei 25 °C eingespannt. Der Kolben wird mit einem Rührwerk und einer Leitfähigkeitssonde ausgestattet. Bei äquimolarer Zugabe der Edukte müssen also 80 mmol entsprechend 7,048 g zugeführt werden. Unter Berücksichtigung der Dichte von 0,894 g/mL entspricht dies einem Volumen von 7,884 mL. Diese Substanzmenge kann mittels einer geeigneten Pipette, besser mittels einer Spritze injiziert werden. Der Ester ist rasch einzubringen, um einen eindeutigen Zeitpunkt für den Start der Reaktion zu kennen. Bei der Einbringung mittels einer Spritze ist die Injektionsdauer kürzer und die eingebrachte Menge kann durch Wägung kontrolliert werden.

Die Messung wird begonnen durch Start einer Datenerfassung für die Leitfähigkeit. Nach etwa 120 s Wartedauer wird der Ester schnell injiziert werden. Bei Auswertung nach Hopp beträgt die Versuchsdauer 30 bis 60 min.

In einer Versuchsvariante kann die Temperatur der Verseifungsreaktion variiert werden (20 °C, 30 °C, 40°C). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(T)$ erfolgt durch Anwendung der Linearisierung nach Hopp 7.35. Dies gestattet die Überprüfung des Arrheniusansatzes für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur sowie die Ermittlung der Aktivierungsenergie der Reaktion unter Anwendung von Gl. 7.41.

7.2.3 Versuchsauswertung

Abb. 7.5 zeigt den zeitlichen Verlauf zweier Versuchsdurchgänge zur Verseifung einer 0,1 M wässrigen Lösung von Essigsäureethylester. Erkennbar ist, dass die elektrische Leitfähigkeit zu Beginn der Reaktion den Wert 2,19 S/m beträgt und unmittelbar nach dem Reaktionsstart durch Zugabe des Esters rasch abfällt. Beide Versuchsdurchgänge liefern geringfügig unterschiedliche Werte. Da ein Temperierfehler ausgeschlossen werden kann verbleibt als Erklärung eine Ungenauigkeit in der Herstellung der Edukte hinsichtlich Menge und Reinheit.

Die Auswertung nach Hopp erfolgt durch Umrechnung der Wertepaare $(t, \kappa(t))$. Als Ordinate wird aus den Daten berechnet

$$y := \frac{t}{\kappa(t_0) - \kappa(t)} \quad (7.42)$$

und gegen t aufgetragen. In Abb. 7.6 folgen die Daten mit guter Näherung einer linearen Funktion. Lediglich unmittelbar zu Beginn der Reaktion treten einige hiervon abweichende Datenpunkte auf. Dies basiert hauptsächlich auf Ungenauigkeiten bei der Festlegung des Reaktionsbeginns, da Ester und Lauge eine endliche Zeit für eine homogene Vermischung benötigen. Durch Approximation der linearisierten Werte durch eine Geradengleichung wird erhalten:

$$y = b_1 \cdot t + b_0 \quad (7.43)$$

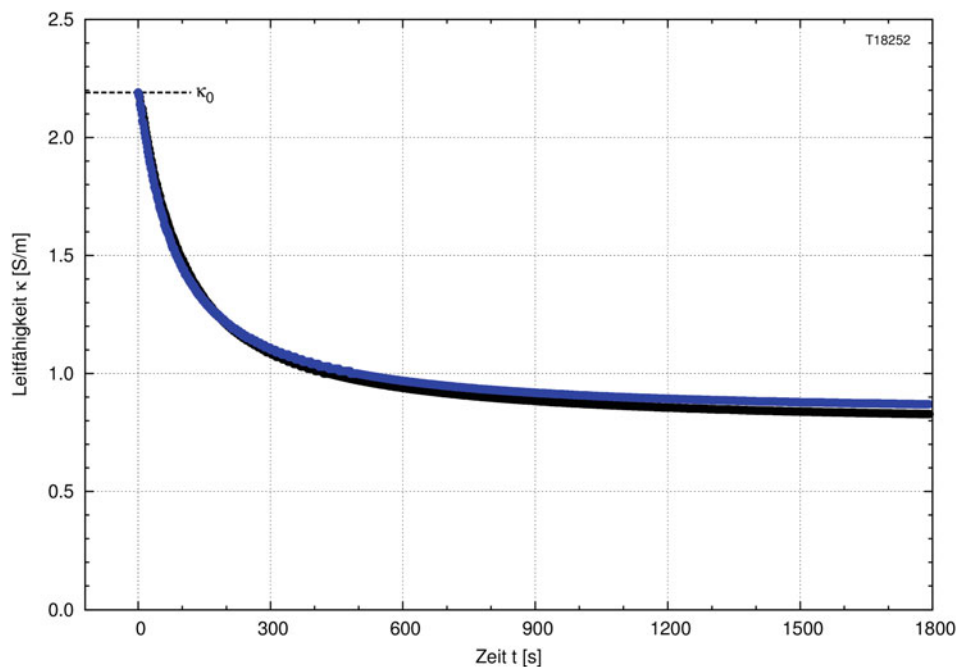


Abb. 7.5 Zeitlicher Verlauf der elektr. Leitfähigkeit der alkalischen Verseifung von Essigsäureethylester. Dargestellt sind die Daten zweier unabhängiger Versuchsdurchgänge. Die Konzentrationen der Edukte betrug jeweils 0,1 M

mit $b_0 = 61,014$ und $b_1 = 0,72099$. Aus Gl. 7.35 folgt aus diesen Konstanten zunächst die Leitfähigkeit nach unendlicher Reaktionszeit

$$\kappa(t_\infty) = \kappa(t_0) - \frac{1}{b_1} = 2,19 - \frac{1}{0,72099} = 0,803 \text{ S/m} \quad (7.44)$$

Der Endwert der Leitfähigkeit der in in Abb. 7.5 dargestellten Daten beträgt nach 30 min Reaktionsdauer 0,870 S/m. Die Reaktion ist offenbar nach 30 min noch nicht abgeschlossen. Für die Reaktionsgeschwindigkeit wird erhalten:

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{(\kappa(t_0) - \kappa(t_\infty)) \cdot b_0 \cdot c_{A,0}} \\ &= \frac{1}{(2,19 - 0,803) \cdot 61,014 \cdot 0,1} \\ &= 0,118 \left[\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right] \end{aligned} \quad (7.45)$$

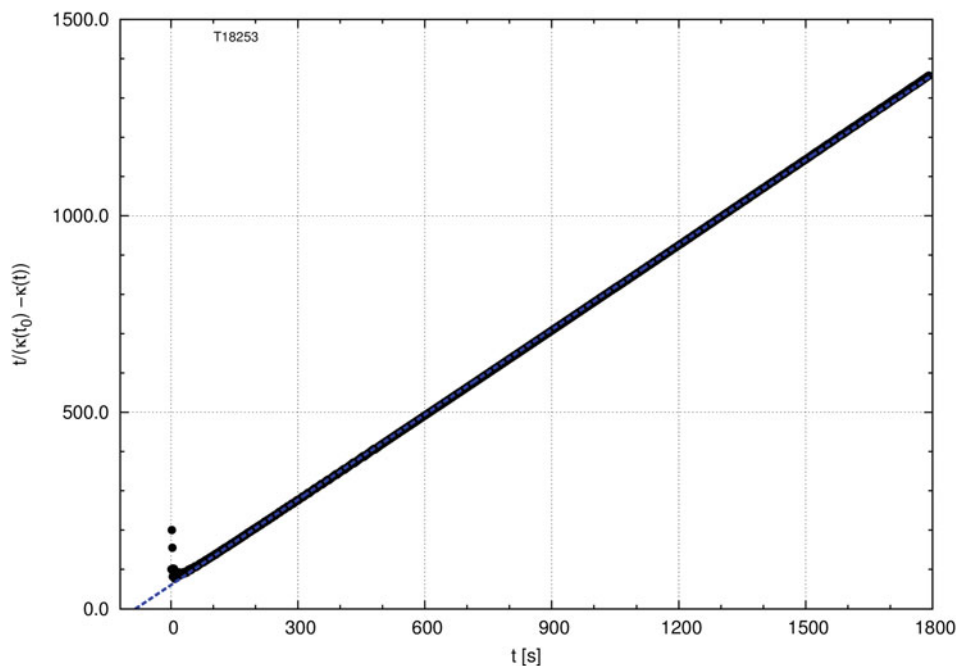


Abb. 7.6 Linearisierte Auftragung gem. Gl. 7.42 zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Hopp gibt einen Wert von $k = 0,114 \text{ L/mol s}$ an (vgl. [Hop94, S. 244]). Die Übereinstimmung beider Werte ist hinreichend gut.

7.3 Coulombmetrie

7.3.1 Theorie der Coulombmetrie

Grundprinzip

Die Coulombmetrie basiert auf der Durchführung einer elektrochemischen Reaktion und der quantitativen Überwachung des chemischen Umsatzes der Reaktion. Da der Umsatz dieser Reaktionen an den Umsatz an Elektronen gekoppelt ist, lässt sich die Reaktion in Verbindung mit dem während der Reaktion eingesetzten Strom bzw. der Menge an Ladungen in Verbindung setzen. Die Coulombmetrie diente früher der Bemessung des Stroms I , der Bestimmung des Zahlenwertes der Faraday-Konstanten F und im Zusammenspiel mit der Gravimetrie der Bestimmung von Molmassen usw.

Das historisch wichtigste Gerät ist das Silber-Coulombmeter, bei dessen Nutzung elementares Silber elektrolytisch abgeschieden wird. Die Menge des abgeschiedenen Silbers

wird durch Wägung ermittelt. Dieses Verfahren diente sehr lange Zeit zur Definition der Ladungsmenge bzw. des elektrischen Stroms. Der Zusammenhang zwischen Stoffmenge und Ladung ist durch das Faraday-Gesetz gegeben (vgl. [Nae83, S. 245]):

$$Q = n \cdot z \cdot N_A \cdot e^- = n \cdot z \cdot F = \frac{m}{M} z F \quad (7.46)$$

mit Q [C] -Ladung, z Anzahl der Elektronentransfers je Atom bzw. Molekül, m [kg] -Masse M [kg/mol] Molmasse, $F = 96.485$ C/mol. Dieser Standard zur Definition der Ladung bzw. des Stroms wurde inzwischen aufgegeben. Die Anwendung in praktischen Fällen ist zeitaufwändig, da die abgeschiedene Metallmenge vor der Wägung vom Elektrolyten getrennt und getrocknet werden muss.

Eine Alternative zum Silber- bzw. Kupfer-Coulombmeter stellt das Iod-Coulombmeter dar (vgl. [Buk72, S. 130]). Eine experimentelle Anordnung ist in Abb. 7.7 dargestellt.

In zwei Bechergläsern wird eine 0,1 M KI-Lösung vorgelegt, der etwas Ethanol zugesetzt werden kann (vgl. [Wol80, S. 57]). Beide Bechergläser sind mit einer Salzbrücke miteinander verbunden. Elektrolysiert wird mit Platin- oder auch Stahlelektroden und einer Elektrolyse-spannung von etwa 4 V.

Im Kathodenraum bildet sich Wasserstoff gemäß

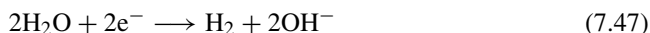
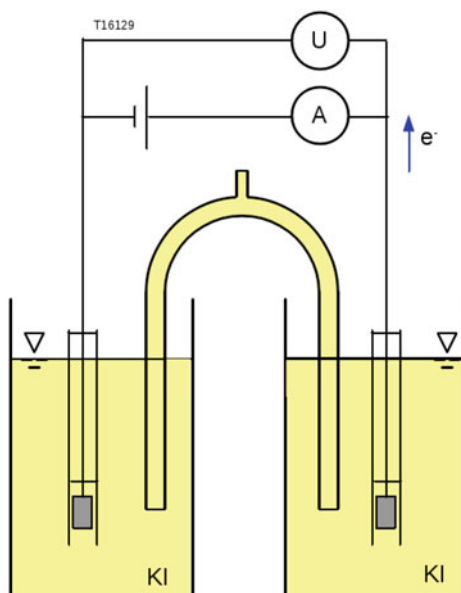


Abb. 7.7 Elektrolyse einer Kaliumiodidlösung



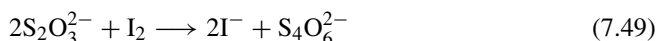
Es tritt eine basische Reaktion des Elektrolyten in der Umgebung der Kathode auf. Diese kann durch Zusatz einer geringen Menge an Phenolphthalein als Indikator sichtbar gemacht werden.

Im Anodenraum tritt eine Oxidation des Iodids zum elementaren Iod auf



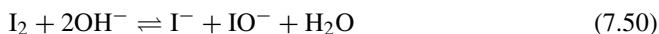
Ein gewisser Anteil Ethanol im Elektrolyten dient dazu, das gebildete Iod leichter zu lösen. Nach Durchführung der Elektrolyse können sowohl die im Kathodenraum gebildeten Hydroxid-Ionen als auch das im Anodenraum gebildete Iod maßanalytisch, d. h. quantitativ nachgewiesen werden. Hydroxidionen können durch Titration mit einer 0,1 M HCl-Lösung titriert werden.

Die Titration des Anodenraums erfolgt mit einer 0,1 M Natriumthiosulfat-Lösung. Thiosulfat vermag das elementare Iod wieder zum Iodid zu reduzieren. Als Indikator kann eine sehr kleine Menge einer wasserlöslichen Stärke zugegeben werden, die mit Iod eine intensive Blaufärbung zeigt, in Anwesenheit von Iodid jedoch farblos ist. Die Titration des Iods mit Thiosulfat verursacht eine Redoxreaktion gemäß (vgl. [Wes88, S. 329] oder [Rie88, S. 420])

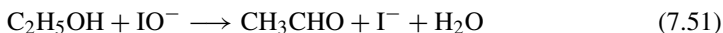


bei der aus zwei Thiosulfat-Anionen ein Tetrathionat-Anion gebildet wird. Der Schwefel im Thiosulfat besitzt die Oxidationsstufe +4, im Tetrathionat die Stufe +5. Das elektrolytisch gebildete elementare Iod wird während der Redoxreaktion wieder in die Iodid-Form überführt. Die Reaktion 7.49 stellt die Grundlage der Iodometrie dar, einem häufig eingesetzten quantitativen Maßanalyseverfahren.

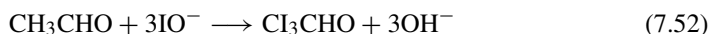
Die Reaktionssequenz zeichnet sich (vgl. [Wol80, Buk72]) dadurch aus, dass an den Elektroden keine Sekundärreaktionen auftreten. Es tritt also keine auf Sekundärreaktionen zurückzuführende Verfälschung des Ergebnisses auf. Kortüm ([Kor72, S. 518]) weist darauf hin, dass in Anwesenheit von Alkohol eine Parallelreaktion auftritt. Diese beginnt mit der Disproportionierung von Iod zu Iodid und Hypiodid:



Hypiodid vermag Ethanol unter Bildung von Ethanal zu dehydrieren:



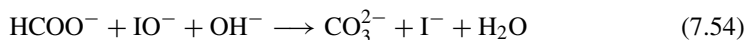
Ethanal kann mit weiterem Hypiodid zu Triiodethanal (Triiodoacetaldehyd, Iodal) weiter reagieren. Hierbei werden Wasserstoffatome stufenweise durch Iodatome substituiert:



Triiodethanal vermag zu Triiodmethan (Iodoform) und Ameisensäure weiterreagieren:



wobei die Ameisensäure gespalten wird



Elementares Iod geht in dieser Parallelreaktion verloren und endet in den Produkten Triiodmethan bzw. Iodid. Die Reaktion wird begünstigt in basischem Milieu. Sollte die Parallelreaktion auftreten, so führt sie zu einem Minderbefund an elementarem Iod in der Elektrolyse. Zur Vermeidung der Reaktion ist es günstig, die Alkoholkonzentration nicht unnötig groß zu wählen. Andererseits bietet die Zugabe von Alkohol einen Vorteil hinsichtlich der besseren Löslichkeit von Iod in Wasser.

7.3.2 Versuchsanleitung Coulombmetrie

Vorversuch

Der Ablauf der chemischen Reaktion lässt sich anhand eines einfachen Vorversuchs demonstrieren. Der Aufbau hierzu besteht aus zwei Photometerküvetten aus Kunststoff. Diese werden jeweils etwa 5 mm oberhalb des Bodens in einer der Seitenflächen mit einer 2 mm Bohrung versehen. Beide Küvetten werden anschließend mit einem Klebstoff verklebt. Als Elektrolyt kann eine 0,5 M KJ-Lösung dienen. Als Elektroden werden zwei Bleistiftminen mit 0,8 mm Durchmesser verwendet. Elektrolysiert wird mit 3 V. Wegen der Kleinheit des Aufbaus ist der auftretende Strom gering. Als Spannungsquelle werden zwei Alkali-Mangan-Zellen in Reihenschaltung verwendet. Die Bildung des elementaren Jods kann mit bloßem Auge erkannt werden. Das Experiment eignet sich auch als Demonstrationsversuch im Hörsaal, wenn die Anordnung mittels Kamera und Projektion sichtbar gemacht wird. Abb. 7.8 zeigt den Vorversuch nach wenigen Minuten Elektrolysedauer.

Versuchsdurchführung

Zur Vorbereitung des Versuchs wird eine Lösung hergestellt, die aus 420 mL einer 0,1 M Kaliumiodidlösung und 25 mL technischem Ethanol besteht. Die werden gleichmäßig auf zwei 250 mL-Bechergläsern verteilt. Beide Bechergläser werden mit einem U-Rohrheber verbunden. Mittels eines Piläusballs und einer Schlauchleitung wird die Lösung in das U-Rohr gezogen, wodurch eine Salzbrücke entsteht. Die Schlauchleitung wird anschließend mittels einer Schlauchklemme abgeklemmt. In beide Bechergläser wird jeweils eine zylindrische Graphitelektrode eingetaucht.

Elektrolysiert wird mit einer Spannung von 20 V für die Dauer von 10 min. Während der Elektrolyse wird der Strom mittels eines Amperemeters erfasst. Nach der Elektrolyse wird die Schlauchklemme geöffnet, woraufhin der Elektrolyt der Salzbrücke in die Bechergläser

Abb. 7.8 Elektrolyse einer 0,5 M KI-Lösung mit etwa 3 V Spannung. Die Breite einer Küvette beträgt etwa 12 mm. Die Elektroden bestehen aus Bleistiftminen mit dem Durchmesser 0,8 mm. Die Entstehung von Jod kann direkt beobachtet werden. An der Kathode lässt sich die Wasserstoffbildung beobachten



zurückläuft. Die Elektroden werden vorsichtig mit Wasser bzw. Ethanol abgespült, wobei die Spülflüssigkeit in den Bechergläsern aufgefangen wird.

Die während der Elektrolyse übertragene Ladung wird auf drei verschiedene Arten ermittelt, und zwar aus dem Strom-Zeitverlauf sowie aus der Titration mittels Thiosulfatlösung bzw. Salzsäure.

Die Titration des Anodenraums erfolgt unter Verwendung einer Thiosulfatlösung. Nach Zugabe von etwa 70 % des theoretischen Thiosulfatvolumens wird eine verdünnte Stärkelösung zugegeben, die zu einer violetten Färbung des Elektrolyten führt. Am Äquivalenzpunkt bricht die violette Färbung zusammen, was zu verbesserten Genauigkeit bei der Ermittlung des Äquivalenzpunktes führt. Der Kathodenraum wird mit Salzsäure titriert, als Indikator dienen einige Tropfen einer Phenolphthaleinlösung.

Materialien

Chemikalien: 0,1 M Kaliumiodid; 0,01 M Salzsäure (Maßlösung); Stärkelösung; Phenolphthalein; Geräte: Bechergläser 250 mL, Salzbrücke, Voltmeter, Amperemeter, Büretten, Graphitelektroden mit 6 mm Durchmesser und 100 mm Länge.

7.3.3 Versuchsauswertung Coulombmetrie

In Tab. 7.2 ist der Strom-Zeitverlauf der Elektrolyse in Zeitintervallen dargestellt. Bei konstanter Spannung nimmt der Strom im Verlauf der Elektrolyse geringfügig ab, was mit der Bildung von Ablagerungen auf den Elektrodenoberflächen, insbesondere mit der Ablagerung elementaren Jods zusammenhängt.

Die während der Elektrolyse übertragene Ladung folgt

$$Q = \int_t I(t) dt \quad (7.55)$$

Da keine integrierbare Funktion vorliegt, sondern lediglich eine Reihe diskreter Werte $I_0, I_1, \dots, I_n$, erfolgt anstelle der Integration eine Summation über die Teilintervalle:

$$Q = \sum_{i=1}^n \left(\frac{I_i + I_{i-1}}{2} \cdot (t_i - t_{i-1}) \right) \quad (7.56)$$

Anwendung dieser Rechenvorschrift liefert für Versuch A eine Ladung $Q_A = 9837 \text{ mAs}$, für Versuch B $Q_B = 10.462 \text{ mAs}$.

Die anschließende Titration mit 0,01 M Thiosulfatlösung bzw. mit 0,01 M Salzsäure ergibt die in Tab. 7.3 gelisteten Verbräuche.

Aus den bei der Titration festgestellten Verbräuchen kann die übertragene Ladung berechnet werden:

$$Q = z \cdot n \cdot F = z \cdot c \cdot V \cdot F \quad (7.57)$$

Im Kathodenraum entsteht je übertragenem Elektron ein Hydroxid-Ion. Zur Neutralisation eines Hydroxidions wird ein Hydroxoniumion benötigt. In diesem Fall besitzt die Ladungszahl den Wert $z = 1$. Im Anodenraum wird je zu oxidierendem Iodid-Ion ein Elektron

Tab. 7.2 Strom während der Elektrolyse

t [s]	Versuch A		Versuch B	
	U [V]	I [mA]	U [V]	I [mA]
0	20	18,42	20	18,33
120	20	16,73	20	16,84
240	20	16,73	20	16,41
360	20	15,86	20	15,77
480	20	15,66	20	15,62
600	20	15,57	20	15,59
643			20	15,59

Tab. 7.3 Verbräuche der Titration zur Coulombmetrie

	Verbrauch		Ladung	
	Thiosulfat [mL]	Salzsäure [mL]	Anodenraum [mAs]	Kathodenraum [mAs]
A	10,4	9,3	10.030	8969
B	10,7	10,2	10.320	9837

übertragen. Es entsteht hierbei rechnerisch ein halbes Iodmolekül J_2 . Bei der Titration wird dieses halbe Molekül Iod wieder zu einem Iodid-Ion reduziert. Je erzeugtem Iodid-Ion wird ein Thiosulfation benötigt. Auch in diesem Fall beträgt die Ladungszahl $z = 1$.

Die aus den Verbrauchsdaten berechneten übertragenen Ladungen sind ebenfalls in Tab. 7.3 eingetragen. Das Ergebnis der Thiosulfat-Titration erreicht dabei mit höherer Genauigkeit den Wert, der sich aus der elektrischen Mischung ergibt. Wird der Wert der elektrischen Messung als „wahrer“ Wert angesehen, so beträgt die relative Abweichung für die Thiosulfattitration etwa 2 %, die relative Abweichung der Säuretitration etwa 9 %.

Die Genauigkeit einer Säuretitration ist in der Regel wesentlich genauer zu realisieren. Ursachen für die Abweichung liegen in der Ungenauigkeit bei der Identifizierung des Umschlagpunktes und in der Ungenauigkeit in der Zusammensetzung der Maßlösung. Nicht zuletzt spielt auch die Erfahrung der Experimentierenden eine große Rolle.

Die vergleichsweise geringe Abweichung bei der Titration des Anodenraums führte in der Praxis zu einer häufigen Anwendung der Iodometrie.

Das vorgestellte Experiment erlaubt die Ermittlung der bei der Elektrolyse übertragenen Ladungen auf drei verschiedene Methoden. Die gravimetrische oder auch chemische Bestimmung der Quantität elektrolytisch erzeugter Stoffe stellt die Grundlage der Coulombmetrie dar.

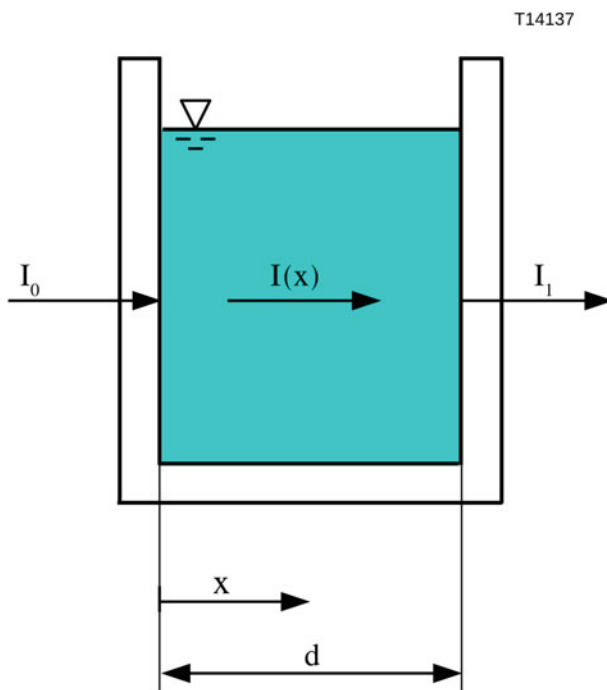
7.4 Photometrie

7.4.1 Theorie der Photometrie

Photometrie bezeichnet ein Verfahren zur Messung der Konzentration z. B. von Elektrolyten unter Ausnutzung des physikalischen Effekts der Absorption von Licht. Es zählt nicht zu den elektrochemischen Untersuchungsverfahren. In der Laborpraxis werden Photometer aber sehr häufig zur Konzentrationsbestimmung von Elektrolyten eingesetzt und soll daher in seinen Grundzügen beschrieben werden. Einen Grundaufbau zeigt Abb. 7.9.

Die zu untersuchende Substanz befindet sich in einem hochtransparenten Gefäß mit planparallelen Wänden, das als Küvette bezeichnet wird. Durch das Eintrittsfenster tritt ein Lichtstrahl bekannter Intensität I_0 [W/m^2] ein. Bei einem teilweise transparenten Medium

Abb. 7.9 Schematischer Aufbau einer Photometerküvette. Lichtquelle und Lichtdetektor sind nicht dargestellt. Eine typische Abmessung des Strahlwegs beträgt 10 mm



erfährt der Lichtstrahl bei der Durchquerung der Probe eine Schwächung, die darauf beruht, dass einzelne Lichtquanten von bestimmten Molekülen absorbiert werden. Die Änderung der Intensität ist dabei proportional zur Intensität selbst und auch proportional zur Konzentration c der das Licht absorbierenden Moleküle. Es besteht ferner eine Abhängigkeit von der durchquerten Weglänge. Der differentielle Ansatz (vgl. [Nau86]) zur Beschreibung des Verlaufs der Lichtintensität $I(x)$ lautet damit

$$dI = -I(x) \cdot k \cdot c \cdot dx \quad (7.58)$$

darin bedeutet dx [m] das Differential der Weglänge, c [mol/m³] die Konzentration der absorbierenden Substanz und k [m²/mol], eine „Konstante“, die von der Art der zu untersuchenden Substanz, aber auch von der Wellenlänge des Lichts abhängt. Die Konstante k wird als der sog. natürliche Extinktionskoeffizient bezeichnet. Das Attribut „natürlich“ stammt daher, dass sich eine Abhängigkeit ergibt, die mit dem „logarithmus naturalis“, also dem natürlichen Logarithmus beschreiben lässt. Es handelt sich bei der Gl. 7.58 um eine Differentialgleichung, deren Lösung das Intensitätsprofil $I(x)$ entlang des Strahlwegs innerhalb der Küvette darstellt. Um von der Differentialgleichung zur Lösung zu kommen, existieren zahlreiche Lösungsverfahren. Das Verfahren der Separation der Variablen

$$\frac{1}{I} dI = -k c dx \quad (7.59)$$

und die nachfolgende bestimmte Integration liefern

$$\int_0^1 \frac{1}{I} dI = -k c \int_0^1 dx \quad (7.60)$$

bzw.

$$\ln \frac{I_1}{I_0} = -k c (x_1 - x_0) \quad (7.61)$$

Wenn die Integration vom Eintritt $x_0 = 0$ bis zu einer variablen Position $x_1 = x$ ausgeführt wird, gilt

$$\ln \frac{I(x)}{I_0} = -k \cdot c \cdot x \quad (7.62)$$

Der Zusammenhang lautet nach der Delogarithmierung

$$I(x) = I_0 \exp \{-k \cdot c \cdot x\} \quad (7.63)$$

Dabei handelt es sich um die gewünschte Lösung für den räumlichen Verlauf der Strahlungsintensität innerhalb der Küvette. Dieser Zusammenhang wird als das Lambert-Beer-Gesetz, seltener, aber korrekter auch als das Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz bezeichnet (vgl. [Mes02, S. 554])⁴.

In einem realen Photometer werden Küvetten mit einer konstanten Schichtdicke d eingesetzt. Sei I_0 die Intensität im Eintritt und I_1 die Intensität im Austritt, so lässt sich der Zusammenhang auch in der Form

$$\ln \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = +k \cdot c \cdot d \quad (7.64)$$

schreiben. Der Term auf der linken Seite wird als natürliche Extinktion bezeichnet.

Kalibrierung des Photometers

Der Zusammenhang nach Gl. 7.64 gestattet die Messung der Konzentration einer in der Küvette befindlichen Lösung. Hierzu ist zunächst das Photometer zu kalibrieren. Verschiedene Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration werden untersucht. Eine Auftragung mit dem Produkt $c \cdot d$ auf der Abszisse und $\ln(I_0/I)$ auf der Ordinate liefert eine Gerade mit der Steigung k . Hierdurch wird für eine bestimmte Substanz in Kombination mit einer bestimmten Wellenlänge des eingesetzten Lichts der natürliche Extinktionskoeffizient k ermittelt. Das Gerät ist damit kalibriert.

⁴Pierre Bouguer, französischer Physiker, 1698–1758.

Johann Heinrich Lambert, schweizer-elsässer Physiker, 1728–1777.

August Beer, deutscher Naturwissenschaftler, 1825–1863.

Messung

Die Messung gelingt durch Einbringen der Testsubstanz in die Küvette und durch Ermitteln der natürlichen Extinktion. Umstellung des Lambert-Beer'schen Gesetzes liefert

$$c = \frac{1}{k \cdot d} \ln \left(\frac{I_0}{I_1} \right) \quad (7.65)$$

Nomenklatur

In der Literatur wird aus historischen Gründen das Lambert-Beer'sche Gesetz in dekadischen Logarithmen formuliert. Bis in die 1970er Jahre war der Umgang mit dekadischen Logarithmen sehr verbreitet. Hierzu gilt

$$E := \log \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (7.66)$$

darin bedeutet E die sog. dekadische Extinktion, ε den dekadischen Extinktionskoeffizienten. Dieser steht mit dem natürlichen Extinktionskoeffizienten im direkten Zusammenhang

$$\varepsilon = \frac{1}{\ln(10)} \cdot k = 0,4343 \cdot k \quad (7.67)$$

Beide Formulierungen des Lambert-Beerschen-Gesetzes sind im Gebrauch. Es ist etwas Vorsicht geboten, dass der „richtige“ Extinktionskoeffizient mit dem passenden Logarithmus verknüpft wird. Zu beachten ist die Rechenregel $\log_{10}(x) = \ln(x)/\ln(10)$.

Das Verhältnis I_1/I_0 wird als Transmission T bezeichnet.

$$T := \frac{I_1}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot L} \quad (7.68)$$

Es handelt sich um den von der Küvette durchgelassenen Anteil des Lichts. Auch die Transmission ist von der Wellenlänge des verwendeten Lichts abhängig. Das Komplement der Transmission wird als Absorption A bezeichnet:

$$A := 1 - T = 1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot L} \quad (7.69)$$

Bei modernen Photometern kann als Ausgabeformat des Messsignals die dekadische oder natürliche Extinktion, die Transmission oder die Absorption ausgewählt werden. Sofern die Daten einer Kalibriermessung bekannt sind, geben die Geräte auch direkt die Konzentration der Proben aus.

Anwendungsrahmen

Die Anwendbarkeit des Lambert-Beer-Gesetzes als Grundgleichung der Photometrie ist an bestimmte Randbedingungen geknüpft. Hierzu zählen

- Spektralbereich. Die zu untersuchende Substanz muss mit Licht im Wellenlängenbereich untersucht werden, in dem die Substanz eine Absorption aufweist. Bei modernen Photometern kann die Wellenlänge in weiten Bereichen variiert werden. Es ist möglich, mit monochromatischem Licht, also Licht einer Wellenlänge zu arbeiten.
- Sauberkeit. Die zu untersuchenden Proben müssen frei von Streuzentren sein. Streuzentren sind z. B. Gasbläschen, Staubteilchen in der zu untersuchenden Flüssigkeit, Schmutzanhaftungen auf der Innenseite gebrauchter Küvetten oder Fingerabdrücke auf der Außenseite der Küvetten. Bei der Streuung nimmt ein Teilchen die Lichtwelle auf und gibt sie in einem Winkel zur originalen Lichtrichtung wieder ab. Streuung in einem Photometer liefert zu kleine Werte für die Intensität I_1 . Dies gaukelt systematisch größere Konzentrationen vor.
- Lösungsmittel. Es ist von Bedeutung, dass das Lösungsmittel keine Lichtschwächung hervorruft, da sonst der Zusammenhang zwischen Lichtschwächung und Konzentration gestört wird. Moderne Photometer sind in der Lage, den Einfluss des Lösungsmittels zu kompensieren. Es bedarf hierfür aber eines höheren apparativen Aufwands.

Bei der Photometrie handelt es sich um ein modernes und komfortables Messverfahren zur Ermittlung der Konzentration von Stoffen. Nachteilig an dem Verfahren ist, dass die Art der zu untersuchenden Substanz bekannt sein und als Kalibriernormal vorliegen muss.

7.4.2 Versuchsanleitung Photometrie

Messungen

Stellen Sie eine Verdünnungsreihe aus einer 0,5 M CuSO_4 -Lösung her. Nehmen Sie die zu untersuchende Probe. Verdünnen Sie eine Teilmenge im Verhältnis 1:1 mit Wasser. Es entstehen Proben der Konzentrationen 0,5 M, 0,25 M, 0,125 M, 0,0625 M, 0,03125 M, 0,015625 M und 0,0078 M. Zusätzlich wird Wasser (0,0000 M) untersucht. Benutzen Sie zwei der Lösungen zur Kalibrierung des Photometers. Führen Sie mit den Lösungen jeweils eine Messung durch.

Laborbericht

Geben Sie für jede der Lösungen die dekadische und die natürliche Extinktion an.

Versuchsbericht

Erzeugen Sie ein Diagramm, mit dem Sie das Lambert-Beer'sche Gesetz verifizieren können. Geben Sie den dekadischen und den natürlichen Extinktionskoeffizienten an.

Materialien

Stammlösung 0,5 M CuSO₄-Lösung Bechergläser, Vollpipetten, Messkolben, Reagenzgläser, Halter für Reagenzgläser in der Farbe weiß. Weißes Papier und gutes Licht (visuelle Überprüfung der Farbwahrnehmung einer Verdünnungsreihe) Einwegküvetten, Photometer.

7.4.3 Versuchsauswertung Photometrie

Nach Herstellung einer Verdünnungsreihe werden Proben in 1 cm Küvetten gefüllt und in einem Photometer vermessen. Für die Proben werden die folgenden Daten erhalten:

c	E
[mol/L]	[-]
0,01	0,011
0,10	0,129
0,50	0,635
1,00	1,258
1,20	1,475

Eine Auftragung der Daten erfolgt in Abb. 7.10. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der dekadischen Extinktion und der Konzentration. Die gestrichelte Linie wird durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Es handelt sich um eine Ursprungsgrade mit der Gleichung

$$E = \varepsilon \cdot d \cdot c = a_1 \cdot c = 1,24385 \cdot c \quad (7.70)$$

Die dekadische Extinktion ist eine einheitenlose Größe. Die Konstante a_1 besitzt offenbar die Einheit L/mol. Der Durchmesser der verwendeten Küvette beträgt 1 cm. Der dekadische Extinktionskoeffizient ergibt sich damit zu

$$\varepsilon = \frac{a_1}{d} = \frac{1,24385}{1} = 1,24385 \text{ L}/(\text{mol cm}) \quad (7.71)$$

Aus dem dekadischen Extinktionskoeffizienten wird der natürliche Extinktionskoeffizient berechnet:

$$k = \ln(10) \cdot \varepsilon = 2,3026 \cdot 1,24385 = 2,864 \quad (7.72)$$

Mit diesen Angaben steht das Photometer für die Konzentrationsmessung von Kupfersulfatlösungen zur Verfügung.

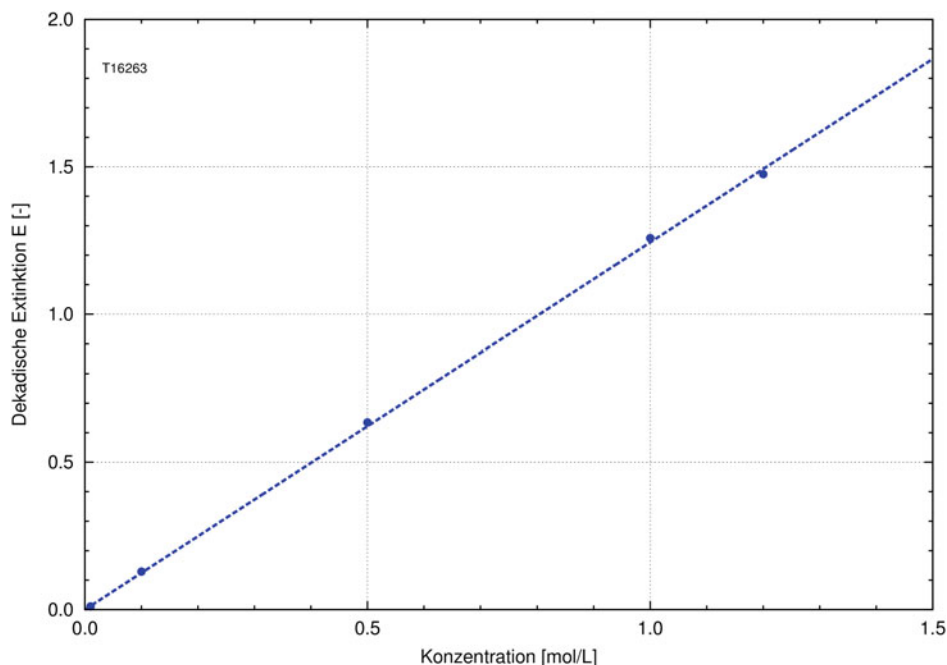


Abb. 7.10 Dekadische Extinction wässriger Kupfersulfatlösungen als Funktion der Konzentration. Küvettendurchmesser 1 cm. Wellenlänge 650 nm

7.5 Konzentrationszelle

7.5.1 Theorie der Konzentrationszellen

Aufbau

Konzentrationszellen sind galvanische Elemente, die aus zwei Halbzellen aufgebaut sind. Die Halbzellen sind mit einer Salzlösung des gleichen Salzes gefüllt, allerdings mit jeweils unterschiedlichen Konzentrationen.

Beide Halbzellen sind flüssigkeitsseitig mit einem Ionenleiter verbunden. Im einfachsten Fall befindet sich zwischen den Halbzellen ein einfaches Diaphragma. Ein Diaphragma besitzt die Eigenschaft, für Ionen durchlässig zu sein. Es handelt sich dabei meist um poröse keramische oder faserige Materialien. Das Diaphragma besitzt die Aufgabe, eine makroskopische Vermischung der Elektrolyten der beiden Halbzellen zu verhindern. Ein schematischer Aufbau einer Konzentrationszelle ist in Abb. 7.11 dargestellt.

Im Fall einer Kupfersulfat-Konzentrationszelle befindet sich in jeder Halbzelle eine Kupferelektrode, zwischen denen eine Zellspannung gemessen werden kann. Neben der Untersuchung an Kupfersulfatzellen lassen sich auch andere Paarungen von Elektroden und

Elektrolyten durchführen, beispielsweise unter Verwendung von Silberelektroden und Silbernitrat als Elektrolyt.

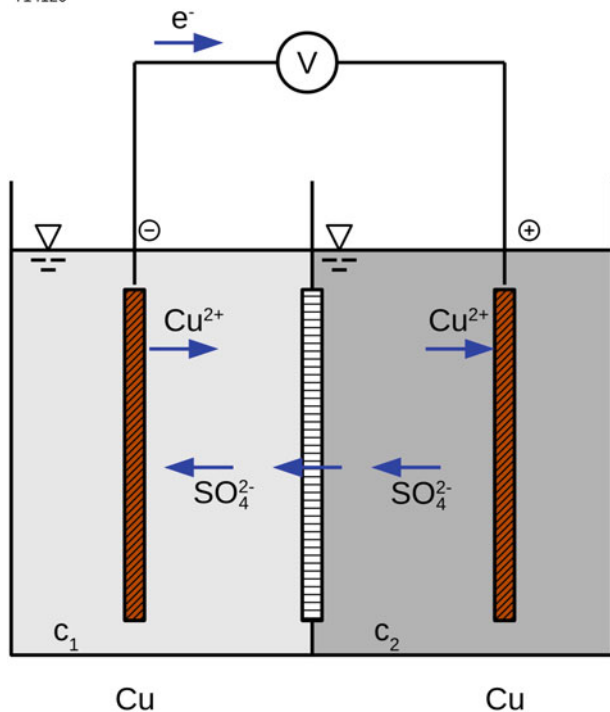
Mechanismus

In den Elektrolyten beider Halbzellen befinden sich Kupfersulfatlösungen unterschiedlicher Konzentration sowie jeweils eine blanke Kupferelektrode. In der Halbzelle mit der höheren Konzentration besteht eine höhere Tendenz, dass Cu^{2+} -Ionen an der Elektrode unter Aufnahme von Elektronen reduziert werden und sich als metallisches Kupfer auf der Elektrode abscheiden. Die Elektronen werden über den äußeren Leiter zugeführt. Entsprechend findet in der Zelle mit der niedrigeren Konzentration, der sog. Anodenhalbzelle eine Oxidation statt. Hier geht metallisches Kupfer in Form von Cu^{2+} -Ionen in Lösung. Die dabei frei werdenden Elektronen werden über den äußeren Leiter abgeleitet. Der Vorgang wird ergänzt durch die Bewegung von Sulfat-Anionen von der Zelle mit der höheren Konzentration in Richtung der Zelle mit der geringeren Konzentration.

In dem in Abb. 7.11 dargestellten Aufbau befindet sich im äußeren Leiter kein Lastwiderstand, sondern ein Voltmeter zur Messung der Zellspannung. Bei dem Aufbau ist zu beachten, dass ein Voltmeter über einen möglichst großen Innenwiderstand verfügt. Über diesen Innenwiderstand werden tatsächlich einzelne Ladungen transportiert, es fließt aber

Abb. 7.11 Schematischer Aufbau einer CuSO_4 -Konzentrationszelle

T14126



ein nur sehr kleiner Messstrom. Der zu geringe Innenwiderstand von Voltmetern stellte in der Vergangenheit eine erhebliche Schwierigkeit bei der Spannungsmessung dar. Neben der sog. Poggendorf'schen Kompensationsschaltung (vgl. [Buk72, S. 64]) wurden auch „hochohmige“ Röhrenvoltmeter verwendet. Die Verwendung niedrigohmiger Voltmeter führt zu einem vollständigen oder teilweisen Zusammenbruch der Zellspannung, in jedem Fall aber zu einer erheblichen Verfälschung der Messung.

Zu den Vorgängen in einer Konzentrationszelle lässt sich eine anschauliche Vorstellung entwickeln. Der Transport von Ladungen durch den äußeren Leiter und von Ionen durch das Diaphragma führt zu einem Konzentrationsausgleich zwischen den beiden Halbzellen. Anschaulich üben die Kationen des Elektrolyten einen sog. Lösungsdruck auf die Elektroden aus, der in der höher konzentrierten Zelle größer ist. Der Konzentrationsausgleich vollzieht sich durch den Transport von Elektronen durch den äußeren Leiter, durch das Umladen der Kationen und durch den Transport von Anionen im elektrischen Feld. Dieser Mechanismus für einen Konzentrationsausgleich konkurriert mit dem Mechanismus der direkten Diffusion von Kationen und Anionen durch das Diaphragma. Diffusion bezeichnet einen Transport von Molekülen bzw. Ionen infolge eines Konzentrationsgradienten, also räumlichen Unterschieden der Konzentration.

Zellspannung

Die Anodenreaktion findet in der Halbzelle mit der geringeren Konzentration statt:



die zugehörige Kathodenreaktion lautet



Das Potential der Kathodenhalbzelle (Konzentration c_2) beträgt unter Anwendung der Nernst-Gleichung

$$E_K = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c_2 \quad (7.75)$$

und die der Anodenhalbzelle

$$E_A = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c_1 \quad (7.76)$$

Die Gesamtspannung E des galvanischen Elements beträgt

$$E = E_K - E_A = \left(E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c_2 \right) - \left(E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c_1 \right) \quad (7.77)$$

Da die Standardpotentiale beider Halbzellen identisch sind reduziert sich der Ausdruck zu

$$E = \frac{RT}{zF} (\ln c_2 - \ln c_1) \quad (7.78)$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right)$$

Es wird unterstellt, dass beide Halbzellen die gleiche Temperatur besitzen! Offenbar hängt die Zellspannung vom Quotienten beider Halbzell-Konzentrationen ab.

Überprüfung der Theorie

Im vorliegenden Versuch soll dieser prinzipielle Zusammenhang überprüft werden. Hierzu wird die Spannung der Konzentrationszelle in Abhängigkeit vom Verhältnis c_2/c_1 vermessen. Die Konzentration des Elektrolyten im Kathodenraum c_2 soll während des Versuchs konstant gehalten werden. Die Konzentration im Anodenraum soll in mehreren Schritten verringert werden. Hierzu ist es sinnvoll, eine Verdünnungsreihe herzustellen:

$$c_1^{(0)}, c_1^{(1)}, c_1^{(2)}, \dots, c_1^{(n)}$$

Die Schreibweise $c_1^{(1)}$ deutet an, dass es sich um die erste Verdünnung des Elektrolyten 1 handelt.

Den jeweiligen Konzentrationsverhältnissen werden jeweils Spannungen zugeordnet:

$$E^{(0)}, E^{(1)}, E^{(2)}, \dots, E^{(n)}$$

Eine Auftragung $\ln \frac{c_2}{c_1} \rightarrow E$ sollte bei Zutreffen der Theorie eine Gerade mit der Steigung RT/zF ergeben. Bei bekannter Wertigkeit z der Kationen lässt sich damit die Faraday-Konstante numerisch bestimmen.

Bei der Herstellung der Verdünnungsreihe ist sehr sorgfältig zu arbeiten. Beim Umgang mit Flüssigkeiten besteht die Gefahr der Verschleppung. In Pipetten, Büretten und anderen Geräten können unkontrollierte Mengen des Elektrolyten anhaften, wodurch die interessierende Ionenart unkontrolliert verändert wird. Zusätzlich kann bei Verdünnungsreihen eine Konzentrationsmessung zur Kontrolle durchgeführt werden. Hierzu bietet sich z. B. die Photometrie an oder aber die potentiometrische Titration. Ziel ist es, verlässliche Angaben über die Konzentration des Elektrolyten zu erhalten.

Anwendung

Konzentrationszellen werden selbstverständlich nicht zur Erzeugung elektrischer Energie eingesetzt. Hierfür sind die erreichbaren Spannungen zu niedrig und der Einsatz an Chemikalien zu hoch. Konzentrationszellen können eingesetzt werden, um die Konzentration des Elektrolyten z. B. in der Anodenhalbzelle zu ermitteln. Dies wird beispielsweise bei der potentiometrischen Titration verwendet, in dem zur Flüssigkeit in der Anodenhalbzelle eine Substanz zutitriert wird, die eine Konzentrationssenkung z. B. in Folge einer Fällungsreaktion herbeiführt. Ein Beispiel hierfür ist die Titration einer Silbernitratlösung bekannter

Konzentration mit einer Kaliumchloridlösung. Die Zugabe von Chlorid führt zur Fällung schwer löslichen Silberchlorids und damit zur Senkung der Ag^+ -Konzentration. Eine Senkung der Ag^+ -Konzentration führt zu einem Anstieg in der Zellspannung (vgl. [Buk72, S. 77]). Durch die Anwendung der Methode lässt sich beispielsweise das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid experimentell ermitteln.

Die elektrische Spannung der Konzentrationszelle ist im Idealfall eindeutig mit den Konzentrationen in beiden Halbzellen gekoppelt. Wird eine der Halbzellenkonzentrationen konstant gehalten, so kann die Anordnung zur direkten Konzentrationsmessung verwendet werden. Da der apparative Aufwand der Messung gering ist, kann das Verfahren als preiswerten Konzentrationsmessung verwendet werden. Ein Anwendungsbeispiel hierfür ist die Untersuchung des Verweilzeitverhaltens in einem Laborreaktor in kontinuierlicher Durchströmung.

7.5.2 Versuchsanleitung Konzentrationszelle

Versuchsaufbau

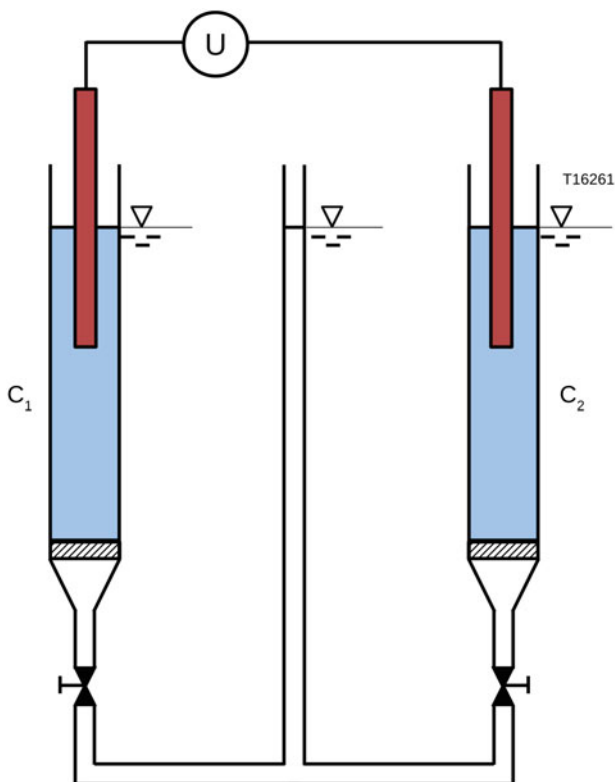
Der konkrete Versuchsaufbau einer Konzentrationszelle ist schematisch in Abb. 7.12 dargestellt. Es handelt sich dabei um zwei Glasrohre, die am unteren Ende mit einer Fritte als Diaphragma und einem Glasabsperrhahn ausgestattet sind. Beide Glasrohre sind mit weichen, flexiblen Schläuchen verbunden. Mittels eines T-Stücks ist ein vertikal verlaufendes Schlauchstück in den Aufbau integriert.

Der rechte Schenkel wird mit einer CuSO_4 -Lösung mit der Konzentration $c_2 = 1 \text{ M}$ gefüllt. Die Konzentration in diesem Schenkel bleibt während einer Versuchsreihe des Versuchs unverändert. Dies schließt einen Austausch der Flüssigkeit gegen solche mit gleicher Konzentration nicht aus, falls die Fritten eine zu große Durchlässigkeit für Flüssigkeiten besitzen. Unterhalb der Fritten und in den Schläuchen befindet sich ein Elektrolyt, der als Sperrflüssigkeit, vor allem aber als Ionenleiter fungiert.

Diaphragmen führen nicht zu einer perfekten Abdichtung der beiden Halbzellen. Insbesondere bei Auftreten von Druckdifferenzen kann Flüssigkeit durch das Diaphragma in folge hydrostatischer Druckunterschiede transportiert werden, was bei einfachen Aufbauten direkt zu einem Konzentrationsausgleich und damit zur Verfälschung der Messwerte führt. Aus diesem Grund verfügt der Aufbau über zwei Diaphragmen, zwischen denen sich die Sperrflüssigkeit befindet. Dieser Sperraum ist mit einem vertikal angeschlossenen Schlauch ausgestattet. Bei guter Höhenjustierung der Glasrohre und bei Herstellung gleicher Füllstände in beiden Halbzellen und im vertikalen Schlauch herrschen die gleichen hydrostatischen Drücke. Ein unerwünschter Konzentrationsausgleich erfolgt in diesem Fall nicht durch Konvektion sondern nur durch Diffusion.

Die teilweise Durchlässigkeit der Diaphragmen für Salze schränkt die Auswahl der Elektrolyten der Sperrflüssigkeit ein. Es sollten keine Ionen enthalten sein, die im Bereich der Halbzellen zu Nebenreaktionen wie z. B. Komplexbildungsreaktionen oder Fällungen

Abb. 7.12 Aufbau einer Konzentrationszelle



führen. Insofern sind Ammoniumsalze ungünstig, da sie mit den Kupferionen (je nach pH-Wert der Lösung) den Kupfertetramin-diaquo-Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (vgl. [Rie88]) bilden. Ebenso sind basische Salze ungünstig, da sie die Bildung von Cu^+ -Ionen begünstigen, deren elektrochemisches Verhalten von denen der Cu^{2+} -Ionen abweicht. Günstig ist die Verwendung 1 M Lösungen z. B. von Kalium- bzw. Natriumchloriden oder -nitrat.

Im linken Schenkel befindet sich eine CuSO_4 -Lösung mit der Konzentration c_1 . Diese Konzentration wird während der Versuchsdurchführung mehrfach durch Austausch der Flüssigkeit gegen eine Kupfersulfatlösung der Verdünnungsreihe abgesenkt. Die beiden Elektroden werden eingesetzt und mit einem hochohmigen Voltmeter zur Messung der Zellspannungen verbunden.

Versuchsdurchführung

Zunächst wird eine Verdünnungsreihe der Kupfersulfatlösung hergestellt. Die einzelnen Messkolben für die Lösungen der Verdünnungsreihe sollten mit einfachen Probenbezeichnungen (z. B. A1, A2, A3, ...) versehen werden. Sinnvoll sind z. B. folgende Konzentrationen:

A1: 1 M; A2: 0,5 M; A3: 0,2 M; A4: 0,1 M; A5: 0,05 M; A6: 0,02 M; A7: 0,01 M;

Für genaue Messungen sind die eingestellten Konzentrationen z.B. photometrisch zu überprüfen.

Die Anordnung wird anschließend mit der Sperrflüssigkeit gefüllt. Dabei ist zu beachten, dass evtl. unterhalb der Diaphragmen befindliche Luft entfernt wird. Dies kann durch peristaltische Deformation des Schlauchs erfolgen. Die Luft wird hierdurch durch die Diaphragmen gedrückt. Nach der Befüllung der Sperrflüssigkeit sind die beiden Hähne zu schließen. Überstehende Sperrflüssigkeit lässt sich danach dank der flexiblen Verbindung aus den Glasrohren ausgießen.

Der rechte Schenkel der Anordnung wird mit 1 M Kupfersulfatlösung gefüllt. Bei der Festlegung des Füllstands ist das Volumen der Elektroden zu berücksichtigen. Der linke Schenkel wird z.B. mit einer 0,5 M Kupfersulfatlösung gefüllt. Beide Elektroden werden eingesetzt. In diesem Zustand sollten die Füllstände in beiden Schenkeln und im vertikalen Schlauch gleich sein. Nach Öffnen beider Hähne lässt sich die Zellspannung messen, die sich innerhalb einiger 10 s stabilisiert.

Untersucht werden die folgenden Kombinationen der Konzentrationen:

Messreihe 1: Rechter Schenkel = A1. Linker Schenkel = (A2, A3, A4, A5, A6, A7) (sechs Messungen)
Messreihe 2: Rechter Schenkel = A2. Linker Schenkel = (A3, A4, A5, A6, A7) (fünf Messungen)

Laborprotokoll

Es ist ein maßstäbliches Diagramm (Zeichnung von Hand) zu erzeugen, in dem die Zellspannung als Funktion der Probennummer dargestellt wird. Die Versuchsrandbedingungen sind in der Weise zu notieren, dass eine Wiederholung des Experiments möglich wird oder z.B. zu einem späteren Zeitpunkt Messungen von Zwischenwerten möglich ist. Notieren sie die verwendeten Chemikalien, die untersuchten Konzentrationen sowie die Temperatur des Elektrolyten.

Versuchsbericht

Im Versuchsbericht ist eine Auftragung der Zellspannung in Abhängigkeit des natürlichen Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses $\ln(c_2/c_1)$ darzustellen. Hierfür ist eine Ausgleichsgrade zu berechnen. Aus der Steigung der Ausgleichsgraden soll die Faraday-Konstante berechnet und mit dem wahren Wert verglichen werden.

In einem zweiten Diagramm soll die gemessene Zellspannung über der theoretisch berechneten Zellspannung aufgetragen werden. Werten Sie hierfür die Nernst-Gleichung aus. Tragen Sie in das Diagramm die Funktion $y = x$ als Hilfslinie mit ein.

Im Versuchsbericht ist zu diskutieren, ob eine Übereinstimmung mit der Theorie vorliegt oder nicht. Sollte es Abweichungen von der Theorie geben, nennen Sie Möglichkeiten, worauf sich diese begründen.

7.5.3 Versuchsauswertung Konzentrationszelle

Hergestellt wird eine Verdünnungsreihe mit den Konzentrationen 1 M; 0,5 M; 0,2 M; 0,1 M; 0,05 M; 0,02 M und 0,01 M. Die Reihe umfasst Verdünnungen im Umfang zweier Dekaden. Das größte auftretende Konzentrationsverhältnis beträgt $c_2/c_1 = 1/0,01 = 100$, das kleinste $c_2/c_1 = 1/0,5 = 2$.

Durchgeführt werden zwei Messreihen. In Messreihe-1 beträgt die Konzentration im rechten Schenkel der Anordnung 1 M, in Messreihe-2 0,5 M. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 7.4 zusammengestellt und in Abb. 7.13 aufgetragen.

Kleine Konzentrationsverhältnisse liefern kleine Spannungen, große Konzentrationsverhältnisse liefern große Spannungen. Die Auftragung erfolgt in dekadisch logarithmischer Auftragung. Die Nernst-Gl. 7.78 geht durch den Übergang auf dekadische Logarithmen über in

$$E = \frac{RT}{zF} \ln(10) \log_{10} \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \quad (7.79)$$

Die nach der Nernst-Gleichung zu erwartende theoretische Zellspannung erscheint im gewählten Koordinatensystem als Ursprungsgerade mit der Steigung $\ln(10) \cdot RT/zF$. Diese Ursprungsgerade ist gemeinsam mit den erhaltenen Messdaten in Abb. 7.13 dargestellt. Ein Vergleich ergibt, dass die erhaltenen Daten dem theoretisch zu erwartendem Verlauf gut entsprechen.

Interpretation der Messdaten

Mehrere Messdurchgänge liefern im durchgeführten Experiment eine Minderspannung in der Größenordnung einiger mV. Mehrere technische Ursachen können diese Minderspannungen begründen:

Tab. 7.4 Spannungen der Konzentrationszelle

c_1 [mol/L]	c_2 [mol/L]	c_2/c_1 [–]	$\log_{10}(c_2/c_1)$ [–]	E [V]
0,50	1,00	2,00	0,3010	10,1
0,20	1,00	5,00	0,6990	19,0
0,10	1,00	10,00	1,0000	26,6
0,05	1,00	20,00	1,3010	34,7
0,02	1,00	50,00	1,6990	44,2
0,01	1,00	100,00	2,0000	53,6
0,20	0,50	2,50	0,3979	15,2
0,10	0,50	5,00	0,6990	16,8
0,05	0,50	10,00	1,0000	25,0
0,02	0,50	25,00	1,3979	36,2
0,01	0,50	50,00	1,6990	53,1

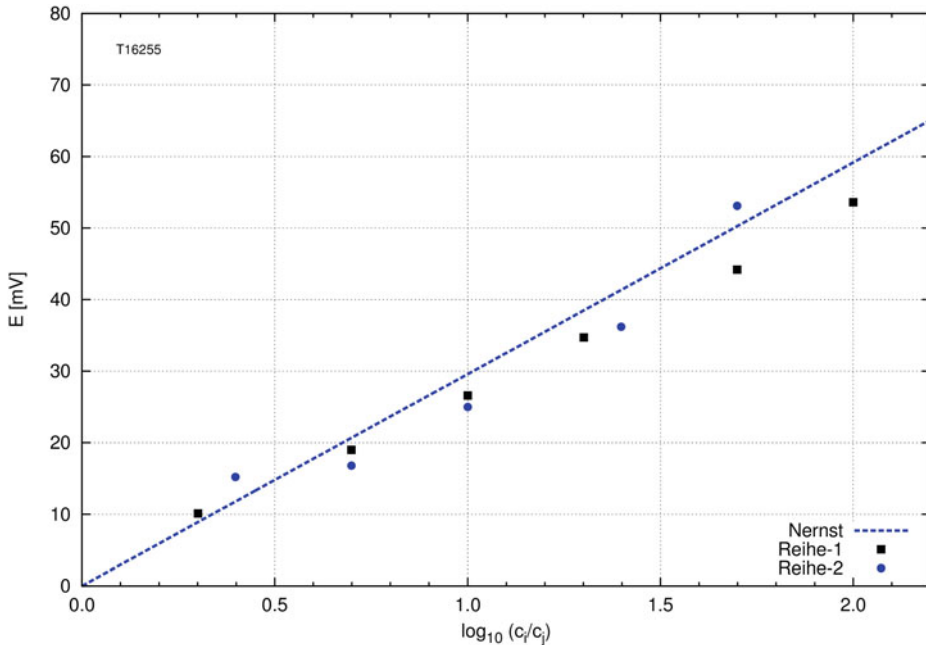


Abb. 7.13 Klemmspannung der CuSO_4 -Konzentrationszelle. Die Ursprungsgerade entspricht der Vorhersage durch die Nernst-Gleichung

- Konzentrationsausgleichsvorgänge. Die Diaphragmen besitzen die Aufgabe, konvektive und möglichst diffusive Ausgleichsvorgänge zu unterbinden. Reale Diaphragmen zeigen aber geringe Durchlässigkeiten.
- Innenwiderstand. Die Nernst-Gleichung besitzt nur für den Fall strenge Gültigkeit, wenn der Strom durch den äußeren Leiter den Wert null annimmt. Dies setzt einen unendlich großen Innenwiderstand des Voltmeters voraus. Reale Voltmeter weichen hiervon geringfügig ab.
- Präzision der Konzentrationseinstellungen. Die Verdünnungsreihe wird durch mehrmalige Entnahme einer Teilmenge der Maßlösung und anschließender Verdünnung in einem Messkolben hergestellt. Die Präzision der Konzentrationseinstellung hängt von der Genauigkeit der verwendeten Vollpipetten und der verwendeten Messkolben ab. Ferner spielt nicht zuletzt das manuelle Geschick des Experimentierenden eine große Rolle. Beim Wechsel der Flüssigkeiten in der Anordnung besteht grundsätzlich die Gefahr der Verschleppung von Substanzen, insbesondere auch der Sperrflüssigkeit, was möglicherweise Konzentrationsänderungen in der Anordnung hervorruft.
- Sauberkeit. Insbesondere Diaphragmen lagern unter gewissen Umständen Chemikalienrückstände aus vorhergehenden Experimenten ein. In diesem Fall besteht die Gefahr störender chemischer Reaktionen, die Konzentrationsänderungen herbeiführen.

- **Reinheit der Chemikalien.** Die Reinheit der Chemikalien spielt eine Rolle. Bei der Durchführung von Experimenten mit konzentrierten Lösungen (z. B. 1 M) spielen die Kosten für die Chemikalien eine Rolle. Bei Verwendung der preiswerteren technischen Qualitäten werden andere Ergebnisse erhalten als bei Verwendung von Chemikalien in Analysenqualität.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das beschriebene Experiment mit einem vergleichsweise geringen technischen Aufwand durchgeführt wird, ist die gefundene Übereinstimmung der ermittelten Daten mit den Vorhersagen der Nernst-Gleichung als hinreichend akzeptabel zu bezeichnen. Sollte ein höheres Maß an Übereinstimmung gefordert sein, ist der apparative Aufwand des Experiments zu erhöhen.

7.6 Potentiometrische Titration

7.6.1 Theorie der potentiometrischen Titration

Aufbau

Eine Versuchsanordnung zur Durchführung einer potentiometrischen Titration ist in Abb. 7.14 dargestellt. Der Aufbau besteht aus zwei Bechergläsern, die mit einer Ionenbrücke verbunden sind. In beiden Bechergläsern befindet sich zu Beginn der Messung die zu untersuchende Lösung, z. B. eine 0,01 M AgNO_3 -Lösung. Die Aufgabe besteht darin, die exakte Konzentration der Ag^+ -Ionen zu ermitteln. In beiden Bechergläsern befindet sich jeweils eine Silberelektrode, die mit einem hochohmigen Voltmeter verbunden sind.

Die Ionenbrücke ist mit einem Elektrolyten gefüllt, z. B. mit einer gesättigten NH_4NO_3 Ammoniumnitrat-Lösung. Bei der Auswahl des Elektrolyten ist zu beachten, dass dieser nicht die an der Untersuchung beteiligten Ionen (insbesondere keine Ag^+ - und keine Cl^- -Ionen) enthält. Durch das Diaphragma könnten diese Ionenarten durch Diffusion in das Becherglas gelangen und die Messung störend verfälschen. Beide Halbzellen des Aufbaus bilden ein galvanisches Konzentrationselement. Zu Beginn der Messung zeigt das Voltmeter die Spannung 0 V.

Die Titration wird z. B. mit einer 0,1 M NaCl -Lösung durchgeführt. Das Funktionsprinzip der potentiometrischen Titration basiert darauf, dass die Cl^- -Ionen mit den Ag^+ -Ionen eine Reaktion ausführen, bei der unlösliches Silberchlorid AgCl ausfällt.



Hierdurch wird die Konzentration der Ag^+ -Ionen in der Lösung in dem Becherglas gesenkt. Entsprechend bilden die beiden Halbzellen ein galvanisches Element und das Voltmeter zeigt eine von null abweichende Spannung an. Das Verhalten des Systems kann vorausberechnet werden.

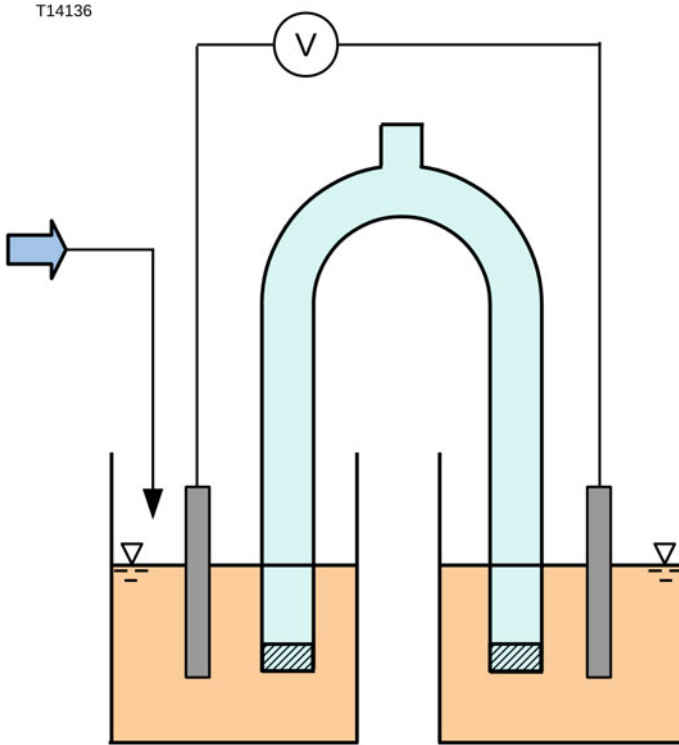


Abb. 7.14 Schematischer Aufbau einer potentiometrischen Titration. Aus einer Lösung von AgNO_3 wird durch Zugabe von Cl^- -Ionen die Konzentration der Ag^+ -Ionen durch Fällung von $\text{AgCl} \downarrow$ gesenkt

Spannungsberechnung

Im in Abb. 7.14 links dargestellten Becherglas wird ein Volumen V_A der zu untersuchenden Lösung mit der Konzentration c_A vorgelegt. Mittels einer Bürette wird schrittweise NaCl -Lösung zugeführt und nach jedem Schritt die angezeigte Spannung erfasst. Das Volumen der zugeführten Lösung sei mit V_B bezeichnet, die Konzentration sei c_B . Die im System vorhandene Stoffmenge an Ag^+ -Ionen und Chlorid-Ionen beträgt

$$n_{\text{Ag}^+} = c_A \cdot V_A \quad (7.81)$$

$$n_{\text{Cl}^-} = c_B \cdot V_B \quad (7.82)$$

Ein Teil ε des Silbers befindet sich nach der Durchmischung als Ag^+ in Lösung, der Rest liegt im Feststoff gebunden vor. Die in Lösung befindlichen Cl^- -Ionen ergeben sich aus der Differenz der zugeführten Stoffmenge und der durch Fällung aus der Lösung entfernten Ionen.

$$n_{\text{Ag}^+, \text{gelöst}} = \varepsilon \cdot c_A \cdot V_A \quad (7.83)$$

$$n_{\text{Cl}^-, \text{gelöst}} = c_B \cdot V_B - (1 - \varepsilon) \cdot c_A \cdot V_A \quad (7.84)$$

Die Variable ε stellt eine sog. Reaktionskoordinate dar. Mit diesem Ansatz kann die Konzentration der beiden Ionenarten in der Lösung angegeben werden. Es gilt

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{n_{\text{Ag}^+}}{V} = \varepsilon \cdot \frac{c_A \cdot V_A}{V_A + V_B} \quad (7.85)$$

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V} = \frac{c_B \cdot V_B - (1 - \varepsilon) \cdot c_A \cdot V_A}{V_A + V_B} \quad (7.86)$$

Hierbei wird insbesondere auch beachtet, dass die Lösung im linken Becherglas durch die Zugabe der NaCl-Lösung ein Verdünnungseffekt auftritt.

Das Ausfallen von Silberchlorid tritt bei Überschreiten des Löslichkeitsprodukts auf. Da Silberchlorid zu den schwer löslichen Substanzen zählt, tritt dies bereits bei Zugabe des ersten Tropfens der NaCl-Lösung auf. Das Löslichkeitsprodukt von AgCl ist definiert als

$$k_L = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} \quad (7.87)$$

und besitzt bei 25 °C den Zahlenwert $k_L = 1,77 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (vgl. [HCP94, S. 8–58]). An anderer Stelle (vgl. [Reg87, S. 65]) wird der Wert als $\text{p}K_L = 9,74$ angegeben, was einem Zahlenwert von $1,82 \cdot 10^{-10}$ entspricht. Der Zahlenwert der Löslichkeitskonstanten dient der Vorausberechnung des Verlaufs der Titration. Die Kenntnis des Wertes dieser Konstanten ist zur Durchführung der Titration nicht erforderlich.

Einsetzen der Ausdrücke für die Konzentrationen in das Löslichkeitsprodukt liefert eine Bestimmungsgleichung für die Reaktionskoordinate ε in Abhängigkeit vom Volumen der zugeführten NaCl-Lösung V_B .

$$k_L = \varepsilon \cdot \frac{c_A \cdot V_A}{V_A + V_B} \cdot \frac{c_B \cdot V_B - (1 - \varepsilon) \cdot c_A \cdot V_A}{V_A + V_B} \quad (7.88)$$

Es handelt sich dabei um eine quadratische Gleichung der Variablen ε . Ausmultiplizieren und Umformen liefert

$$\varepsilon^2 + \varepsilon \left(\frac{c_B V_B}{c_A V_A} - 1 \right) - k_L \frac{(V_A + V_B)^2}{(c_A V_A)^2} = 0 \quad (7.89)$$

Hierfür wird die folgende Lösung gefunden:

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} \left(\frac{c_B V_B}{c_A V_A} - 1 \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{c_B V_B}{c_A V_A} - 1 \right)^2 + 4k_L \frac{(V_A + V_B)^2}{(c_A V_A)^2}} \quad (7.90)$$

Die quadratische Gleichung besitzt noch eine weitere Lösung, die allerdings ohne praktische Bedeutung für das zu lösende Problem ist.

Die Lösung der quadratischen Gleichung weist die Eigenschaft auf, dass der Wert der Diskriminante stets positiv ist, die Funktion ist damit für jeden Wert V_B reel und damit definiert.

Abb. 7.15 weist für eine Titration mit $c_A = 0,01\text{ M}$, $V_A = 0,1\text{ L}$ und $c_B = 0,1\text{ M}$ den Verlauf dieser Größe. Auf den ersten Blick erscheint es so, dass die Konzentration der Ag^+ -Ionen in dem Maße linear abnimmt, in dem die NaCl -Lösung zugegeben wird. Mit Erreichen des Äquivalenzpunktes erscheint der Anteil des gelösten Silbers als null. Tatsächlich treten aber auch jenseits des Äquivalenzpunktes noch endliche Konzentrationen auf. Die Konzentration der gelösten Ag^+ -Ionen ergibt sich aus der Kombination der Gl. 7.90 und 7.85. Die Darstellung der Konzentration der Silberionen erfolgt in logarithmischen Koordinaten (Abb. 7.16).

Am Äquivalenzpunkt tritt ein Wendepunkt auf, in dessen Umgebung sich die Konzentration über mehrere Dekaden ändert. Speziell in der Nähe des Äquivalenzpunktes tritt in Folge der erheblichen Änderung der Konzentration der Ag^+ -Ionen eine erhebliche Änderung der Spannung der Konzentrationszelle auf. Der Verlauf der Spannung ergibt sich aus der Nernst-Gleichung ($z=1$)

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Ag}^+, \text{rechts}}}{c_{\text{Ag}^+, \text{links}}(V_B)} \quad (7.91)$$

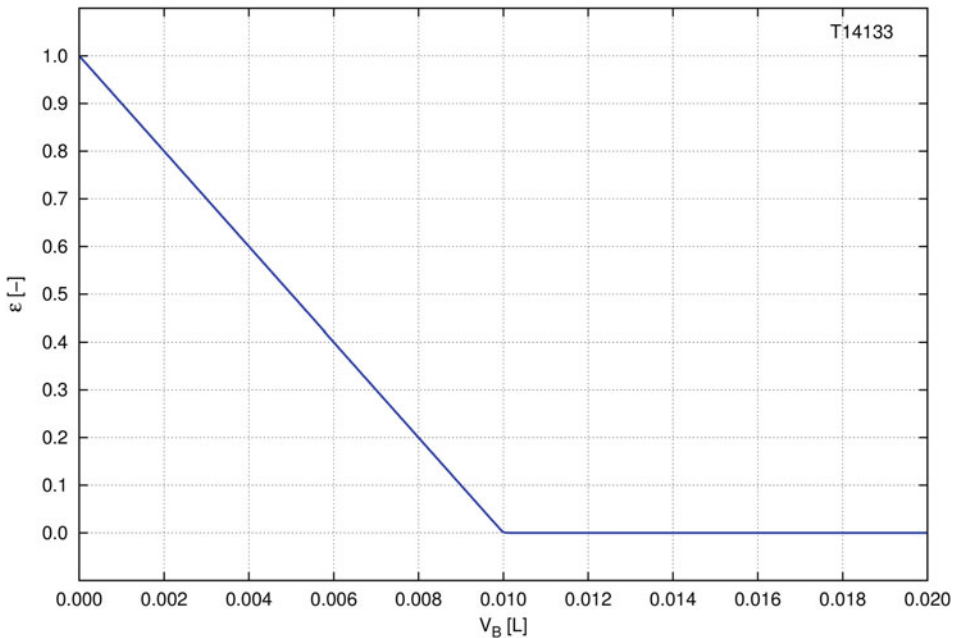


Abb. 7.15 Anteil ε der in Lösung befindlichen Ag^+ -Ionen im Verlauf der Titration

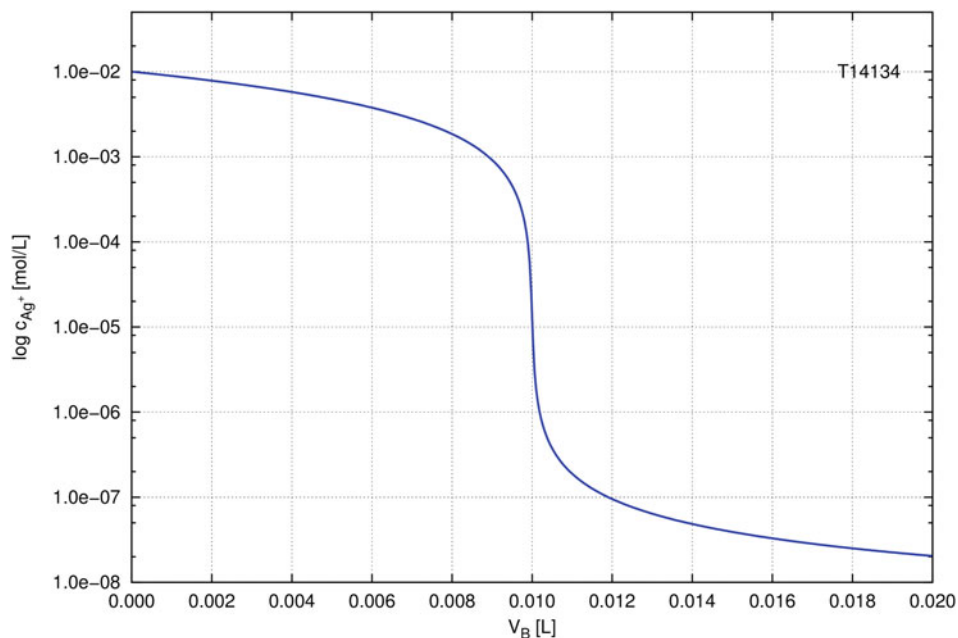


Abb. 7.16 Konzentration der Ag^+ -Ionen im Verlauf der Titration

und ist in Abb. 7.17 in Abhängigkeit vom Volumen V_B der zugefügten NaCl-Lösung dargestellt.

Bei dem Verfahren der potentiometrischen Titration handelt es sich um ein praktisch einfach zu handhabendes Titrationsverfahren, bei dem die angezeigte Zellspannung die Rolle eines Farbindikators ersetzt.

7.6.2 Versuchsanleitung Potentiometrische Titration

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau erfolgt gem. Abb. 7.14. In beide Bechergläser wird die zu untersuchende AgNO_3 -Lösung gefüllt, wobei es darauf ankommt, dass die Konzentration in beiden Bechergläsern gleich ist. Das Volumen der Lösung im linken Becherglas sollte möglichst genau erfasst sein und wird mit einer Vollpipette (50 ml) zugegeben. Das Becherglas wird mit einem Magnetrührer gerührt. Eine Bürette wird mit der Maßlösung (z. B. 0,1 M NaCl) gefüllt. Zur Versuchsvorbereitung wird der Äquivalenzpunkt berechnet.

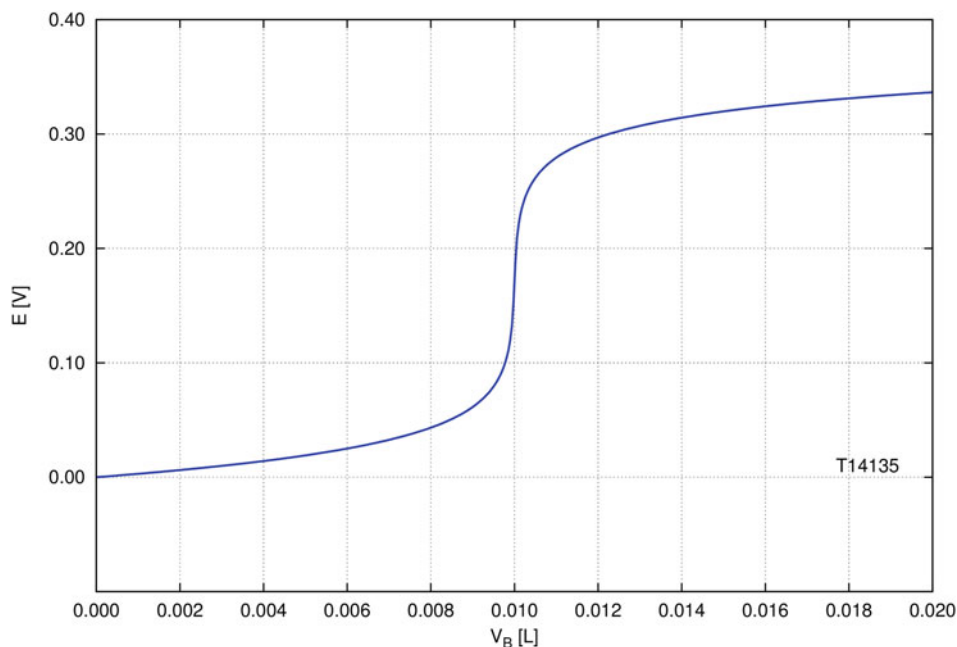


Abb. 7.17 Spannung der Konzentrationszelle im Verlauf der Titration

Versuchsdurchführung

Die Zugabe der NaCl-Lösung erfolgt zunächst in 0,5 mL-Schritten, in der Nähe des Äquivalenzpunktes auch in kleineren Schritten (z.B. tropfenweise). Nach jeder Zugabe einer Portion NaCl-Lösung ist eine kurze Zeit (ca. 1 min) bis zur Spannungskonstanz zu warten. Das zugegebene Volumen der NaCl-Lösung und der Spannungswert sind zu notieren.

Laborprotokoll Das Laborprotokoll besteht aus einer Zusammenstellung von Daten zu den Chemikalien (Menge, Konzentrationen, Art der Chemikalien wie eingesetzt) und zu den Geräten. Die Temperatur der Lösungen ist zu notieren. Die Tabelle der Zuordnungen von zugegebener NaCl-Lösung und gemessener Zellspannung ist vorzulegen. Der Äquivalenzpunkt ist näherungsweise (Intervall) anzugeben.

Versuchsbericht Der Versuchsbericht sollte die Daten des Laborprotokolls wiedergeben. Die Titrationskurve ist darzustellen und der Äquivalenzpunkt ist zu ermitteln. Wie hoch war die ursprüngliche Konzentration der Silbernitratlösung?

Für einen Datenpunkt des linken Kurvenastes soll die Ag^+ -Ionenkonzentration von Hand berechnet werden. Hieraus ist die zu erwartende Zellspannung mittels der Nernst-Gleichung zu bestimmen. Vergleichen Sie die berechnete und die gemessene Spannung.

Materialien Bechergläser, Ionenbrücke, Vollpipette 50 ml, Magnetrührer, Silberelektroden, Voltmeter, Thermometer. 0,01 M AgNO_3 Silbernitratlösung, 0,1 M NaCl Kochsalz-Lösung, gesättigte NH_4NO_3 Ammoniumnitrat-Lösung.

7.6.3 Versuchsauswertung Potentiometrische Titration

Im Experiment wird 50 mL einer 0,01 M Silbernitratlösung vorgelegt und mit einer 0,1 M Natriumchlorid-Lösung titriert. Als Elektroden werden Silberelektroden verwendet. Das Ergebnis der Titration ist in Abb. 7.18 dargestellt.

Der erhaltene Spannungsverlauf stimmt sehr gut mit dem zu erwartenden Spannungsverlauf überein. Der Äquivalenzpunkt ist durch die Bedingung

$$V_A \cdot c_A = V_B \cdot c_B \quad (7.92)$$

gegeben mit $V_A = 50 \text{ mL}$, $c_A = 0,01 \text{ M}$, $V_B = 5 \text{ mL}$, $c_B = 0,1 \text{ M}$.

Für diesen Äquivalenzpunkt wird die theoretische Klemmspannung berechnet. Der Anteil ε gelösten Silbers (Ag^+) wird mittels Gl. 7.90 berechnet, wobei sich der Ausdruck infolge

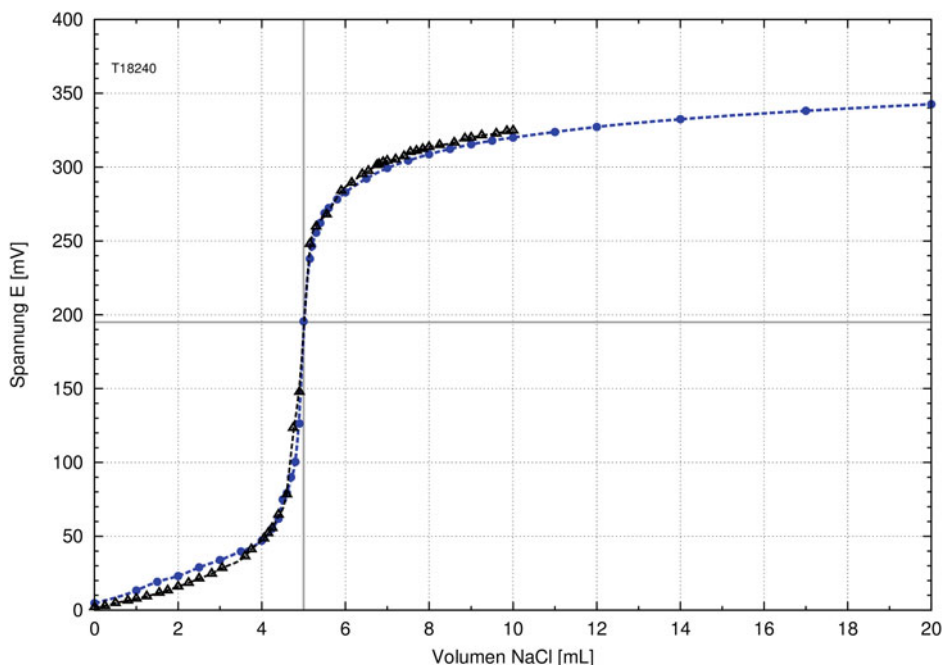


Abb. 7.18 Spannungsverlauf der potentiometrischen Titration von 50 mL 0,01 M AgCl -Lösung mit einer 0,1 M NaCl-Lösung

Gl. 7.92 sehr stark vereinfacht:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sqrt{4k_L \frac{(V_A + V_B)^2}{c_A^2 \cdot V_A^2}} \quad (7.93)$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{4 \cdot 1,77 \cdot 10^{-10} \frac{55^2}{0,01 \cdot 50^2}} \quad (7.94)$$

$$= 1,46345 \cdot 10^{-3} \quad (7.95)$$

Die Stoffmenge des im System befindlichen Silbers beträgt

$$n_{\text{Ag}} = c_A \cdot V_A = 0,01 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (7.96)$$

die gelöste Silberstoffmenge

$$n_{\text{Ag,gelöst}} = \varepsilon \cdot n_{\text{Ag}} = 1,46345 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 7,3173 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \quad (7.97)$$

Mit diesen Angaben kann die Konzentration des gelösten Silbers bestimmt werden

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{n_{\text{Ag,gelöst}}}{V} = \frac{7,3173 \cdot 10^{-7}}{55 \cdot 10^{-3}} = 1,3304 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (7.98)$$

Am Äquivalenzpunkt sind die Konzentrationen gelösten Silbers und des gelösten Chlorids gleich groß. Offenbar gilt

$$k_L = (c_{\text{Ag}^+})^2 = (1,3304 \cdot 10^{-5})^2 = 1,77 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad (7.99)$$

Das als Inputgröße eingebrachte Löslichkeitsprodukt kann offenbar mit den ermittelten Konzentrationen rekonstruiert werden. Die Zellspannung beträgt damit

$$\begin{aligned} E &= \frac{R \cdot T}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{rechts}}}{c_{\text{links}}} \right) \\ &= \frac{8,3145 \cdot 298}{96.485} \ln \left(\frac{0,01}{1,3304 \cdot 10^{-5}} \right) \\ &= 0,170 \text{ V} \end{aligned} \quad (7.100)$$

Wie der Abb. 7.18 entnommen werden kann, wird im Experiment eine Spannung in Höhe von 0,195 V erreicht. Die Gründe für die Abweichungen liegen z. B. in dem Sauberkeitszustand der Elektrodenoberflächen oder auch in Verdünnungseffekten an den Diaphragmen.

Die Abweichung zwischen theoretischer und praktischer Spannung spielt bei der Anwendung der Methode keine relevante Rolle. Der Vorteil der Methode besteht darin, dass die Zielgröße „Konzentration“ nicht aus Spannungswerten berechnet wird, sondern aus der Lage des Äquivalenzpunktes ermittelt wird. Dies verleiht der Methode eine gewisse Robustheit.

7.7 Sauerstoff-Sensor

7.7.1 Theorie Sauerstoff-Sensor

Redox-System Als Beispiel für eine gas-sensitive Elektrode sei die sog. Clark-Zelle aufgeführt (vgl. [Cla53]). Es handelt sich dabei um eine Sauerstoff-sensitive Elektrode, mit der die Konzentration gelösten Sauerstoffs in Flüssigkeiten gemessen werden kann. Diese interessante Messmethode wurde ursprünglich zur Messung von Sauerstoff in Blut entwickelt. Es existieren aber zahlreiche Anwendungen z. B. im Bereich der Biotechnologie, der Abwassertechnik oder der Verfahrenstechnik. Das Messverfahren zählt zur Gruppe der sog. Deutschen Einheitsverfahren (vgl. DIN EN ISO 5814:2012).

Das Messprinzip basiert z. B. auf einer Elektrodenreaktion zwischen einer Edelmetallelektrode aus Platin und einer Gegenelektrode z. B. aus Silber. Als Elektrolyt wird eine Kaliumchlorid-Lösung (3 mol/L) verwendet. Die Edelmetall-Elektrode fungiert als Kathode, an der folgende Reaktion abläuft:



An der Gegenelektrode entstehen Ag^+ -Ionen gemäß



Wegen der hohen Chloridkonzentration im Elektrolyten wird das Löslichkeitsprodukt für Silberchlorid sehr schnell überschritten. Dies führt zu einer quantitativen Fällung von unlöslichem Silberchlorid



Die Gesamtreaktion dieses Redox-Systems lautet damit



Ein Sauerstoffeintrag in das Elektrodensystem führt langfristig zu einer Aufzehrung der Silberelektrode. Durch Freisetzung von OH^- -Ionen steigt der pH-Wert im Elektrolyten langsam an. Aus diesem Grund existieren Systeme, in denen dem Elektrolyten ein Puffersystem zugefügt wird. Es handelt sich dabei um Stoffe, die den pH-Wert stabilisieren.

Die Reduktion des Sauerstoffs erfolgt nicht freiwillig. Aus diesem Grund wird die Edelmetall-Elektrode mit einer kleinen Spannung etwa in der Größenordnung von 0,6 V negativ vorgeladen. Diese Spannung wird als Polarisierungsspannung bezeichnet.

Das Messsignal dieses Sensors ist der zwischen den beiden Elektroden fließende Strom, der dem eingetragenen Sauerstoffmengenstrom proportional ist. Dieser Strom wird elektronisch verstärkt und als Spannungssignal ausgegeben. Ein derartiger Sensor wird als amperometrischer Sensor bezeichnet.

Um zu einem vollständigen Messsystem zu gelangen, mit dem die Konzentration des in einer gelösten Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs gemessen werden kann, ist sicher zu stellen, dass der Elektrolyt der Zelle sich nicht mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, also dem Analyten, vermischt. Gleichzeitig muss aber der Zutritt des Sauerstoffs zur Edelmetallelektrode sicher gestellt werden. Die Trennung von Analyt und Elektrolyt erfolgt durch eine Membran aus Teflon (PTFE) mit einer geringen Schichtdicke von ca. 12 μm . Teflon ist sauerstoffdurchlässig, andere Moleküle können die Membran nicht passieren. Die Membran wird als semi-permeable Membran oder Sauerstoff-sensitive Membran bezeichnet.

Das Messverfahren ist von der Temperatur abhängig. Dies ist begründet durch verschiedene von der Temperatur abhängige Effekte:

- Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser
- Eigenschaften der Membran in Bezug auf Diffusionsvermögen
- Eigenschaften des Systems aus Elektroden und Elektrolyt

Bei sehr sorgfältigen Messungen müssen diese Effekte berücksichtigt werden. Für Messungen bei konstanter Temperatur lässt sich dies durch eine Kalibrierung erreichen.

Kalibrierung Abweichend von der in der DIN-Norm genannten Prozedur erfolgt die Kalibrierung in einem mit Wasser der Temperatur ϑ gefüllten Becherglas. Das Wasser befinde sich in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit der darüber befindlichen Luft. Eine bestimmte vorherberechenbare Stoffmenge an Sauerstoff hat sich in diesem Wasser gelöst. Eine praktikable Berechnungsvorschrift ist auf Seite 512 zusammengestellt.

Der Druck im System wird durch das aktuelle Wetter bestimmt und betrage p_{ges} . Auf der Gasseite der Phasengrenze tritt ein Partialdruck der Komponente Wasserdampf auf, der dem Sättigungspartialdruck entspricht. Bei z. B. 20 °C beträgt dieser 23,39 hPa, bei 30 °C bereits 42,47 hPa. Zur Berechnung dieses Sättigungspartialdrucks des Wassers kann die sog. Antoine-Gleichung als empirische Gleichung verwendet werden. Der Berechnungsweg ist in Kap. 10 dargestellt. Mit steigender Temperatur steigt der Partialdruck des Wassers, entsprechend sinkt der Partialdruck der Komponente trockene Luft p_L

$$p_L = p_{\text{ges}} - p_s(\vartheta) \quad (7.105)$$

Trockene Luft besteht aus zahlreichen Komponenten wie Stickstoff, Sauerstoff, Argon usw. Der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs beträgt durchschnittlich (vgl. [Bae12, S. 271])

$$\psi_{\text{O}_2} = 0,20947 \quad (7.106)$$

Damit beträgt der Partialdruck des Sauerstoffs.

$$p_{\text{O}_2} = \psi_{\text{O}_2} \cdot (p_{\text{ges}} - p_s(\vartheta)) \quad (7.107)$$

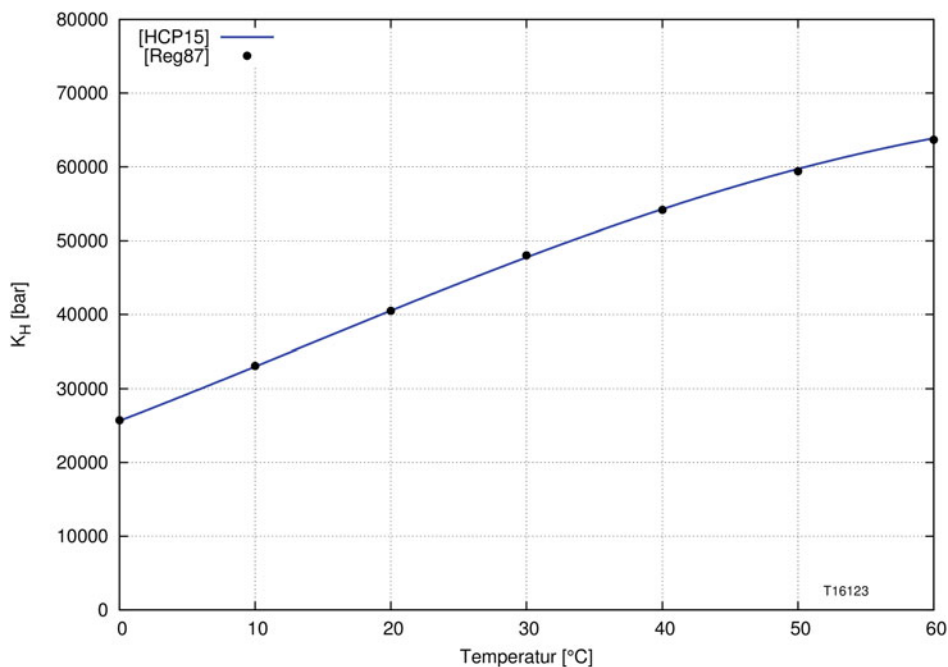


Abb. 7.19 Henry-Konstante K_H für das Stoffsystem O_2 - H_2O . Berechnet nach Daten aus [HCP15, S. 5–146 f.] und [Reg87, S. 174]

Der Stoffmengenanteil $x_{O_2,liq}$ in der flüssigen Phase und der Partialdruck des Sauerstoffs in der Atmosphäre unmittelbar oberhalb der Phasengrenze sind über das Henry-Gesetz⁵ miteinander verknüpft. Es gilt

$$p_{O_2} = K_H(\vartheta) \cdot x_{O_2,liq} \quad (7.108)$$

K_H wird als Henry-Konstante bezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit dieser Größe ist in Abb. 7.19 dargestellt. Eine Möglichkeit zur Berechnung befindet sich in Kap. 10. Wegen der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser gilt die Näherung

$$x_{O_2,liq} := \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O} + n_{O_2}} \approx \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O}} \quad (7.109)$$

Zur Kalibrierung des Sensors kommen verschiedene Methoden in Frage. Abweichend von DIN EN ISO 5814:2012 erfolgt im vorliegenden Versuch eine praxisnahe Methode unter Verwendung von Wasser bekannter Temperatur, in dem Luftsauerstoff im Gleichgewicht gelöst ist. Die Gleichgewichtskonzentration an Sauerstoff wird berechnet unter Berücksichtigung des Wasserdampfpartialdrucks, des Luftdrucks, des Stoffmengenanteils an Sauerstoff in

⁵William Henry, englischer Mediziner und Chemiker, 1774–1836.

trockener Luft und der Henry-Konstanten. Eine tabellarische Zusammenfassung von Daten ist in Tab. 11.12, S. 531 gegeben.

Auch der Nullpunkt des Messgerätes muss überprüft werden. Hierzu kann der Sauerstoffgehalt in einer Wasserprobe durch Zusatz von Natriumsulfit Na_2SO_3 und einer katalytischen Menge eines wasserlöslichen Cobalt-II-Salzes auf den Wert nahe null gebracht werden. Alternativ steht auch die Möglichkeit, den Sauerstoffgehalt durch Abkochen im sprudelnden Zustand durch sog. Strippung auf den Wert null zu bringen. Während der nachfolgenden Abkühlphase muss sichergestellt werden, dass nicht erneut Sauerstoff durch Luftkontakt in die Wasserprobe eingetragen wird.

7.7.2 Versuchsanleitung Sauerstoff-Sensor

Versuchsaufbau

Im vorliegenden Versuch kommt ein Mikroreaktor zum Einsatz, in dem sich eine Suspension lebender Algen befindet. Es handelt sich um einzellige Algen der Art Blutregenalge „*Haematococcus pluvialis*“, einer in Süßwasser lebenden Kugelalge. Damit befindet sich der Sauerstoffsensor in einem typischen Einsatzfeld der Biotechnologie. Biotechnologische Zell- oder Organismenkulturen werden in Fermentern und anderen Apparaten kultiviert. Zur Einhaltung optimaler Lebensbedingungen ist die Überwachung abiotischer Faktoren wie z. B. pH-Wert, Konzentration von Nährstoffen erforderlich. In diesem Fall soll demonstriert werden, dass die elektrochemische Messung der Sauerstoffkonzentration der Überwachung der Vitalfunktionen einer Algenkultur dienen kann. Abb. 7.20 zeigt den Mikroreaktor.

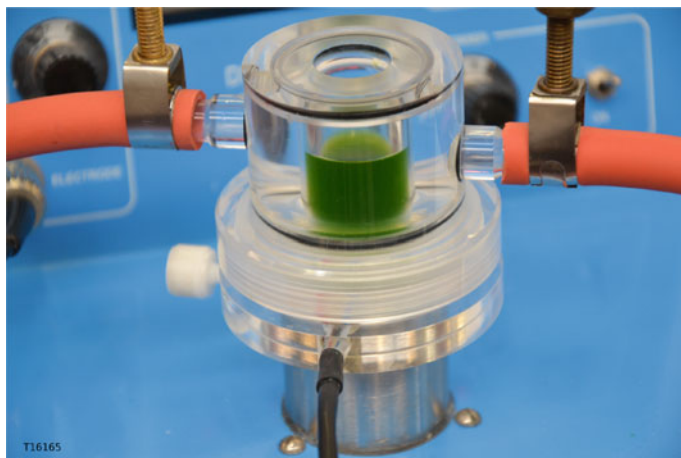


Abb. 7.20 Mikroreaktor mit lebenden Kugelalgen

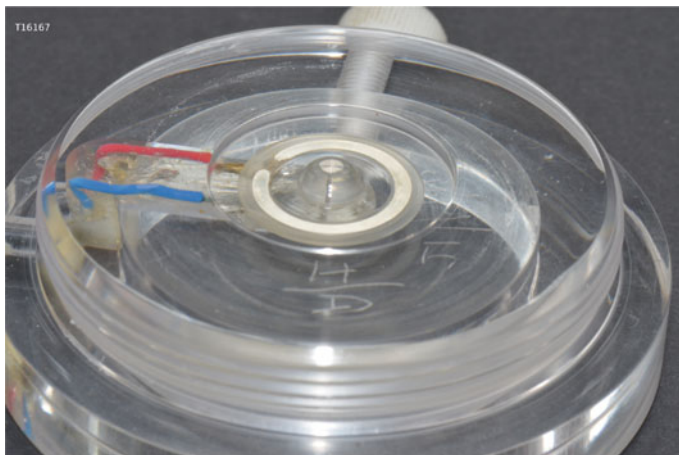


Abb. 7.21 Bodenplatte mit eingebetteten Elektroden. Zentral ist die Platin-Kathode angeordnet. Die Silberanode ist als Kreisringsegment ausgeführt

Der Mikroreaktor besteht aus einem zylindrischen Volumen mit dem Durchmesser 17 mm und der Höhe 40 mm. Dieses Volumen ist zur Hälfte (4,5 mL) mit einer Algensuspension gefüllt. Der Boden des Mikroreaktors besteht aus einer Plexiglasplatte (vgl. Abb. 7.21), in der zwei Elektroden eingebettet sind.

Eine der beiden Elektroden ist eine zentral angebrachte Platinkathode mit einem Durchmesser von 2 mm, die andere eine Silberanode in Form eines Kreisringsegments (Außendurchmesser 15 mm, Innendurchmesser 11,5 mm). Die Oberfläche der Silberanode beträgt etwa das 20fache der Oberfläche der Platinkathode. Im Betrieb wird das Elektrodenpaar mit einigen Tropfen einer 3 M KCl-Lösung benetzt und dann mit einer PTFE-Membran abgedeckt. Der Einschluss von Luftblasen wird dabei vermieden. Damit ist der Sauerstoffsensor vorbereitet für Kalibrierung und Messung.

Nach dieser Vorbereitung der Elektroden wird die zylindrische Wand des Sensors montiert. Der Mantel des Zylinders ist als Doppelmantel ausgeführt, durch den Wasser aus einem Thermostaten geführt wird. Anschließend wird das Präparat mit den Kugelalgen (vgl. Abb. 7.22) sowie ein magnetischer Rührfisch aufgegeben.

7.7.3 Versuchsdurchführung Sauerstoffmessung

Kalibrierung: In einem ersten Schritt wird eine Kalibrierung vorgenommen. Hierzu wird im vorliegenden Fall Wasser verwendet, das zuvor vom gelösten Sauerstoff befreit wurde. Dies wird erreicht durch 15 min Kochen und Entnahme einer 20 mL Probe per Spritze. Die vorbereitete Messzelle wird mit gasförmigem Stickstoff gespült und mit einem Septum verschlossen. Nach etwa 2 min Latenzzeit werden ca. 5 mL Wasser durch das Septum

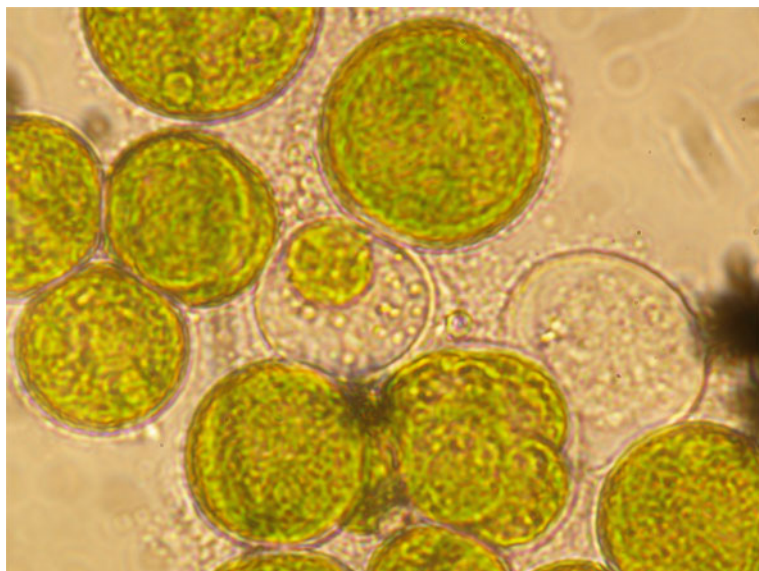


Abb. 7.22 Kugelalgen „*Haematococcus pluvialis*“ in lichtmikroskopischer Darstellung. Der Bildausschnitt entspricht einer realen Größe von $116\,\mu\text{m} \times 88\,\mu\text{m}$

eingespritzt. In diesem Fall ist der Stromfluss des Sensors null. Der Strom-Spannungswandler des Messgeräts wird abgeglichen, bis eine Ausgangsspannung null ausgegeben wird. Anschließend wird das Septum entfernt. Durch Einblasen von Luft wird dank des geringen Probenvolumens schnell (ca. 5 min) eine Sauerstoffsättigung erreicht. Der Verstärker des Messgeräts wird derart eingestellt, dass eine Sättigung im Kontakt mit Umgebungsluft exakt eine Spannung von 1,00 V ergibt. Zu beachten ist, dass auch höhere Konzentrationen in der flüssigen Phase auftreten können als im Fall der Sättigung. Dies setzt lediglich voraus, dass im Gasraum höhere Partialdrücke der Komponente Sauerstoff auftreten als in Umgebungsluft.

Messung: Vor der Messung wird das Wasser aus der Messkammer mittels einer Spritze entfernt. Etwaige Wasserreste stören bei dem Experiment nicht besonders. 5 mL einer Suspension von Kugelalgen wird aufgegeben. Die Messkammer ist transparent. Während der Messung ist für eine Beleuchtung zur Unterhaltung der Photosynthesereaktion zu sorgen.

Das vorliegende Experiment dient dazu, die Sauerstoffproduktionsrate der Algensuspension zu messen, um die Vitalität der Algen zu zeigen. Hierzu wird gelöster Sauerstoff aus der Suspension entfernt. Dies erfolgt durch Einblasen von gasförmigem Stickstoff (Stripung) in die Suspension. Da der Partialdruck des Sauerstoffs im Stickstoff null ist, kommt es zur Desorption gelösten Sauerstoffs, was zur Senkung der Konzentration führt. Durch Starten des Magnetrührers wird die Konzentration des Sauerstoffs in der Messkammer räum-

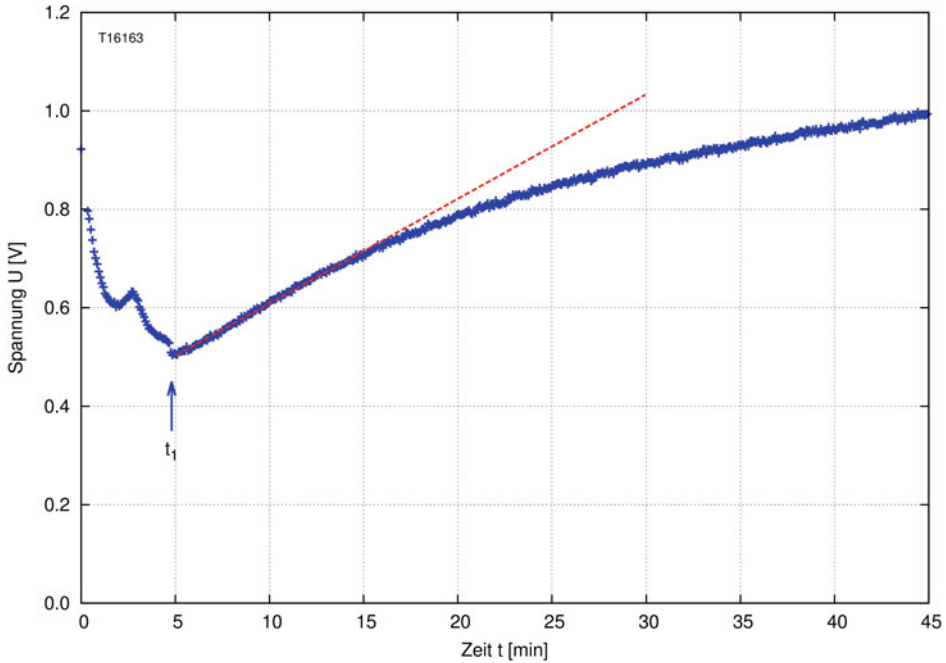


Abb. 7.23 Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der Algensuspension. Bis zum Zeitpunkt t_1 wurde die O_2 -Konzentration durch Strippung mit Stickstoff gesenkt. Im Versuch wird die Spannung 1 V nach etwa 40 min erreicht. Hier ist die gleiche Konzentration erreicht wie bei Sättigung gegenüber Umgebungsluft

lich vergleichmäßig. Abb. 7.23 zeigt den zeitlichen Verlauf der Konzentration des gelösten Sauerstoffs in der Algensuspension.

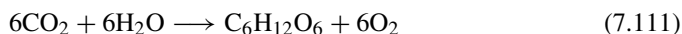
Der Verlauf des Sensorsignals innerhalb der ersten Minuten ist durch eine schnelle Senkung der Sauerstoffkonzentration gekennzeichnet. Diese wurde durch die Strippung hervorgerufen. Vor allem aber kann dem Diagramm entnommen werden, dass der Sensor in der Lage ist, schnellen Konzentrationsänderungen zu folgen. Abb. 7.23 weist aus, dass unmittelbar nach Beendigung der Strippung eine minimale Sauerstoffkonzentration in der Probe auftritt. Offenbar setzen die Algen Sauerstoff frei, was zu einem sofortigen Wiederanstieg der Sauerstoffkonzentration führt. Unmittelbar nach dem Strippen ist die Sauerstoffzunahme am höchsten.

Interpretation des Versuchsergebnisses Die instationäre Massenbilanz des gelösten Sauerstoffs lautet:

$$\frac{dx_{O_2}}{dt} \cdot n_{H_2O} = \dot{n}_{O_2, \text{Zufuhr}} - \dot{n}_{O_2, \text{Abfuhr}} \quad (7.110)$$

Eine zeitlich konstante Zufuhr aus den Algen in das umgebende Wasser hinein würde einen linearen Anstieg der Konzentration gelösten Sauerstoffs bewirken. Eine Abfuhr von Sauerstoff aus dem Bilanzraum tritt nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze auf. Sauerstoff tritt in diesem Fall über den freien Wasserspiegel aus und wird an die Atmosphäre abgegeben. Dieses Zusammenspiel würde einen prinzipiellen Verlauf ergeben, der zunächst einen linearen Anstieg bis zur Erreichung der Löslichkeitsgrenze, anschließend einen konstanten Wert liefern, der der Löslichkeitsgrenze entspricht. Dieser theoretische Verlauf wird durch die Messung aber nicht wiedergegeben. Tatsächlich wird unmittelbar nach Ende der Strippung der größte Anstieg beobachtet. Im weiteren Verlauf der Messung nimmt die Steigung monoton ab.

Zum Verständnis des Vorgangs muss in Betracht gezogen werden, dass die Photosynthesereaktion (vgl. [Vol11, S. 1214])



zur Erzeugung von Sauerstoff die Komponente Kohlenstoffdioxid benötigt. Zum Ende der Strippung mit Stickstoff ist die Konzentration des gelösten CO_2 aber ebenfalls stark abgesenkt. Nach kurz andauernder Strippung ist zu erwarten, dass in der Zellflüssigkeit der Algen noch eine gewisse Menge CO_2 in gelöster Form vorhanden ist. Durch die Bildung von Sauerstoff wird dieser Vorrat aber verbraucht. Aus diesem Grund ist es verständlich, dass sich die Sauerstoffbildung mit fortgeschrittenem Vorgang verlangsamt. Eine sehr lang anhaltende Senkung der Kohlenstoffdioxidkonzentration würde zum Absterben der Algenzellen führen.

Durch das Experiment kann gezeigt werden, dass der elektrochemische Sauerstoffsensor ein attraktives Messgerät darstellt, das eine Untersuchung der Stoffwechselvorgänge in Algen erlaubt.

7.8 Gassensor

7.8.1 Theorie SnO_2 -Gassensor

Sensorverhalten

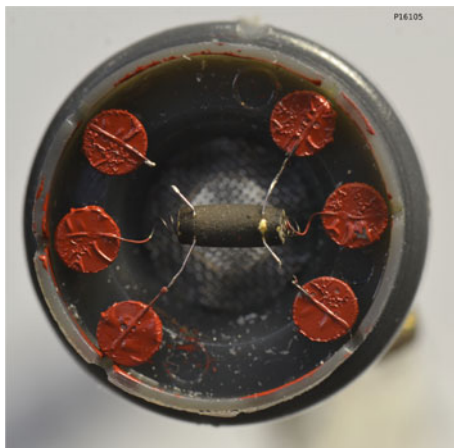
Bei dem sog. Tagushi-Gassensor⁶ handelt es sich um einen Halbleitersensor zur Detektion reduzierender Gase. Das Kernstück des Sensors (Abb. 7.24) besteht aus einem Zinn-IV-oxid-Halbleiter SnO_2 , der zu der Gruppe der n-Halbleiter zählt. Im Kristallgitter liegen Sauerstoff-Fehlstellen vor, die als ortsfeste positive Ladungszentren fungieren. Zur elektrischen Leitfähigkeit tragen im Wesentlichen freie Elektronen im Material bei, weshalb diese als Majoritäts-Ladungsträger bezeichnet werden. Bei der Herstellung des Sensors wird Zinnoxid-Pulver durch Vermahlung auf Korngrößen in der Größenordnung von $1\text{ }\mu\text{m}$

⁶Naoyoshi Tagushi, japanischer Wissenschaftler und Firmengründer.

Abb. 7.24 Innenleben des

Tagushi-Sensors.

Außendurchmesser ca. 16 mm.
Der SnO_2 -Halbleiter besitzt die
Form eines Hohlzylinders. Auf
dem Photo ist erkennbar, dass
zwei der vier Bonding-Drähte
bei eigenen Experimenten
durchgebrannt sind



und anschließende Sinterung z. B. bei 1000°C zu einer Sinterkeramik verarbeitet. Ein typisches Sensorelement besitzt die Form eines Hohlzylinders (Länge 8,6 mm, $d_a = 1,2$ mm, $d_i = 0,8$ mm). Dieser Zylinder wird durch 4 Kontakte aus einer Gold-Palladium-Legierung in der Schwebe gehalten. Ferner befindet sich im Inneren des Hohlzylinders ein gewendelter Chromdraht, der als Heizung fungiert (vgl. [Iho94, S. 13]).

Die Anzahl der freien Ladungsträger im Halbleitermaterial ist von der Temperatur abhängig (vgl. Wiegler, G. u. Heitbaum, J; in: [Win91, S. 495]). Grundsätzlich folgt diese Größe einem Arrheniusansatz⁷ der Form

$$n(T) = n_0 \exp \left\{ -\frac{E_A}{kT} \right\} \quad (7.112)$$

worin k die Boltzmannkonstante⁸ und E_A die Aktivierungsenergie bedeutet. Die Aktivierungsenergie ist dabei eine Eigenschaft des Halbleitermaterials, die bei der Herstellung durch die Zugabe z. B. von Antimon Sb als Dotierungsmaterial beeinflusst werden kann. Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der Ladungsträger und damit die Leitfähigkeit zu, der elektrische Widerstand des Bauteils entsprechend ab. Aus diesem Grund zählt das Material auch zu den sog. NTC-Materialien (vgl. [Iho94, S. 36]), d. h. es besitzt einen „negative temperature coefficient“. Die Angabe bezieht sich auf den elektrischen Widerstand.

Eine weitere Eigenschaft von Zinnoxid ist die Fähigkeit, auf der Oberfläche Sauerstoff durch chemische Adsorption binden zu können. Sauerstoff fixiert in Form von O_2^- - oder O^- -Ionen freie Ladungen (vgl. [Goe95]). Bei Betriebstemperaturen oberhalb 200°C dominiert die atomare Form O^- (vgl. [Koe08]). Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck verarmt die SnO_2 -Oberfläche an freien Elektronen und der Widerstand steigt an (Abb. 7.25).

⁷Swante August Arrhenius, schwedischer Physiker und Chemiker, 1859–1927. Nobelpreis für Chemie 1903.

⁸Ludwig Eduard Boltzmann, österreichischer Physiker, 1844–1906.

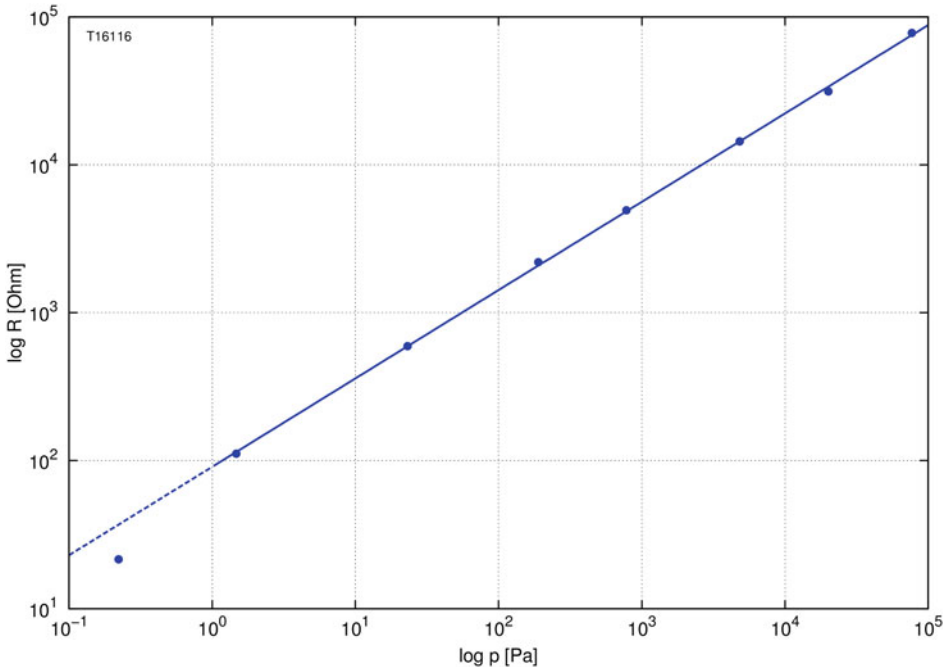
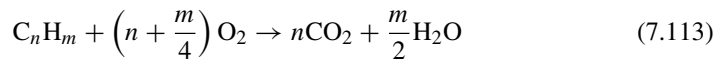


Abb. 7.25 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Widerstand des SnO₂-Sensors. Berechnet nach Daten von Ihokura [Iho94]

Die Wirkung brennbarer Gase auf den Sensor besteht darin, dass Brennstoffmoleküle an der Oberfläche des Sensors adsorbiert werden und es im Nachgang zu einer chemischen Reaktion zwischen bereits adsorbierten Sauerstoffmolekülen und den Brennstoffmolekülen kommt. Dabei bilden sich gemäß



die gasförmigen Reaktionsprodukte CO₂ und H₂O, die von der Oberfläche desorbieren. Durch die Reaktion wird der zuvor adsorbierte Sauerstoff entfernt. Die durch den Sauerstoff lokal gebundenen Ladungen werden freigesetzt und führen damit zu einer Verringerung des Widerstandes des SnO₂-Sensors. Das prinzipielle Verhalten ist in Abb. 7.26 dargestellt.

Die aktuelle Konzentration adsorbierten Sauerstoffs ist das Ergebnis eines dynamischen Gleichgewichts. Dieses wird bestimmt durch

- den Partialdrucks des Sauerstoffs und der Brennstoffmoleküle in der Atmosphäre,
- die Diffusionsgeschwindigkeit der Komponenten,
- die Temperatur der Oberfläche,
- die Adsorptionsenthalpien der beteiligten Komponenten,

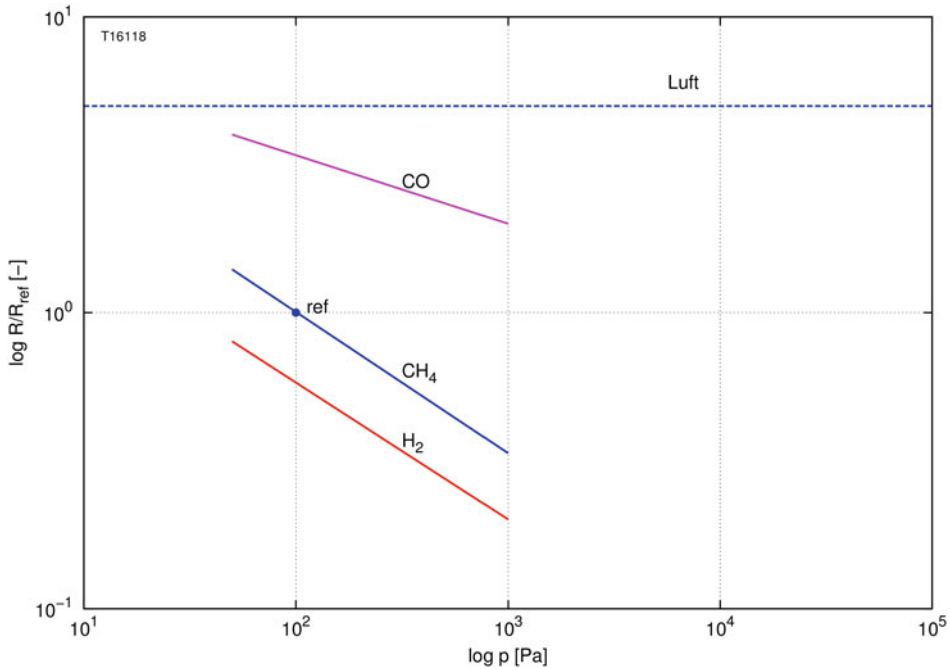


Abb. 7.26 Einfluss der Konzentration verschiedener Stoffe auf den relativen Widerstand R/R_{ref} des SnO_2 -Sensors. Als Bezugsgröße dient der Widerstand des Sensors in einer Luftatmosphäre, in der Methan mit einem Partialdruck von 100 Pa vorliegt. Berechnet nach Daten von Ihokura [Iho94]

- die Häufigkeit aktiver Adsorptionszentren in der SnO_2 -Oberfläche,
- die Reaktionsgeschwindigkeit,
- den jeweiligen Partialdruck der Reaktionsprodukte in der Atmosphäre und
- die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte.

Eine besondere Rolle kommt dem Partialdruck der Komponente Wasserdampf in der Umgebung des Sensors zu. Ihokura (vgl. [Iho94], Abb. 7.27) teilt mit, dass der Sensor eine hohe Querempfindlichkeit zur Komponente Wasserdampf besitzt. Der genaue Wirkungsmechanismus der Komponente Wasserdampf auf die Funktion des Sensors wird in der Literatur nicht explizit diskutiert. Eine mögliche Erklärung basiert darauf, dass Wassermoleküle an der Oberfläche adsorbiert werden und die reaktiven Zentren für die Komponente Sauerstoff blockieren. Die Wassermoleküle im adsorbierten Zustand sind im Gegensatz zum adsorbierten Sauerstoff ungeladen.

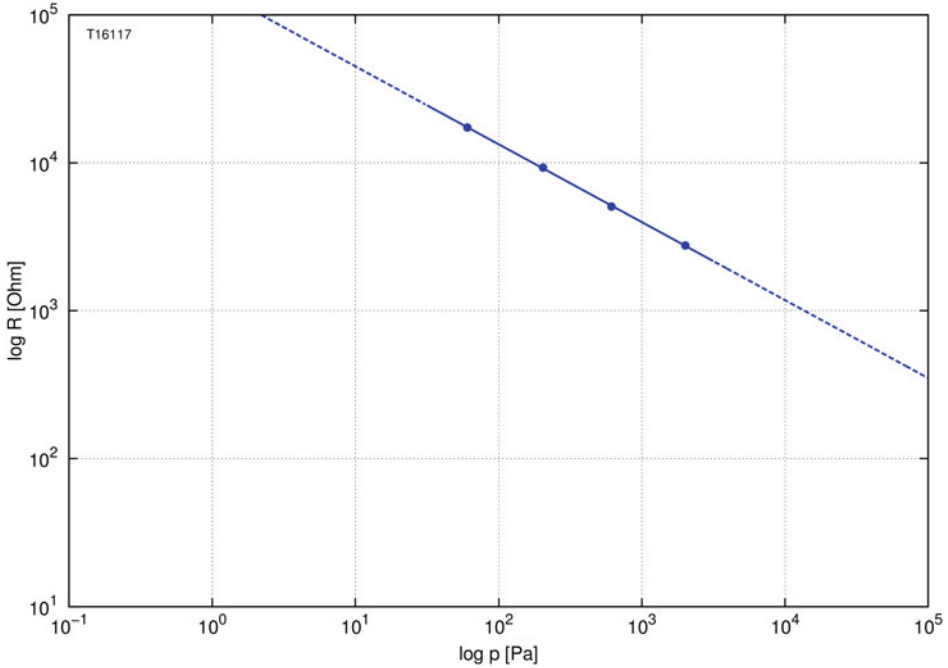


Abb. 7.27 Einfluss der Konzentration der Komponente Wasserdampf auf den Widerstand R des SnO_2 -Sensors. Berechnet nach Daten von Ihokura [Iho94]

Alkohol-Wasser-Gemische

Die Zusammensetzung flüssiger Alkohol-Wasser-Gemischen kann z.B. durch den Stoffmengenanteil ψ oder den Massenanteil ξ des Ethanols angegeben werden. In einem binären Gemisch der Komponente A-Alkohol und W-Wasser lassen sich die beiden Anteile wie folgt umrechnen:

$$\begin{aligned}
 \psi_A &= \frac{n_A}{n_A + n_W} & (7.114) \\
 &= \frac{m_A/M_A}{m_A/M_A + m_W/M_W} \\
 &= \frac{(\xi_A \cdot m_{\text{ges}})/M_A}{(\xi_A \cdot m_{\text{ges}})/M_A + (\xi_W \cdot m_{\text{ges}})/M_W} \\
 &= \frac{\xi_A/M_A}{\xi_A/M_A + \xi_W/M_W} \\
 &= \frac{\xi_A/M_A}{\xi_A/M_A + (1 - \xi_A)/M_W}
 \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned}
 \xi_A &= \frac{m_A}{m_A + m_W} \\
 &= \frac{M_A \cdot n_A}{M_A \cdot n_A + M_W \cdot n_W} \\
 &= \frac{M_A \cdot \psi_A}{M_A \cdot \psi_A + M_W \cdot \psi_W} \\
 &= \frac{M_A \cdot \psi_A}{M_A \cdot \psi_A + M_W \cdot (1 - \psi_A)}
 \end{aligned}
 \tag{7.115}$$

Für praktische Arbeiten sind Massenanteile ein bevorzugtes Maß für die Zusammensetzung. Ein anderes, häufig benutztes Maß ist der Volumenanteil des Alkohols. Dieses Maß ist etwas problematisch im Umgang, da es sich um eine Angabe zur Herstellung einer Mischung handelt. Die Problematik der Angabe basiert auf einem Effekt, dass bei der Mischung von Alkohol und Wasser keine Volumenerhaltung auftritt. Der Volumenanteil einer Alkohol-Wasser-Mischung bezieht sich auf das Volumen des eingesetzten Alkohols vor der Mischung auf das Volumen der fertigen Mischung. Für diesen Volumenanteil sei das Formelzeichen r (Raumanteil) verwendet.

Im thermodynamischen Gleichgewicht besteht ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der flüssigen Phase und der Gasphase. Jede Komponente der flüssigen Phase stellt den sog. Partialdruck als Beitrag zum Gesamtdruck zur Verfügung. Für ein Ethanol-Wasser-Gemisch der Temperatur 20 °C gibt Abb. 7.28 entsprechende Daten in Abhängigkeit von den Massenanteilen der Mischung wieder. Es handelt sich um ein nicht-ideales Gemisch (vgl. [Gme92, S. 109 bzw. 136]).

Im Gleichgewicht stellt sich in der Atmosphäre in der Umgebung des Sensors ein Partialdruck der Komponente Ethanol und der Komponente Wasser ein. Unmittelbar auf der Oberfläche des Sensors nimmt der Partialdruck des Ethanols aber den Wert null an, da diese Komponente durch chemische Reaktion abgebaut wird. Dies bewirkt einen Konzentrationsgradienten, der einen Diffusionsstrom in Richtung der Sensoroberfläche nach sich zieht.

Der Sensor kann indirekt zur Messung der Konzentration des Alkohols in der Flüssigphase eingesetzt werden, obschon er nur mit der Gasphase über dem Gemisch im physischen Kontakt steht. Durch die sehr hohe Zahl an Einflussgrößen und die fehlende exakte Modellierung des Sensorverhaltens ist zur Anwendung eine Kalibrierung erforderlich.

7.8.2 Versuchsanleitung Gassensor

Versuchsaufbau

Im aktuellen Versuch soll die Konzentration eines Ethanol-Wasser-Gemischs experimentell bestimmt werden. Der SnO₂-Sensor wird hierzu in der Atmosphäre oberhalb der zu untersuchenden Flüssigkeit platziert. Ihokura teilt zwar das Verhalten des Sensors in Luft mit dampfförmigen Alkoholanteilen mit, diese Daten sind aber wegen der Querempfindlichkeit

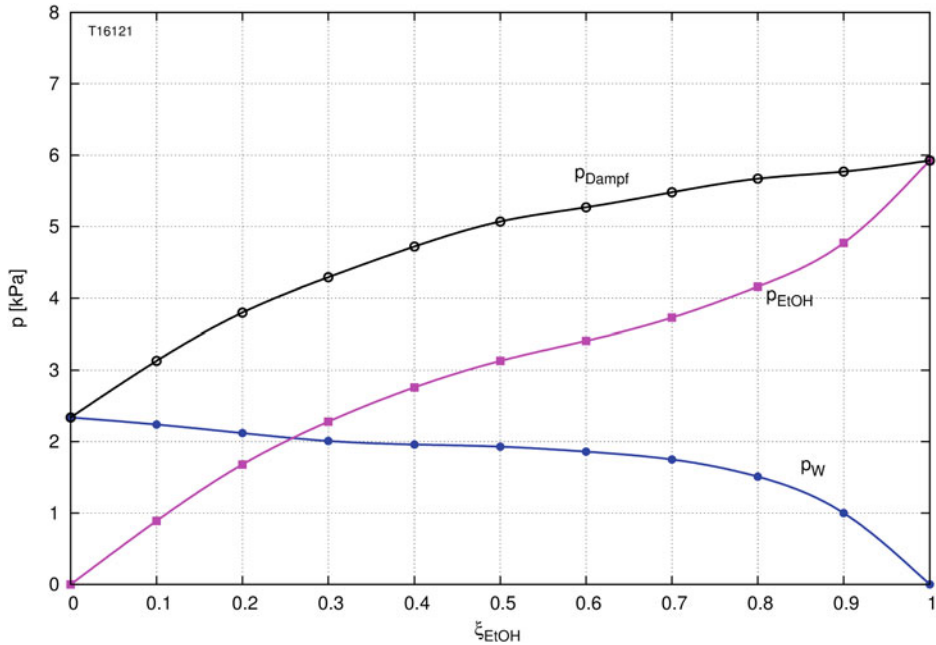
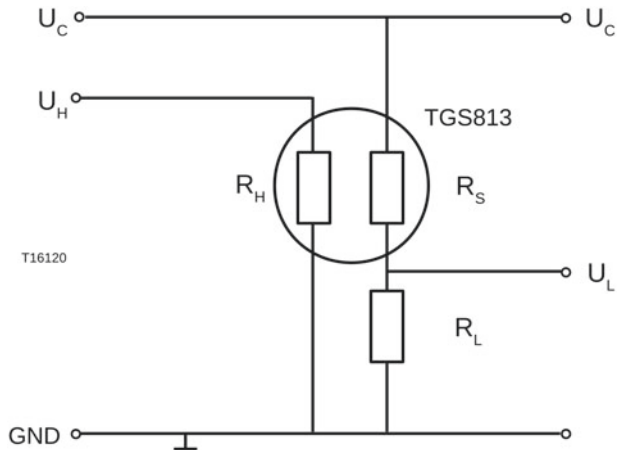


Abb. 7.28 Partialdrücke und Dampfdruck von Alkohol-Wasser-Gemischen. Daten nach [Hir99, S. 351 ff.] bzw. [Lem07]

zur Komponente Wasser nicht direkt nutzbar. Aus diesem Grund muss der Tagushi-Sensor zur Vorbereitung auf diese Aufgabe kalibriert werden.

Der Sensor als elektronischer Sensor ist z. B. nach nachstehendem Schaltplan (Abb. 7.29) zu verschalten:

Abb. 7.29 Schaltplan zur Verwendung des TGS813-Sensors. Typische Werte: $R_S = 2 \dots 10 \text{ k}\Omega$, $R_L = 4 \text{ k}\Omega$, $U_C = 10 \text{ V}$, $U_H = 5 \text{ V}$



Im Schaltplan wird der eigentliche SnO_2 -Sensor durch den Widerstand R_S repräsentiert. Dieser ist mit einem Lastwiderstand R_L in Reihe geschaltet. Beide Widerstände R_S und R_L bilden einen Spannungsteiler, über den insgesamt die Versorgungsspannung U_C abfällt. Durch den Sensor fließt der Strom I . Dieser kann aus dem Spannungsabfall über den Lastwiderstand berechnet werden:

$$I = \frac{U_L}{R_L} \quad (7.116)$$

Aus

$$U_C = (R_S + R_L) \cdot I \quad (7.117)$$

folgt

$$R_S = \frac{U_C - U_L}{U_L} R_L \quad (7.118)$$

Der Widerstand des Sensors kann bei bekanntem Lastwiderstand R_L aus gemessenen Werten der Spannungen U_L und U_C bestimmt werden. Im Schaltplan Abb. 7.29 tritt noch der Heizwiderstand R_H auf, der den Sensor auf seine Betriebstemperatur bringt. Dieser Heizwiderstand wird mit einer Heizspannung U_H nach Herstellerangaben versorgt. Beim Betrieb der Schaltung ist darauf zu achten, dass der Sensor nicht überhitzt. Als begrenzendes Merkmal gibt der Hersteller eine maximale Leistung an, die im Widerstand R_S freigesetzt wird, wobei offenbar nur die elektrische Leistung und nicht z. B. die Reaktionswärme berücksichtigt wird. Die Leistung ergibt sich aus dem Produkt aus Spannungsabfall U_S und dem Strom I

$$P_{\text{el}} = U \cdot I = \frac{1}{R_S} U_S^2 = \frac{1}{R_S} (U_C - U_L)^2 \quad (7.119)$$

Es muss gelten

$$P_{\text{el}} < P_{\text{max}} \quad (7.120)$$

Versuchsdurchführung

Kalibrierung Zur Kalibrierung sind Ethanol-Wasser-Gemische unterschiedlicher Zusammensetzung herzustellen, die einer sinnvollen logarithmischen Verdünnungsreihe entsprechen. Für jede Probe wird ein Messkolben vorgesehen, der zunächst mit 20 mL Wasser gefüllt wird. Dies vermindert die Verdunstungsverluste während des Arbeitens. In einen Messkolben ($V=200$ mL) wird mittels Vollpipette ein Volumen V_A 96 %igen Ethanols (Stammlösung) vorgelegt. Das vorgelegte Volumen kann z. B. der Reihe

$$V_A = (2, 4, 8, 10, 16, 20, 32, 40, 60 \text{ mL}) \quad (7.121)$$

entsprechen. Die einzelnen Kolben werden mit Wasser auf 200 mL aufgefüllt. Wie üblich im Umgang mit Maßlösungen ist für eine gute Durchmischung innerhalb des Kolbens zu sorgen. Die Zusammensetzung des Inhaltes der Messkolben kann refraktometrisch oder mittels Gaschromatographie überprüft werden.

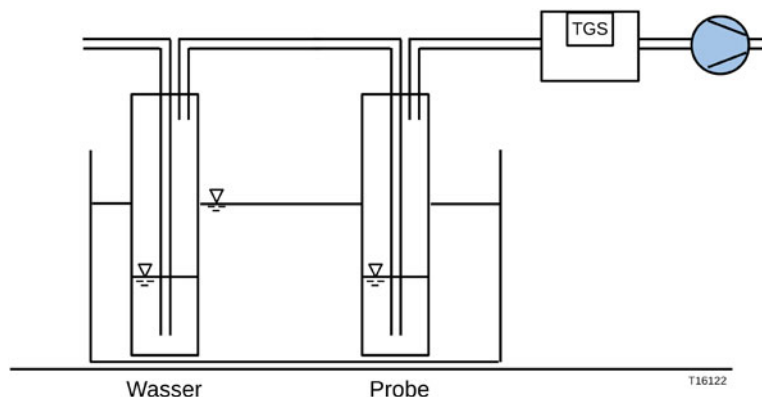


Abb. 7.30 Vermessung einer Dampf-atmosphäre mit dem TGS-SnO₂-Sensor

Die eigentliche Messung erfolgt kontinuierlich in einem stetigen Luft-Dampf-Strom. Abb. 7.30 zeigt den Versuchsaufbau. Umgebungsluft wird durch eine temperierte, erste Waschflasche gesaugt, in der sich Wasser befindet. Dies dient der Sättigung der Luft mit Wasserdampf. In einer zweiten in Reihe geschalteten Waschflasche befindet sich die zu untersuchende Probe. Bei langsamer Durchströmung stellt sich eine Zusammensetzung ein, die der Gleichgewichtszusammensetzung entspricht, die in Abb. 7.28 dargestellt ist.

Die Saugwirkung kann durch eine Vakuumpumpe (Wasserstrahlvakuumpumpe, o.ä.) erfolgen, wobei die Verwendung einer (nicht in Abb. 7.30 dargestellten) Wulffschen Flasche sinnvoll ist, da hiermit der erreichte Unterdruck und damit die Strömungsgeschwindigkeit eingestellt werden kann. Während der Durchströmung des Gassensors sind die Spannungen U_C und U_L aufzuzeichnen. Die Kalibrierfunktion entsteht durch doppelt logarithmisches Auftragen des Widerstands $\log_{10} R_S$ gegen die Zusammensetzung $\log_{10} \xi$. Sinnvoll ist die Berechnung einer Ausgleichsfunktion.

Konzentrationsbestimmung Ein Ethanol-Wasser-Gemisch unbekannter Zusammensetzung wird in eine Waschflasche gefüllt und analog zur Kalibriermessung untersucht. Nach Ermittlung des Widerstandswertes R_S ist die Alkoholkonzentration r mittels der Ausgleichsfunktion zu bestimmen.

7.8.3 Versuchsauswertung Gassensor

Vorbereitung des Sensors Der Hersteller des Sensors gibt an, dass vor der Inbetriebnahme die Heizspannung für ca. 1 Woche eingeschaltet sein muss. Dies dient der Desorption von Fremdstoffen, die einen störenden Einfluss auf die Messwerte haben könnten.

Vorbereitend ist der Sensor in einen Schaltkreis gem. Abb. 7.29 zu integrieren. Im vorliegenden Fall wird als Lastwiderstand ein Widerstand mit dem Wert $R_L = 3883 \, \Omega$ gewählt.

Proben Für die Untersuchung des Betriebsverhaltens des Gassensors wird eine Verdünnungsreihe hergestellt durch Vermischung handelsüblichen Alkohols (Brennspiritus) mit Wasser. Hierzu wird ein Volumen V_A des Alkohols in einen Messkolben gegeben und anschließend mit Wasser aufgefüllt. Hergestellt werden Mischungen mit 300, 200, 160, 100, 80, 50, 40, 20, 10 mL/L, die anschließend vereinfachend mit 30 %, 20 % usw. bezeichnet werden. Bei diesen groben Bezeichnungen wird weder berücksichtigt, dass handelsüblicher Alkohol nur zu ca. 96 % aus Alkohol besteht, noch dass in handelsüblichem Spiritus ein Vergällungsmittel enthalten ist. Die erreichten Konzentrationen der Verdünnungsreihe entspricht den Werten $r = 28,8 \%$, $19,2 \%$, $15,3 \%$, $9,6 \%$, $7,68 \%$, $4,8 \%$, $3,84 \%$, $1,92 \%$ und $9,6 \%$.

Die Proben werden nacheinander in die Anordnung entsprechend Abb. 7.30 gefüllt, wobei jeweils getrocknete Waschflaschen verwendet werden. Nach Starten der Vakuumpumpe durchströmt ein Alkoholdampf-Wasserdampf-Luftgemisch den Sensor, worauf hin dieser sein elektrisches Verhalten ändert. Der Widerstand des Sensors wird durch Vermessen der Spannungsabfälle U_S und U_L ermittelt.

Messwerte Die gewonnen Messwerte werden in dekadische Logarithmen umgerechnet und in Abb. 7.31 dargestellt. Die Messwerte lassen sich durch eine Zahlenwertgleichung $R(r)$ in der Form

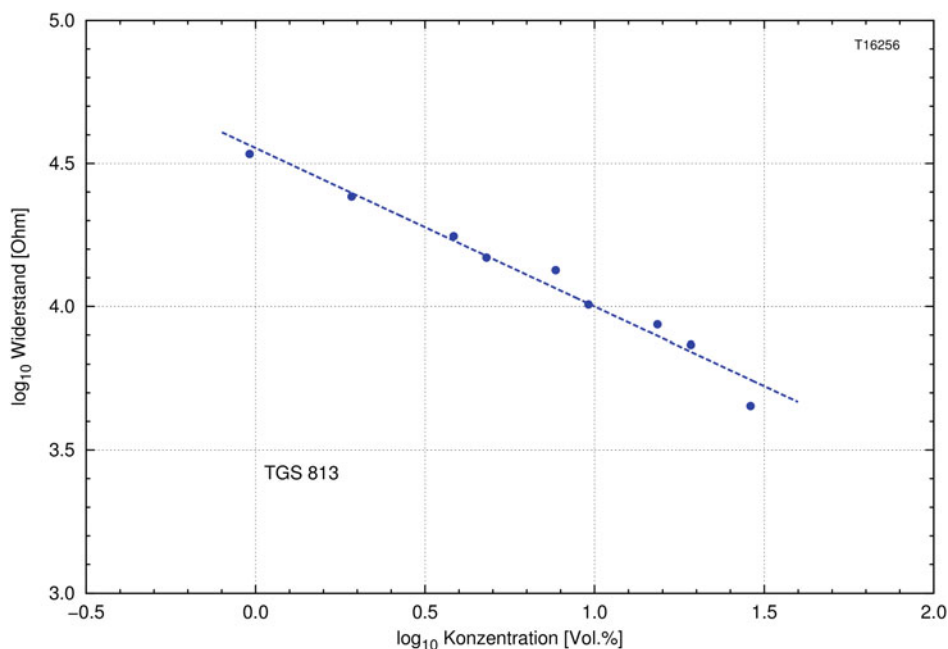


Abb. 7.31 Widerstand des TGS-Sensors in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung

$$\log_{10}(R) = a_0 - a_1 \cdot \log_{10}(r) \quad (7.122)$$

mit $a_0 = 4,5535$ und $a_1 = 0,5537$ darstellen. Die Variable r repräsentiert den Volumenanteil des Alkohols in der Probe und wird als %-Angabe eingesetzt. R ist der Widerstand in der Einheit Ohm.

Analog zu den vom Hersteller angegebenen Daten fällt der Logarithmus des Widerstands mit einer monotonen Funktion der Zusammensetzung ab. Bei der Erfassung der experimentellen Daten kann beobachtet werden, dass der Widerstand des Sensors zeitlich Schwankungen unterlegen ist. Im Sekundenbereich treten Schwankungen des Widerstands auf. Die dargestellten Messwerte entsprechen einem zeitlichen Mittelwert. Die Schwankungsbreite kann durch Bildung des r.m.s.-Wertes⁹ gemäß

$$R_{\text{rms}} := \sqrt{(R(t) - \bar{R})^2} \quad (7.123)$$

quantifiziert werden. Darin bedeutet der Querbalken eine zeitliche Mittelung. Der R_{rms} -Wert kann mit etwa 500 Ohm angegeben werden. Die Auswirkungen dieser zeitlichen Schwankungen führt insbesondere bei hohen Alkoholkonzentrationen und damit niedrigen Widerstandswerten zu erheblichen Messunsicherheiten. Die Ursache für diese zeitlichen Schwankungen können anhand dieses einfachen Experiments nicht aufgeklärt werden. Da die Wirkung aber darin besteht, dass der Alkohol auf der Oberfläche des Sensors katalytisch umgesetzt wird, kann vermutet werden, dass es zu Adsorptionsvorgängen kommt, an deren Ende eine Art Zündung des Brennstoffs auftritt. In diesem Fall dürfte die Freisetzung der Ionen, die zur Herabsetzung des Widerstands des Sensormaterials führt, zeitlichen Schwankungen unterliegen. Möglicherweise treten intermittierende Temperaturänderungen im Sensormaterial aufgrund der intermittierenden Freisetzung der Reaktionswärme auf.

Interpretation der Messergebnisse

Der Sensor reagiert auf unterschiedliche Konzentrationen des Alkohols in der Atmosphäre. Bei Erhöhung der Konzentration um 1 Dekade sinkt der zeitlich mittlere Widerstand des Sensors um ca. 1/2 Dekade. Da der Widerstand aber zeitlichen Schwankungen unterliegt und eine Reihe von Querempfindlichkeiten zu anderen Größen auftreten (Wasserdampfkonzentration, Sauerstoffkonzentration, Anwesenheit anderer Brenngase, möglicherweise auch Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit), handelt es sich weniger um ein Messverfahren im Sinne einer quantitativen analytischen Messung. Vielmehr handelt es sich um ein eher grobes Verfahren, mit dem aber die Anwesenheit brennbarer Stoffe in der Umgebungsluft erfolgreich detektiert werden kann. Die Detektion brennbarer Stoffe z. B. infolge von Leckagen stellt auch das technische Anwendungsgebiet dieses Sensors dar.

⁹r.m.s.: engl. root mean square

7.9 Übungsaufgaben

Aufgaben

Aufgabe 7.9.1 Äquivalenzpunkt

Eine einprotonige Säure (Volumen $V_{A,0}$, Konzentration c_A) soll mit einer einwertigen Base (Konzentration c_B) titriert werden. Geben Sie das Volumen der Base $V_{B,1}$ an, mit dem der Äquivalenzpunkt erreicht wird. Welche Konzentration besitzen die Kationen am Äquivalenzpunkt?

Aufgabe 7.9.2 Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt

Für eine konduktometrische Titration von $V_A = 200 \text{ mL}$ einer $0,025 \text{ M}$ HCl-Lösung mit einer $0,1 \text{ M}$ NaOH-Lösung ist für den Anfangspunkt ($V_B = 0$) und nach Zugabe von $V_B = 50 \text{ mL}$ der Base die jeweilige elektrische Leitfähigkeit aus den Ionenbeweglichkeiten zu berechnen.

Aufgabe 7.9.3 Reaktionskoordinate

Eine $0,1 \text{ M}$ Natriumhydroxidlösung wird bei 25°C mit einer äquimolaren Stoffmenge Essigsäureethylester versetzt. Berechnen Sie die Reaktionskoordinate nach 10 min Reaktionsdauer. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sei mit $k = 0,118 \text{ L}/(\text{mol s})$ angegeben.

Aufgabe 7.9.4 Geschwindigkeitskonstante

Die Aktivierungsenergie der alkalischen Verseifungsreaktion von Essigsäureethylester wird von Hopp mit $E_A = 50,1 \text{ kJ/mol}$ angegeben. Welchen Wert nimmt die Geschwindigkeitskonstante nach der Erhöhung von 25°C auf 35°C an?

Aufgabe 7.9.5 Schichtdicke

Bei einer Elektrolyse einer Jodidlösung wird auf der Oberfläche einer zylindrischen Graphitelektrode (Durchmesser 6 mm , Eintauchtiefe 40 mm) elementares Jod I_2 abgeschieden. Elektrolysiert wird mit einem Strom von 20 mA und einer Dauer von 600 s . Die Dichte des Jods beträgt 4950 kg/m^3 . Berechnen Sie die abgeschiedene Masse sowie die Schichtdicke des Jods auf der Oberfläche der Elektrode.

Aufgabe 7.9.6 Ionenstrom

Bei einer jodometrischen Elektrolyse tritt ein elektrischer Strom $I = 0,5 \text{ A}$ auf. Erklären Sie, warum in der Salzbrücke ein Ionenstrom auftritt, welche Ionen sich dort bewegen und wie groß der Ionenstrom ist.

Aufgabe 7.9.7 Stoffmengenäquivalente

Bei der Coulombmetrie werden aus Cu^{2+} -, Ag^+ - oder I^- -Ionen die reinen Elemente abgeschieden, um diese z. B. gravimetrisch oder über eine Titration nachzuweisen. Berechnen Sie

die jeweiligen Massen, die sich bei dem Transfer von Ladungen im Umfang von 1 Coulomb abscheiden lassen.

Aufgabe 7.9.8 Konzentrationsbestimmung

Ein Photometer liefert für eine Kupfersulfatlösung mit einer vermuteten Konzentration von 1 mol/L eine dekadische Extinktion von 1,216. Wie genau stimmt die Konzentrationsangabe?

Aufgabe 7.9.9 Extinktion

Welche Extinktion besitzt eine CuSO_4 -Lösung der Konzentration 0,005 M in einer 1 cm-Küvette für die Wellenlänge 650 nm? Wie groß ist die Transmission?

Aufgabe 7.9.10 Komplexierung

Ist es möglich, die Empfindlichkeit einer photometrischen Messung durch Zusatz von Reagenzien zu den Proben zu erhöhen?

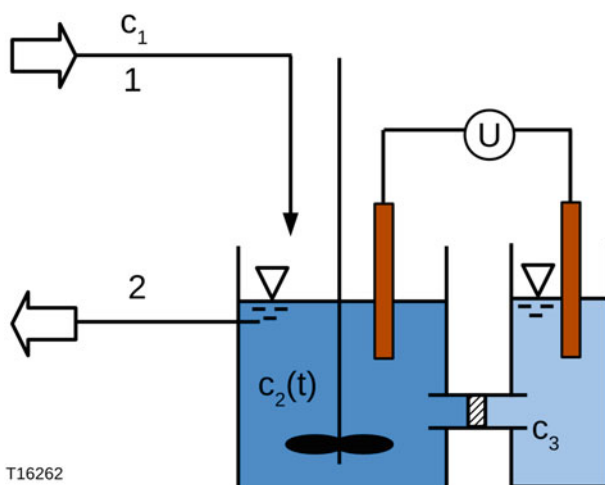
Aufgabe 7.9.11 Konzentrationsdekade

Wie groß ist die Spannung einer Konzentrationszelle, wenn das Verhältnis der Konzentrationen dem Faktor 10 entspricht. In diesem Fall beträgt der Konzentrationsumfang 1 Dekade?

Aufgabe 7.9.12 Idealer Rührkessel

In einen idealen Rührkessel (siehe Abb. 7.32) mit dem Volumen V befindet sich zum Zeitpunkt $t = 0$ eine Kupfersulfatlösung der Konzentration $c_{2,0}$. Dem Rührkessel fließt ein Volumenstrom $\dot{V}$ mit der Konzentration c_1 zu. Der gleiche Volumenstrom fließt ab.

Abb. 7.32 Idealer Rührkessel mit potentiometrischer Konzentrationsüberwachung



T16262

Das Volumen des Rührkessels ist mit einem Ionenleiter mit einer Halbzelle verbunden, in der die Konzentration c_3 vorliegt. Sowohl im Rührkessel als auch in der Halbzelle befindet sich jeweils eine Kupferelektrode. Aus einer Stoffmengenbilanz

$$\frac{dn_2}{dt} = \dot{n}_{\text{zu}} - \dot{n}_{\text{ab}} \quad (7.124)$$

bzw.

$$\frac{dc_2}{dt} \cdot V = c_1 \cdot \dot{V} - c_2(t) \cdot \dot{V} \quad (7.125)$$

kann die Lösung berechnet werden (vgl. [Ing94, S. 66]):

$$c(t) = c_{2,0} \exp \left\{ -\frac{\dot{V}}{V} \cdot t \right\} + c_1 \left(1 - \exp \left\{ -\frac{\dot{V}}{V} \cdot t \right\} \right) \quad (7.126)$$

Randbedingungen: $c_1 = 0$; $c_{2,0} = 1 \text{ M}$; $c_3 = 1 \text{ M}$; $V = 2000 \text{ mL}$, $\dot{V} = 100 \text{ mL/min}$

Aufgabe: Berechnen Sie die zum Zeitpunkt $t = 0$ und nach Ablauf von 20, 40 und 60 min die Konzentration im Kessel sowie die zugehörige Klemmspannung.

Aufgabe 7.9.13 Zellspannung

Eine Messanordnung besteht aus zwei Halbzellen, die mit jeweils einer Silberelektrode ausgestattet sind. In der linken Halbzelle befindet sich eine $0,01 \text{ M AgNO}_3$ -Lösung, in der rechten eine 1 M KCl -Lösung. Durch Zugabe einer sehr kleinen Menge an AgNO_3 -Lösung in die rechte Halbzelle wird die Konzentration der Ag^+ -Ionen so weit erhöht, bis das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid erreicht wird. Berechnen Sie die theoretisch zu erwartende Zellspannung.

Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid beträgt $k_L = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$.

Aufgabe 7.9.14 Löslichkeitsprodukt

Bei der potentiometrischen Titration einer Chloridlösung mittels einer $0,01 \text{ M Silbernitrat}$ -Lösung wird am Äquivalenzpunkt eine Spannung von 195 mV gemessen. Die Konzentration des Silbernitrats in der korrespondierenden Halbzelle beträgt ebenfalls $0,01 \text{ M}$. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt.

Aufgabe 7.9.15 Ermittlung des Wendepunkts

Die potentiometrische Titration liefert für die Daten in der Umgebung des Wendepunkts folgende Wertepaare (V,E): (4,6 mL, 79,2 mV); (4,7 mL, 90 mV); (4,8 mL, 100,4 mV); (4,9 mL, 126,3 mV); (5,0 mL, 195,5 mV); (5,15 mL, 237,9 mV); (5,20 mL, 246,4 mV); (5,30 mL, 255,6 mV).

Ein Wendepunkt einer Funktion kann durch Differentiation festgestellt werden (vgl. [Ham15, S. 565]). Bilden Sie die numerische Ableitung der Funktion $E(V)$ gemäß

$$\frac{dE}{dV} \approx \frac{E_{i+1} - E_i}{V_{i+1} - V_i} \quad (7.127)$$

und ermitteln Sie die Lage des Wendepunktes.

Aufgabe 7.9.16 Sauerstoffzehrung

An der Kathode der Clarkzelle tritt während der Messung eine Zehrung der zu messenden Komponente Sauerstoff gemäß



auf. In einer konkreten Messsituation sei die Messzelle mit 5 mL Wasser gefüllt, in dem sich Sauerstoff gelöst hat. Im Gleichgewicht mit Umgebungsluft betrage die Konzentration des Sauerstoffs in der flüssigen Phase etwa $c_1 = 9,00 \text{ mg/L}$. Nach Herstellerangaben [Ran02] beträgt der Strom $2 \mu\text{A}$. Berechnen Sie den zugehörigen Stoffstrom des aufgezehrten Sauerstoffs und die Dauer, bis die Konzentration der zu messenden Komponente auf den Wert $c_2 = 8,99 \text{ mg/L}$ abgesunken ist.

Aufgabe 7.9.17 Photosynthese

In einer Clarkzelle mit dem Volumen $V=20 \text{ ml}$ befindet sich eine Algenkultur, die durch Photosynthese Sauerstoff produziert. Während einer Messung steigt das Ausgangssignal der Clarkzelle von $0,5 \text{ V}$ auf 1 V . Der Verstärker der Clarkzelle ist so eingestellt, dass ein Ausgangssignal von 0 V Sauerstofffreiheit bedeutet, das Ausgangssignal von 1 V weist auf eine Konzentration hin, die der Sättigung gegenüber dem natürlichen Sauerstoffpartialdruck bei einer Betriebstemperatur von 20°C und einem Druck von 1013 hPa entspricht. Berechnen Sie die während der Messung produzierte Stoffmenge an Sauerstoff.

Aufgabe 7.9.18 Gemischzusammensetzung

Die Kalibrierung eines Gassensors (Typ TGS) liefert einen Zusammenhang zwischen dem Widerstand R_S des Sensors und der Zusammensetzung eines Alkohol-Wasser-Gemisches. Die Zusammensetzung wird durch den Volumenanteil r angegeben. Ermittelt wurde der Zusammenhang

$$\log_{10}(R_S) = a_0 - a_1 \log_{10}(r) \quad (7.129)$$

mit $a_0 = 4,55352$ und $a_1 = 0,55366$. In einem Experiment mit einem Gemisch unbekannter Zusammensetzung nimmt der Sensor den Widerstand $R_S = 6966 \text{ Ohm}$ an. Berechnen Sie die Zusammensetzung des Gemisches.

Aufgabe 7.9.19 Messfehler

Der Gassensor zeigt in der Messung einen Widerstand von $R_S = 6966 \text{ Ohm}$, es treten allerdings zeitliche Schwankungen in der Größenordnung von 500 Ohm auf. Bestimmen Sie die Unsicherheit bei der Ermittlung der Zusammensetzung.

Lösungen

Lösung 7.9.1 Äquivalenzpunkt

Sei $c_{A,0}$ die Konzentration der vorgelegten Säure, $c_{B,0}$ die Konzentration der Base in der Bürette. Die Stoffmenge der Säure zu Beginn der Titration (Zustand 0) beträgt

$$n_{A,0} = c_{A,0} \cdot V_{A,0} \quad (7.130)$$

Am Äquivalenzpunkt (Zustand 1) sind beide Stoffmengen identisch. Es folgt

$$V_{B,1} = \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} \cdot V_{A,0} \quad (7.131)$$

Die Konzentration der Kationen (z. B. Na^+) am Äquivalenzpunkt wird bestimmt aus der eingesetzten Stoffmenge der Base bezogen auf das erreichte Gesamtvolumen:

$$c_B = \frac{n_{B,1}}{V_{A,0} + V_{B,1}} = \frac{V_{B,1} c_{B,0}}{V_{A,0} + V_{B,1}} \quad (7.132)$$

Lösung 7.9.2 Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt

Die Ionenbeweglichkeiten sind in Tab. 11.2 (S. 531) gelistet. Die Leitfähigkeit einer wässrigen Lösung beträgt

$$\kappa = ((v_+ z_+ u_+) + (v_- z_- u_-)) F c \quad (7.133)$$

Bei der Titration der 0,025 M HCl-Lösung mit 0,1 M NaOH-Lösung besitzen sowohl die Stöchiometriekoeffizienten v_i als auch die Ladungszahlen z_i den Wert eins. Damit vereinfacht sich die Berechnungsvorschrift zu

$$\begin{aligned} \kappa &= \sum_i (u_i F c_i) = (u_{\text{H}^+} + u_{\text{Cl}^-}) F c \\ &= (36,239 \cdot 10^{-8} + 7,909 \cdot 10^{-8}) 96.485 \cdot 0,025 \cdot 1000 \\ &= 1,065 \text{ S/m} \end{aligned} \quad (7.134)$$

Am Äquivalenzpunkt liegen 5 mmol Na^+ -Ionen und 5 mmol OH^- -Ionen in 250 mL Lösung vor. Die Konzentration beträgt damit jeweils 0,020 mmol/mL. Für die Leitfähigkeit folgt

$$\kappa = (5,19 \cdot 10^{-8} + 7,909 \cdot 10^{-8}) 96.485 \cdot 0,020 \cdot 1000 = 0,253 \text{ S/m} \quad (7.135)$$

Die Leitfähigkeit sinkt um den Faktor $1,065/0,253 = 4,20$. Während der Titration tritt eine sehr deutliche Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit auf. Beim Vergleich dieses Rechenwertes mit experimentellen Daten ist zu beachten, dass kleine Abweichungen auftreten, insbesondere durch Abweichungen der Temperatur von der Referenztemperatur der Stoffdatensammlung, durch den Kalibrierzustand des Leitfähigkeitsmessgerätes und durch

möglicherweise vorhandene Fremdionen. Die Theorie der voneinander unabhängigen Ionenbewegungen findet schnell eine Genauigkeitsgrenze, wenn die Konzentrationen der Ionen höhere Werte annimmt, also insbesondere dann, wenn die Leitfähigkeit eines Elektrolyten hohe Werte annimmt.

Lösung 7.9.3 Reaktionskoordinate

Das Konzentrations-Zeitgesetz ist bei äquimolarer Zugabe der Edukte durch Gl. 7.28 gegeben. Es folgt für die Reaktionskoordinate

$$1 - \varepsilon := \frac{c_A}{C_{A,0}} = \frac{1}{1 + k c_{A,0} t} \quad (7.136)$$

Einsetzen der gegebenen Werte $c_{A,0} = 0,1 \text{ mol/L}$, $k = 0,118 \text{ L/(mol s)}$ und $t = 600 \text{ s}$ ergibt

$$1 - \varepsilon = \frac{1}{1 + 0,118 \cdot 0,1 \cdot 600} = 0,123 \quad (7.137)$$

Das Ergebnis $\varepsilon = 0,876$ bedeutet, dass nach 10 min bereits 87 % der Edukte umgesetzt sind.

Lösung 7.9.4 Geschwindigkeitskonstante

Der Arrheniusansatz zur Berechnung der gesuchten Konstanten lautet

$$k(T) = k_{\max} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (7.138)$$

Auflösen liefert eine Bestimmungsgleichung für den Parameter $k_{\max}$:

$$\begin{aligned} k_{\max} &= k \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \\ &= 0,118 \text{ L/(mol s)} \cdot \exp\left(\frac{50,1 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8,3145 \text{ J/(mol K)} \cdot 298,15 \text{ K}}\right) \\ &= 71,3 \cdot 10^3 \text{ L/(mol s)} \end{aligned} \quad (7.139)$$

Die Geschwindigkeitskonstante bei 35°C ($=308,15 \text{ K}$) kann damit direkt berechnet werden:

$$\begin{aligned} k_{35} &= 71,3 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{50,1 \cdot 10^3}{8,3145 \cdot 308,15}\right) \\ &= 0,2295 \text{ L/(mol s)} \end{aligned} \quad (7.140)$$

Beide Geschwindigkeitskonstanten stehen im Verhältnis $0,2295/0,118 = 1,95$ zu einander. Zahlreiche Reaktionen in der Chemie verdoppeln etwa ihre Umsatzgeschwindigkeit, wenn die Temperatur um 10 K gesteigert wird.

Lösung 7.9.5 Schichtdicke

Ladung und Stoffmenge sind einander proportional. Aus

$$I = \dot{Q} = z\dot{n}F \quad (7.141)$$

folgt mit $z = 1$

$$\dot{n} = \frac{I}{F} \quad (7.142)$$

Unter Einführung der Molmasse M wird der Massenstrom ermittelt:

$$\dot{m} = \frac{MI}{F} \quad (7.143)$$

Der Volumenstrom der abgeschiedenen Masse beträgt

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\varrho} \quad (7.144)$$

worin ϱ die Dichte des abgeschiedenen Materials bedeutet. Diese wird mit 4950 kg/m^3 angegeben. Es folgt

$$\dot{V} = \frac{MI}{\varrho F} \quad (7.145)$$

Unter Annahme sehr dünner Schichten lässt sich der Volumenstrom darstellen als Produkt der Fläche und der Wachstumsgeschwindigkeit $\dot{x}$ der Schicht. Aus $\dot{V} = A\dot{x}$ folgt

$$\dot{x} = \frac{MI}{\varrho FA} \quad (7.146)$$

bzw. unter Verwendung von $A = \pi dL$

$$\dot{x} = \frac{MI}{\varrho F\pi dL} \quad (7.147)$$

Die erreichte Schichtdicke x ergibt sich aus dem Produkt der Wachstumsgeschwindigkeit $\dot{x}$ und der Zeitdauer Δt :

$$x = \frac{MI\Delta t}{\varrho F\pi dL} \quad (7.148)$$

Einsetzen der Zahlenwerte $M = 129,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$, $I = 20 \cdot 10^{-3} \text{ A}$, $\Delta t = 600 \text{ s}$, $d = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $L = 40 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ liefert

$$x = \frac{129,9 \cdot 10^{-3} \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{4949 \cdot 96.485 \cdot \pi \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot 40 \cdot 10^{-3}} = 4,23 \cdot 10^{-6} \text{ m}. \quad (7.149)$$

Nach 600 s ist die Schichtdicke des abgeschiedenen Jods auf $4,23 \text{ } \mu\text{m}$ angewachsen.

Lösung 7.9.6 Ionenstrom

Ursache des Ionenstroms durch die Salzbrücke ist die Entladung von Ionen. Im Anodenraum werden Iodid-Anionen durch Abgabe eines Elektrons oxidiert. Das Anion wandelt sich dabei in ein neutrales Iodmolekül um. Das korrespondierende Kation K^+ bleibt aber erhalten. Es werden daher Anionen aus dem Kathodenraum übertragen. Zu Beginn der Elektrolyse kommen hierfür nur I^- -Ionen in Frage. Im weiteren Verlauf der Elektrolyse werden jedoch auch OH^- -Ionen übertragen.

Über den äußeren Leiter werden Ladungen übertragen. Pro übertragenem Elektron wird exakt ein einwertiges Ion durch die Salzbrücke übertragen. Der Ionenstrom $\dot{n}$ wird in der Einheit mol/s angegeben:

$$\dot{n} = \frac{\dot{Q}}{zF} = \frac{I}{zF} = \frac{0,5 \text{ C/s}}{96.485 \text{ C/mol}} = 5,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s} \quad (7.150)$$

Es handelt sich um eine sehr kleine Stoffmenge.

Lösung 7.9.7 Stoffmengenäquivalente

Aus $M = m/n$ sowie

$$Q = znF \quad (7.151)$$

folgt

$$m = \frac{MQ}{zF} \quad (7.152)$$

Für die einzelnen Fälle folgt:

Ag: $M(\text{Ag}) = 107,868 \text{ g/mol}$; $z = 1$;

$$m(\text{Ag}) = \frac{107,868 \cdot 1}{1 \cdot 96.485} = 1,1118 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Cu: $M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g/mol}$; $z = 2$;

$$m(\text{Cu}) = \frac{63,546 \cdot 1}{2 \cdot 96.485} = 0,3293 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Cu: $M(\text{I}) = 126,904 \text{ g/mol}$; $z = 1$;

$$m(\text{I}) = \frac{126,904 \cdot 1}{2 \cdot 96.485} = 1,315 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Die einem Coulomb äquivalente Menge abgeschiedenen Silbers diente in der Vergangenheit lange als Definitionsgröße für die Ladungseinheit 1 Coulomb.

Lösung 7.9.8 Konzentrationsbestimmung

Die Auswertung erfolgt unter Verwendung von Gl. 7.70. Die Konzentration beträgt

$$c = \frac{E}{\varepsilon \cdot d} = \frac{E}{a_1} = \frac{1,216}{1,24385} = 0,977 \text{ mol/L} \quad (7.153)$$

Zwischen der vermuteten Konzentration c_1 und der gemessenen Konzentration c besteht eine relative Abweichung von

$$\frac{c - c_1}{c_1} = \frac{1 - 0,977}{0,977} = 0,0235 \quad (7.154)$$

Die Konzentration weicht etwa 2 % vom vermuteten Wert ab.

Lösung 7.9.9 Extinktion

Die Extinktion folgt aus dem Lambert-Beerschen Gesetz unter Kenntnis des dekadischen Extinktionskoeffizienten. Dieser beträgt gemäß der Kalibrierung (Gl. 7.71)

$$\varepsilon = 1,24385 \text{ L/(mol cm)}$$

Die dekadische Extinktion beträgt damit

$$E := \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon c L = 1,24385 \cdot 0,001 \cdot 1 = 1,24385 \cdot 10^{-3} \quad (7.155)$$

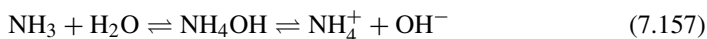
Die Transmission beträgt

$$T := \frac{I}{I_0} = 10^{-E} = 10^{-\varepsilon c L} = 10^{-1,24385 \cdot 0,001 \cdot 1} = 0,997 \quad (7.156)$$

Es handelt sich um bereits um eine extrem hohe Transmission, d. h. es kommt innerhalb der 1 cm-Küvette kaum zu einer Abschwächung des Photometer-Messstrahls. Dies erfordert sehr präzise messende Photometer. Bei dieser hohen Verdünnung ist evtl. die Verwendung längerer Küvetten ratsam.

Lösung 7.9.10 Komplexierung

Im Falle der Untersuchung von Cu^{2+} -Lösungen besteht die Möglichkeit, durch Zugabe von Ammoniumverbindungen die Empfindlichkeit zu erhöhen. Im einfachsten Fall kann dies eine Lösung von Ammoniak in Wasser sein, es ist aber genauso denkbar z. B. Ammoniumchlorid zuzusetzen. Ammoniak geht mit Wasser eine Gleichgewichtsreaktion ein



In Lösungen, in denen Ammonium-Ionen vorliegen, liegen immer auch Ammoniakmoleküle vor. Diese bilden mit Cu^{2+} Ionen und Wasser eine Komplexverbindung, den sog. Kupfer-tetramino-diaquo-Komplex. Dieser ist durch eine besonders intensive Farbigkeit in einem charakteristischen türkisnen Farbton gekennzeichnet, die sich photometrisch gut auswerten lässt.

Bei der Anwendung dieser die Empfindlichkeit steigernden Methode ist zu beachten, dass die Zugabe von Ammonium bzw. Ammoniak in Form wässriger Lösungen eine Verdünnung darstellt. Das Komplexierungsreagenz ist in ausreichender Menge zur Verfügung zu stellen, damit es zu einer vollständigen Komplexierung kommt. Andernfalls weist das Photometer eine Querempfindlichkeit zum erreichten Komplexierungsgrad auf. Es sind alle Proben, also die zur Kalibrierung des Photometers als auch die zur Untersuchung mit dem Komplexierungsreagenz zu versetzen.

Lösung 7.9.11 Konzentrationsdekade

Der dekadische Logarithmus des Quotienten $c_2/c_1 = 10$ besitzt den Wert 1. Die Nernstsche Gleichung liefert im Fall zweiwertiger Ionen den Wert

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{zF} \ln(10) \cdot \log(10) = \frac{RT}{zF} \ln(10) \cdot 1 \\ &= \frac{8,3145 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485} \cdot 2,3026 \cdot 1 \\ &= 0,02958 \text{ V} = 29,58 \text{ mV} \end{aligned} \quad (7.158)$$

Im Fall einwertiger Ionen nimmt die Zellspannung den doppelten Wert (59,16 mV) an.

Lösung 7.9.12 Idealer Rührkessel

Die Konzentration im Ablauf des Rührkessels zum Zeitpunkt $t = 20$ min beträgt

$$c_2(20) = c_0 \exp - \frac{100}{2000} \cdot 20 = 0,3678 \text{ M} \quad (7.159)$$

Die zugehörige Klemmspannung beträgt

$$E(20) = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{1 \text{ M}}{0,3678 \text{ M}} \right) = 12,89 \text{ mV} \quad (7.160)$$

nach 40 bzw. 60 min werden erhalten $c_2(40) = 0,1353 \text{ M}$; $E(40) = 25,78 \text{ mV}$ $c_2(60) = 0,04979 \text{ M}$; $E(60) = 38,67 \text{ mV}$.

Das Verhältnis $V/\dot{V}$ wird als Zeitkonstante bezeichnet. Nach Ablauf der Zeitspanne im Umfang einer Zeitkonstanten ist die Klemmenspannung von 0 mV auf 12,89 mV angestiegen. Nach Ablauf jeder weiteren Zeitspanne dieser Größe steigt die Klemmspannung um den gleichen Wert.

Aus dem zeitlich linearen Anstieg der Klemmenspannung kann die Richtigkeit des exponentiellen Abklingens der Ablaufkonzentration bestätigt werden.

Lösung 7.9.13 Zellspannung

Die Definition des Löslichkeitsproduktes lautet

$$k_L = c(\text{Ag}^+) c(\text{Cl}^-) = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad (7.161)$$

Durch Zugabe des Silbersalzes wird die Konzentration so weit erhöht, dass das Löslichkeitsprodukt erreicht wird, ohne dass es durch Fällung von Silberchlorid zu einer nennenswerten Senkung der Chloridkonzentration kommt. In diesem Fall beträgt die Silberionenkonzentration in der rechten Halbzelle

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{k_L}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1,7}{1} = 1,7 \text{ mol/L} \quad (7.162)$$

Mit dieser Angabe kann die Spannung der Zelle mittels der Nernstschen Gleichung berechnet werden:

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c(\text{Ag}^+)_{\text{links}}}{c(\text{Ag}^+)_{\text{rechts}}} \right) \\ &= \frac{8,3145 \cdot 298,15}{1 \cdot 96.485} \cdot \ln \left(\frac{0,01}{1,7 \cdot 10^{-10}} \right) \\ &= 0,460 \text{ V} \end{aligned} \quad (7.163)$$

Es tritt also eine erhebliche Zellspannung auf. Untersuchungen dieser Art können herangezogen werden, Löslichkeitsprodukte schwer löslicher Substanzen zu ermitteln.

Lösung 7.9.14 Löslichkeitsprodukt

Die Nernstsche Gleichung liefert den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen in den Halbzellen und der gemessenen Spannung. Die Halbzellen seien der Einfachheit halber mit „links“ und „rechts“ bezeichnet:

$$E = \frac{R \cdot T}{zF} \ln \left(\frac{c_{\text{links}}}{c_{\text{rechts}}} \right) \quad (7.164)$$

Auflösung nach der Konzentration liefert

$$c_{\text{links}} = c_{\text{rechts}} \cdot \exp \left(-\frac{EF}{R \cdot T} \right) \quad (7.165)$$

Die Konzentration beträgt damit

$$c_{\text{links}} = 0,01 \cdot \exp \left(-\frac{0,195 \cdot 96.485}{8,3145 \cdot 298} \right) = 5,036 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \quad (7.166)$$

Das diese Konzentration für den Äquivalenzpunkt ermittelt wurde gilt

$$k_L = (c_{\text{Ag}^+})^2 = 2,53 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad (7.167)$$

Der auf diese Art ermittelte Wert für das Löslichkeitsprodukt weicht um einen Faktor 7 von dem in der Literatur mitgeteilten Wert für das Löslichkeitsprodukt ab. Durch Erhöhung des apparativen Aufwandes kann die Genauigkeit derartiger Messungen sicher verbessert werden.

Lösung 7.9.15 Ermittlung des Wendepunkts

Angegeben sind 8 Wertepaare (V,E). Damit lassen sich 7 Werte der Ableitung bilden. Für das erste Wertepaar wird erhalten

$$\frac{dE}{dV} = \frac{90 - 79,2}{4,7 - 4,6} = 109 \text{ mV/mL} \quad (7.168)$$

Die 7 verschiedenen Werte des numerischen Differenzenquotienten lauten 108 mV/mL, 104 mV/mL, 259 mV/mL, 692 mV/mL, 283 mV/mL, 170 mV/mL, 92 mV/mL. Der vierte der ermittelten Werte stellt ein relatives Maximum dar und zeigt die Lage des Wendepunktes an.

Die Schwierigkeit besteht darin, diesen Differenzenquotienten einem bestimmten Volumen zuzuordnen. In Frage kommt die linke oder die rechte Intervallgrenze oder die Intervallmitte. Je nach Wahl fällt der Äquivalenzpunkt auf den Wert 4,9 mL, 4,95 mL oder 5,0 mL.

Im Fall einer automatisierten Auswertung mittels numerischer Differentiation ist es erforderlich, die Messung des titrierten Volumens hinreichend fein aufzulösen. Zur Anwendung des Verfahrens sind im Handel Geräte verfügbar, die eine automatische Erkennung des Wendepunktes ausführen.

Lösung 7.9.16 Sauerstoffzehrung

Stoffmengenstrom $\dot{n}$ und elektrischer Strom I stehen im Zusammenhang

$$\dot{n} = \frac{I}{zF} \quad (7.169)$$

Im vorliegenden Fall werden je Sauerstoffmolekül 4 Elektronen ($z = 4$) übertragen. Übergang auf den Massenstrom bei einem Strom von 2 μA liefert:

$$\dot{m} = \frac{MI}{zF} = \frac{32 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-6}}{4 \cdot 96.485} = 1,66 \cdot 10^{-13} \text{ kg/s} \quad (7.170)$$

Die zwischen den Konzentrationen c_1 und c_2 abscheidbare Masse beträgt

$$\Delta m = (c_1 - c_2) \cdot V = (9,00 \cdot 10^{-6} - 8,99 \cdot 10^{-6}) \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ kg} \quad (7.171)$$

Die Zeitdauer Δt beträgt damit

$$\Delta t = \frac{\Delta m}{\dot{m}} = \frac{5 \cdot 10^{-11}}{1,66 \cdot 10^{-13}} = 300 \text{ s} \quad (7.172)$$

Während dieser Messzeit von etwa 5 min bewirkt die Zehrung der Elektrodenreaktion eine Änderung der Messgröße um ca. 1/1000. Die Beeinflussung der Messgröße durch das Messverfahren ist als klein, aber doch als bemerkbar zu bezeichnen. Bei Präzisionsmessungen kann dieser Einfluss vermindert werden z. B. durch Vergrößerung des Systemvolumens oder durch Verwendung des Sensors als Durchflusssensor. Herstellerseitig wäre auch denkbar,

die Elektroden in intermittierender Betriebsweise zu betreiben, bei der der Sensor z. B. für 10 ms aktiv ist und für 990 ms abgeschaltet wird. In der Mehrzahl der Anwendungen ist der auftretende Fehler tolerierbar.

Lösung 7.9.17 Photosynthese

Die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser hängt vom Partialdruck des Sauerstoffs in der Gasphase und von der Temperatur ab. Der Stoffmengenanteil in der flüssigen Phase folgt dabei dem Henryschen Gesetz. Die Massenkonzentration des Sauerstoffs folgt dem Zusammenhang

$$\frac{m_{O_2}}{V} = \frac{n_{H_2O}}{V} \frac{M_{O_2}}{K_H} \cdot p_{O_2} \quad (7.173)$$

Tab. 11.12 weist die Konzentration gelösten Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur aus. Für die Temperatur 20 °C wird ein Wert von 9,07 mg/L erhalten. Dies entspricht dem Wert zum Ende der Messung. Zu Beginn der Messung liegt der halbe Wert vor. Die während der Messung durch Photosynthese produzierte Sauerstoffmasse beträgt

$$m_{O_2} = (c_2 - c_1) \cdot V = (9,07 \cdot 10^{-3} - 4,535 \cdot 10^{-3}) \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ g} \quad (7.174)$$

Die erzeugte Stoffmenge beträgt

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,1 \cdot 10^{-4}}{32} = 3,46 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \quad (7.175)$$

Diese Stoffmenge entspricht dem Zuwachs, der der Abb. 7.23 verzeichnet ist. Der Clark-sensor in Kombination mit einem Mikroreaktor erlaubt offenbar die Messung sehr geringer Sauerstoffmengen.

Lösung 7.9.18 Gemischzusammensetzung

Umstellung der Kalibrierfunktion liefert

$$\log_{10}(r) = \frac{a_0}{a_1} - \frac{1}{a_1} \log_{10}(R_S) = \frac{4,55352}{0,55366} - \frac{1}{0,55366} \log_{10}(R_S) \quad (7.176)$$

Einsetzen des Wertes $R_S = 6966 \text{ Ohm}$ liefert

$$\log_{10}(r) = 1,2832 \quad (7.177)$$

und damit die gesuchte Zusammensetzung $r = 10^{1,2832} = 19,2 \%$.

Lösung 7.9.19 Messfehler

Die Messunsicherheit kann ermittelt werden, in dem in Gl. 7.176 nacheinander die Werte $R_{S,\max} = 6966 + 500 \text{ Ohm}$ und $R_{S,\min} = 6966 - 500 \text{ Ohm}$ eingesetzt werden. Dies liefert die Werte für die Zusammensetzungen

$$r_{\max} = 10^{8,2244 - 1,8062 \cdot \log_{10} 7466} = 16,93\% \quad (7.178)$$

und

$$r_{\min} = 10^{8,2244 - 1,8062 \cdot \log_{10} 6466} = 21,99\% \quad (7.179)$$

Ermittelt wird ein Intervall zwischen ca. 17 % und 22 %. Es liegt damit eine erhebliche Messunsicherheit vor.

Literatur

Literatur zu 7.1

- [Atk96] Atkins, P.W.; Physikalische Chemie. 2. Auflage, 1996. VCH Verlagsgesellschaft.
- [Bin96] Binnewies, M.; Chemische Gleichgewichte -Grundlagen, Berechnungen, Tabellen. 1996. VCH Verlag Weinheim.
- [Brd82] Brdička, R.; Grundlagen der physikalischen Chemie. 15. Auflage, 1982. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- [Foe71] Försterling, H.-D.; Kuhn, H.; Physikalische Chemie in Experimenten – Ein Praktikum. 1971. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Moo86] Moore, W.J.; Hummel, D.O.; Physikalische Chemie. 4. Auflage, 1986. Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [Wit91] Wittenberger, W.; Fritz, W.; Physikalisch-chemisches Rechnen – mit einer Einführung in die höhere Mathematik. 2. Auflage, 1991. Springer Verlag.

Literatur zu 7.2

- [Fit89] Fitzer, E.; Fritz, W.; Technische Chemie. Einführung in die Chemische Reaktionstechnik. 3. Auflage, 1989. Springer Verlag.
- [Hop94] Hopp, V.; Heinz, H.; Das chemisch-technische Praktikum für Berufsbildung und Studium. 1994. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [Lan90] Lang, G.; Reaktionskinetik. 1990. Verlag Moritz Diesterweg, Frankfurt; Verlag Sauerländer AG, Aarau.

Literatur zu 7.3

- [Buk72] Bukatsch, F.; Glöckner, W.; (Hrsg.) Experimentelle Schulchemie. Band 4/1 Physikalische Chemie I (Bader, E.; Braun, M.; Götel, W.) 1972. Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln.
- [Kor72] Kortüm, G.; Lehrbuch der Elektrochemie. 5. Auflage, 1972. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Nae83] Näser, K.-H.; Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure. 16. Auflage, 1983. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [Rie88] Riedel, E.; Anorganische Chemie. 1988. Walter de Gruyter. Berlin, New York.
- [Wes88] Westermann, K.; Näser, K.-H.; Brandes, G.; Anorganische Chemie. 14. Auflage, 1988. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [Wol80] Wolf, L.; Hahn, J.; Elektrochemie. 4. Auflage, 1980. Aulis Verlag Deubner & CoKG, Köln.

Literatur zu 7.4

- [Mes02] Meschede, D.; Gerthsen Physik. 21. Auflage, 2002. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Nau86] Naumer, H. (Hrsg.); Heller, W.; Untersuchungsmethoden in der der Chemie – Einführung in die moderne Analytik. 1986. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

Literatur zu 7.5

- [Buk72] Bukatsch, F.; Glöckner, W.; (Hrsg.) Experimentelle Schulchemie. Band 4/1 Physikalische Chemie I (Bader, E.; Braun, M.; Götel, W.) 1972. Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln.
- [Ing94] Ingham, J.; Dunn, I.J.; Heinze, E.; Přenosil, J.E.; Chemical Engineering Dynamics. 1994. VCH Verlag.
- [Rie88] Riedel, E.; Anorganische Chemie. 1988. Walter de Gruyter. Berlin, New York.

Literatur zu 7.6

- [Ham15] Hamann, C.H.; Vielstich, W.; Elektrochemie. 4. Auflage, 2015. Wiley-VCH, Weinheim.
- [HCP94] Lide, D. R. et al. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75. Hrsg., 1994. CRC Press Inc.
- [Reg87] Regen, O.; Altmann, R.; Schneider, J.; Chemisch technische Stoffwerte – eine Datensammlung. 2. Auflage, 1987. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main.

Literatur zu 7.7

- [Bae12] Baehr, H.-D.; Kabelac, S.; Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen. 15. Auflage, 2012. Springer Vieweg.
- [Cla53] Clark, L.E., Wolf, R.; Granger, D.; Taylor, Z.; Continuous Recording of Blood Oxygen Tensions by Polarography. J. of Appl. Physiology. Vol. 10, No. 6 (1953) S. 189–193.
- [HCP15] Haynes, W.M., Lide, D.R.; Bruno, T.J.; CRC Handbook of Chemistry and Physics. 96. Hrsg., 2015. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [Ran02] Rank Brothers Ltd. The Rank Brothers Oxygen Electrode- Operating Manual. 2002. <http://www.rankbrothers.co.uk>
- [Reg87] Regen, O.; Altmann, R.; Schneider, J.; Chemisch technische Stoffwerte – eine Datensammlung. 2. Auflage, 1987. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main.
- [Vol11] Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E.; Organische Chemie. 5. Auflage 2011. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Literatur zu 7.8

- [Gme92] Gmehling, J.; Kolbe, B.; Thermodynamik. 2. Auflage, 1992. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [Goe95] Göpel, W.; Schierbaum, K. D.; SnO₂-Sensors: current status and future prospects. Sensors and Actuators B, Vol. 26–27 (1995) S. 1–12.
- [Hir99] Hirschberg, H. G.; Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau. 1999. Springer Verlag.
- [Iho94] Ihokura, K.; Watson, F.; The Stannic Oxide Gas Sensor. Principles and Applications. 1994. CRC Press Inc., Boca Raton.
- [Koe08] Köck, A.; Tischner, A.; Maier, Th.; et al. Metalloxid-Nanostrukturen für die Gassensorik. Lifis Online [20.02.08] ISSN 1864-6972 www.leibniz-institut.de
- [Lem07] Lemmon, E.W.; Huber, M.L.; McLinden, M.O.; NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamics and Transport Properties- REFPROP, Version 8.0, National Institute of Standards and Technology. 2007. Gaithersburg, USA.
- [Win91] Winsel, A. (Hrsg.); Elektrochemie in Energie- und Umwelttechnik. Dechema Monographien, Band 124. 1991. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim.

Inhaltsverzeichnis

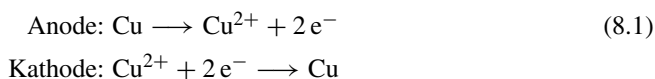
8.1	Elektrorefination	340
8.1.1	Theorie der Elektrorefination	340
8.1.2	Versuchsaufbau Elektrorefination	344
8.1.3	Versuchsauswertung Elektrorefination	345
8.2	Platinenätzung	347
8.2.1	Theorie der Platinenätzung	347
8.2.2	Versuch Platinenätzung	352
8.3	Schmelzflusselektrolyse	355
8.3.1	Theorie Schmelzflusselektrolyse	355
8.3.2	Versuch Schmelzflusselektrolyse	356
8.4	Wasser-Elektrolyse	358
8.4.1	Theorie der Wasserelektrolyse	358
8.4.2	Versuchsanleitung Wasser-Elektrolyse	362
8.4.3	Versuchsauswertung Wasser-Elektrolyse	364
8.5	Galvanisierung	366
8.5.1	Theorie der Galvanisierung	366
8.5.2	Versuchsanleitung Nickel-Galvanik	370
8.6	Chlor-Alkali-Elektrolyse	374
8.6.1	Theorie der Chlor-Alkali-Elektrolyse	374
8.6.2	Versuchsanleitung Chloralkali-Elektrolyse	378
8.7	Übungsaufgaben	382
	Literatur	393

8.1 Elektroraffination

8.1.1 Theorie der Elektroraffination

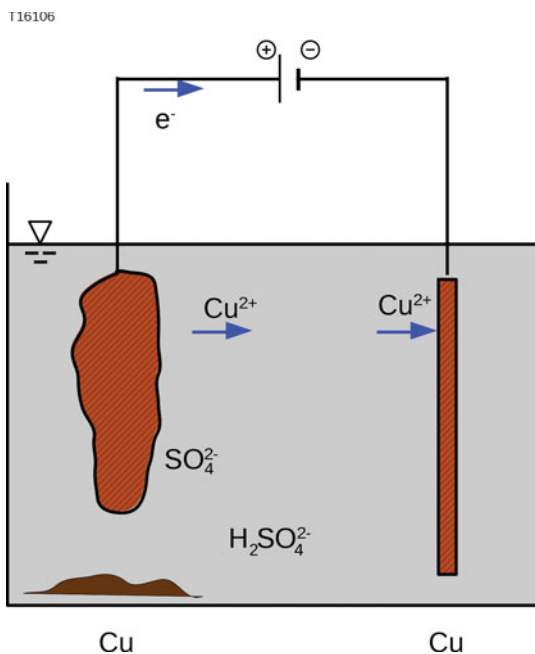
Die Elektroraffination stellt ein Verfahren zur Reinigung metallurgisch gewonnenen Rohkupfers dar. Dieses Rohkupfer enthält einige Prozent Verunreinigungen. Dazu zählen sowohl unedle Metalle wie Zink, Eisen oder Nickel, aber auch edle Metalle wie Silber, Gold oder Platin.

Die Raffination erfolgt durch Einhängen des Rohkupfers in ein Elektrolysebad gemäß Abb. 8.1 als Anode. Ferner wird ein Blech aus Reinkupfer als Kathode verwendet. Als Elektrolyt wird eine schwefelsaure Lösung von Kupfersulfat verwendet. Folgende Reaktionen treten dabei auf:



Da die Kathodenreaktion exakt der Umkehrung der Anodenreaktion entspricht, ist theoretisch eine Zersetzungsspannung von null erforderlich. Allerdings ist unter diesen Umständen die Reaktion auch unendlich langsam. Technisch wird eine Spannung im Bereich zwischen 0,2 und 0,4 V angelegt. An der Anode gehen Cu^{2+} -Ionen in Lösung. Die hierfür benötigte Ionisierungsarbeit wird an der Kathode wieder frei. Der Strom wird derart eingestellt, dass

Abb. 8.1 Elektroraffination von Kupfer. Eine Rohkupferanode wird in eine Reinkupferanode und Anodenschlamm umgearbeitet



Stromdichten in der Größenordnung von 100 A/m^2 bis 400 A/m^2 auftreten. Die geringe Spannung wird benötigt, um eine endliche Geschwindigkeit der Kationen im Elektrolyten zu erreichen und aufrecht zu erhalten. Es werden sehr geringe Abstände zwischen Anode und Kathode im Bereich weniger mm angestrebt. Die Raffination kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden, technisch werden Temperaturen von etwa 70°C eingestellt.

Durch den Strom wird ein Ionenstrom $\dot{n}$ erzeugt in der Größe

$$\dot{n} = \frac{I}{zF} [\text{mol/s}] \quad (8.2)$$

darin bedeutet F die Faraday-Konstante ($F = 96.485 \text{ C/mol}$), die Wertigkeit für Kupfer beträgt $z = 2$. Der Massenstrom beträgt

$$\dot{m} = M \cdot \dot{n} = \frac{MI}{2F} \quad (8.3)$$

Die enthaltene Molmasse kann der Liste der Elemente (vgl. Tab. 11.11, S. 528) entnommen werden: $M = 63,546 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$. In einer Zeitspanne Δt wird eine Masse Δm abgeschieden.

$$\Delta m = \dot{m} \cdot \Delta t = \frac{MI\Delta t}{2F} \quad (8.4)$$

Dies führt zu einem Volumenzuwachs der Kathode in Höhe von

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{\rho} = \frac{MI\Delta t}{\rho z F} \quad (8.5)$$

Die Dichte von metallischem Kupfer beträgt 8920 kg/m^3 . Im Fall kathodisch abgeschiedenen Kupfers kann die Dichte aber evtl. sehr viel geringer sein, da speziell im Falle sehr hoher Stromdichten Kupfer in Form eines porösen Belags entstehen kann. Bei bekannter Dichte kann der Volumenzuwachs in einen Zuwachs der Schichtdicke s umgerechnet werden:

$$\Delta s = \frac{\Delta V}{A} = \frac{MI\Delta t}{A\rho z F} \quad (8.6)$$

Die Geschwindigkeit, mit der die Grenzfläche wandert, beträgt

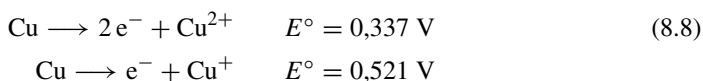
$$\frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{M}{\rho z F} \cdot j \quad (8.7)$$

Darin bedeutet j die Stromdichte $[\text{A/m}^2]$. Der Umsatz der Raffination ist also der Stromdichte proportional. Der Wert kann praktisch aber nicht beliebig gesteigert werden. Hohe Stromdichten bedeuten bei endlicher Leitfähigkeit des Elektrolyten hohe Potentialdifferenzen. Bei Überschreiten bestimmter Werte würde dies dazu führen, dass auch edlere Metalle an der Anode in Lösung gehen würden. Ohnedies gehen die unedlen Metalle (Ni, Fe usw.) an der Anode in Lösung und reichern sich im Elektrolyten in Form ihrer Kationen an. Im

technischen Prozess dauert ein Raffinationsprozess mehrere Tage bis Wochen und endet mit der vollständigen Auflösung der Anode.

Interessant ist der Verbleib der Nebenbestandteile des Kupfers. Die unedlen Komponenten reichern sich im Elektrolyten an. Insbesondere aber die Edelmetalle werden anodisch nicht aufgelöst und sinken in Folge der Schwerkraft als Mikropartikel zu Boden. Die Metalle können in Form des Anodenschlammes gewonnen werden und sind wegen ihres hohen Marktwertes ein willkommenes Nebenprodukt des Prozesses.

Im Prozess treten allerdings einige Nebenreaktionen auf (vgl. [Kor72, S. 511]). Ein gewisser Teil des Kupfers geht an der Anode in Form einwertiger Kupferionen Cu^+ in Lösung. Die Anodenreaktionen lauten:



Die angegebenen Potentiale (vgl. [Mor14, S. 355]) sind gegen eine Standardwasserstoffelektrode gemessene Normalpotentiale. Die Potentiale im konkreten Fall hängen über die Nernst-Gleichung von der Konzentration der Ionen ab.

$$E = 0,337 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}] \quad (8.9)$$

sowie

$$E = 0,521 + \frac{RT}{F} \ln [\text{Cu}^+] \quad (8.10)$$

Die Konzentrationen stellen sich so ein, dass die Potentiale beider Reaktionen gleich groß sind. Gleichsetzen und Umformen der Logarithmen liefert

$$K := \exp \left\{ \frac{2 \cdot 0,184 \cdot F}{RT} \right\} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} \quad (8.11)$$

K ist darin eine Zusammenfassung von Konstanten. Diese Größe kann zur Berechnung der Konzentrationen verwendet werden. Für eine Betriebstemperatur von 20°C wird für die Konstante K_{20} ein Wert in Höhe von

$$K_{20} = \exp \left\{ \frac{2 \cdot 0,184 \cdot 96.485}{8,3145 \cdot 293} \right\} = 2,14 \cdot 10^6 \quad (8.12)$$

erhalten, für eine Temperatur von 70°C beträgt die Konstante

$$K_{70} = 0,255 \cdot 10^6 \quad (8.13)$$

Bei einer fiktiven Konzentration an Cu^{2+} Ionen in Höhe von 1 mol/L folgt

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{K_{20}}} = 0,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (8.14)$$

Bei der Betriebstemperatur 70 °C steigt dieser Wert auf ca. 2 mmol/L. Dieses Rechenergebnis erlaubt verschiedene Aussagen:

- In wässriger Lösung sind Cu^+ -Ionen praktisch nicht beständig und treten nur in sehr geringen Konzentrationen auf. Ausnahme hiervon stellen Lösungen dar, in denen sich Kupferkomplexverbindungen bilden können.
- Mit steigender Temperatur nimmt die Konzentration des einwertigen Kupfers zu.
- Bei einer Cu^{2+} -Konzentration von 1 mol/L und einer Cu^+ -Konzentration von 2 mmol/L ist jedes 500ste Atom ein Cu^+ -Ion. Es folgt eine Disproportionierungsreaktion, bei der aus zwei Cu^+ -Ionen ein ungeladenes Cu-Atom und ein zweifach geladenes Ion entsteht. Das ungeladene Atom verbleibt im Anodenschlamm. Die Schlussfolgerung, dass der Kupferverlust damit 0,1 % beträgt ist nicht zulässig. Vielmehr hängt dieser von der Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierungsreaktion ab. Geht durch die Disproportionierungsreaktion ein Cu^+ -Ion verloren, führt dies zur Senkung der Konzentration und damit unmittelbar zu einer erneuten Freisetzung eines neuen Cu^+ -Ions.

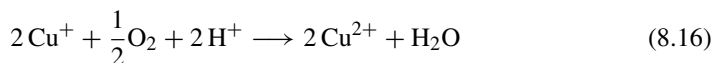
Während des Transportes von der Anode zur Kathode können Kupfer-I-Ionen disproportionieren, d. h. ihre Wertigkeit verzweigt sich auf Atomspezies mit unterschiedlichen Wertigkeiten, in diesem Fall gemäß (vgl. [Ack74, S. 189])



Das bei der Disproportionierung gebildete elementare Kupfer bildet Mikropartikel, die sich ebenfalls durch Sedimentation im Anodenschlamm ansammeln. Die Hälfte des in Form von Cu^+ -Ionen freigesetzten Kupfers geht damit in den Anodenschlamm über und stellt einen Ausbeuteverlust dar.

Betriebstechnisch bewirkt eine Anhebung der Betriebstemperatur eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, die bei gleichem Strom zu gewünscht geringeren Betriebsspannungen führt, andererseits steigen die Kupferverluste infolge der Cu^+ -Disproportionierung.

Eine weitere Nebenreaktion tritt in Form einer Reaktion der Kupfers-I-Ionen mit Schwefelsäure auf (vgl. [Kor72, S. 511]):



Die Zugabe von Schwefelsäure fängt einen Teil des einwertigen Kupfers ab und stellt ihn für die Abscheidung an der Kathode wieder zur Verfügung. Dabei wird allerdings Schwefelsäure verbraucht.

Die genannten Nebenreaktionen sind ein Grund dafür, dass Kupfer-Coulombmeter ungenauer zur Bestimmung eines elektrischen Stroms sind als z.B. Silbercoulombmeter. Je höher die Betriebstemperatur eines Coulombmeters ist, desto größer sind die Abweichungen gegenüber dem Faraday-Gesetz.

8.1.2 Versuchsaufbau Elektroraffination

Die Elektroden bestehen aus einem plattenförmigen Stück Rohkupfer und einem ebenen Blech aus Reinkupfer. Sollte kein metallurgisch gewonnenes Rohkupfer zur Verfügung stehen, kann auch einfaches Recyclingmaterial verwendet werden, z. B. in Form von Blechstücken für Dacheindeckungen oder Wasserrohre. Beide Elektroden werden mit Bohrungen versehen, die eine Aufhängung erlauben. Die Oberfläche der Elektroden wird zunächst mit destilliertem Wasser, dann mit Aceton zur Entfettung gewaschen, kurz mit einer 0,01 M Salzsäure zur Entfernung von Hydroxiden und Oxiden abgespült, wieder mit destilliertem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und anschließend gewogen.

Die so vorbereiteten Elektroden werden in ein Becherglas gehängt. Der Abstand betrage etwa 20 mm. Die Fläche der Elektroden ist durch grobe Messung abzuschätzen. Die Fläche wird benötigt, um den Strom festzulegen.

Im nächsten Arbeitsschritt wird der Elektrolyt hergestellt. Im vorliegenden Versuch besteht dieser aus einer sog. Oettelschen Lösung (vgl. [Oet97]). Diese besteht aus 150 g blauem Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 50 g Schwefelsäure H_2SO_4 , 50 g Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und 915 g Wasser. Bei der Oettelschen Lösung handelt es sich um ein historisches Rezept für die Herstellung eines Elektrolyten, der in Kupfercoulombmetern eingesetzt wurde. Die Wirksamkeit wurde von Oettel optimiert und von Datta (vgl. [Dat16]) überprüft. Der Schwefelsäure kommt die Aufgabe zu, die Leitfähigkeit zu erhöhen und evtl. gebildete Kupfer-I-Ionen zu oxidieren. Die Bedeutung des Alkohols ist in der Literatur nicht mitgeteilt. Der Zusatz bewirkt vermutlich, dass das kathodisch abgeschiedene Kupfer eine höhere mechanische Festigkeit besitzt. Im vorliegenden Fall ist es auch denkbar, die Konzentrationen der Komponenten auf 1/10 des originalen Wertes einzustellen.

Technisch wird die Raffination bei einer Temperatur von 70 °C ausgeführt. Im Labor erweist sich dies wegen der auftretenden Verdunstungsverluste des Alkohols und des Wassers als problematisch. Der Elektrolyt ist in die Elektrolysezelle einzufüllen.

Die Elektroden werden mit einer Gleichstromquelle verbunden. Die Stromdichte j ist auf den Wert 100 A/m² einzustellen. Ferner ist die Spannung der Elektrolysezelle zu messen. Je nach Elektrodenabstand stellen sich Werte in der Größenordnung 0,1 bis 0,2 V ein. Die Rohkupferelektrode ist als Anode zu schalten, das Reinkupferblech als Kathode.

Die Dauer der Elektrolyse hängt davon ab, wie viel Substanz gewonnen werden soll. Es ist empfehlenswert, hierzu einige Berechnungen anzustellen.

Zur Beendigung der Elektrolyse sind die Elektroden vorsichtig aus dem Bad zu heben. Dabei sollte die Spannung eingeschaltet bleiben. Die Kathode ist an der Luft zu trocknen. Herabgefallene Kupferteilchen sind bei der anschließenden Wägung soweit möglich mit zu berücksichtigen.

Der Anodenschlamm kann durch Filtration gewonnen werden. Hierzu kann es sinnvoll sein, den Elektrolyten durch Zugabe von Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat

oder Natriumcarbonat näherungsweise zu neutralisieren. Im Filtrat sollten sich die unedlen Metallionen wie z. B. Fe, Ni, Co usw. finden lassen, im Feststoff Metalle wie Cu, Ag, Au, Pt usw.

8.1.3 Versuchsauswertung Elektroraffination

Die Elektroraffination wurde mit einer Rohkupferelektrode und einem Kupferfeinblech durchgeführt. Beide Elektroden erhielten eine Bohrung. Durch diese Bohrungen wurde ein Glasstab geführt, mit dem die Elektroden gehalten wurden. Oettelsche Lösung wurde in ein Becherglas gefüllt und die Elektroden eingehängt. Das Becherglas wurde mit einem Rührwerk ausgestattet.

Die Elektroraffination wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Elektrodenfläche A	$2,964 \cdot 10^{-3}$	m^2
Strom I	0,30	A
Stromdichte j	100	A/m^2
Spannung	0,2 ... 0,4	V
Elektrolysedauer	646	h
Massenabnahme Rohkupfer	235,72	g
Massenzunahme Reinkupfer	230,97	kg
Ausbeute	97,98	%
Kupferverlust	4,75	g
Analyse des Anodenschlamm (RFA):		
	Kupfer	97,5 %
	Blei	1,0 %
	Zinn	1,0 %
	Silber	0,5 %

Der Kupferverlust führte zur Bildung von Anodenschlamm. Dieser wurde einer Analyse mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) unterzogen. Das Ergebnis der Analyse überrascht etwas. Die Elemente Blei und Zinn waren nicht zu erwarten, da diese etwas unedler als Kupfer sind und demzufolge eher im Elektrolyten in gelöster Form hätten erscheinen müssen. Denkbar ist aber, dass die Löslichkeitsgrenze der entsprechenden Salze im Elektrolyten überschritten wurde und es deshalb zur Bildung eines Feststoffs kam, der sich im Anodenschlamm anreichert. Die Elemente Gold und Platin wurden entgegen häufiger Literaturangaben bei einer Nachweisgrenze von 0,1 % nicht im Anodenschlamm gefunden. Dies lässt die Vermutung zu, dass es sich bei dem verwendeten Rohkupfer nicht um Kupfer aus der Erzverarbeitung, sondern aus der Kupferschrottverarbeitung handelt und das Material bereits in einem vorhergehenden Schritt raffiniert wurde. Die theoretische Ausbeute an Kupfer beträgt

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \Delta t}{2 \cdot F} = \frac{63,546 \cdot 0,3 \cdot 646 \cdot 260}{2 \cdot 96.485,34} = 230 \text{ g} \quad (8.17)$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit der gefundenen Reinkupfermasse überein. Bei der Bewertung ist zu beachten, dass die Strommessung nur mit 2 Dezimalen Genauigkeit erfolgt. Abb. 8.2 und 8.3 zeigen die beiden Elektroden im Zustand vor und nach der Raffination. Auffallend ist die Grobkristallinität der Reinkupferelektrode. Diese basiert auf der für die Elektroraffination geringen Stromdichte von nur 100 A/m^2 , der langen Elektrolysedauer und auch fehlenden Störungen des Prozesses. Ein langsames Kristallwachstum bewirkt allgemein große Kristalle mit hoher Reinheit.

Abb. 8.2 Kupferelektroden
vor der Raffination

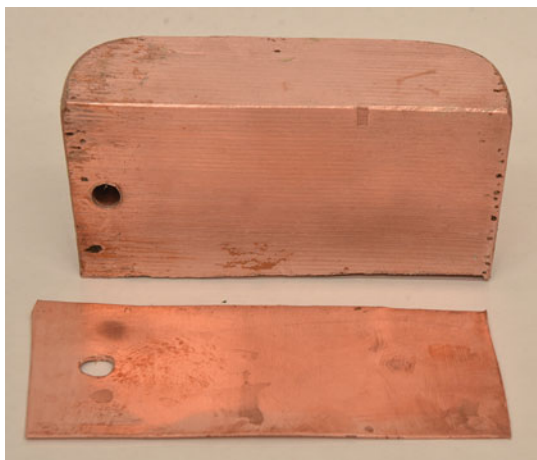


Abb. 8.3 Kupferelektroden
nach der Raffination



Interessant ist auch der ermittelte Kupferverlust. Dieser betrug 4,75 g bei einer Zehrung des Rohlings in Höhe von 235,72 g. Das entspricht einem Anteil von 2 %. Dieser Wert wird auch in technischen Anlagen erreicht. Das metallisch abgeschiedene Kupfer kann erneut einem metallurgischen Prozess zugeführt werden.

8.2 Platinenätzung

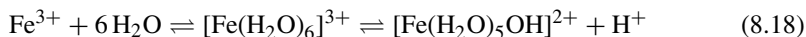
8.2.1 Theorie der Platinenätzung

Elektronische Geräte jeglicher Art besitzen etwa seit den 1960er Jahren sog. Platinen, auf denen Bauelemente platziert sind. Es handelt sich dabei im einfachsten Fall um dünne Kunststoffplatten (z. B. 1,5 mm Dicke, Epoxidharz) mit einer einseitigen Beschichtung aus Kupfer. Die Schichtdicken betragen z. B. 35 μm oder auch 70 μm . Die elektrischen Verbindungen der Bauteile werden hergestellt, in dem Teilflächen der Beschichtung durch chemisches Ätzen entfernt werden. Verbleibende Streifen des Kupfers stellen die Leiterbahnen dar. Diese werden während des eigentlichen Ätzens durch zuvor aufgebraachte Schutzschichten vor einem chemischen Angriff geschützt. Der elektrische Kontakt zwischen den Bauelementen wird über Lötverbindungen zwischen Bauteil und Leiterbahn hergestellt.

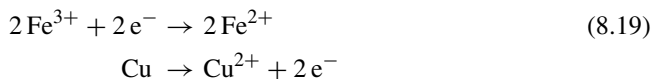
Der Ätzzvorgang ist strukturell ein elektrochemischer Vorgang, der zum einen durch chemische Reaktionen, zum anderen aber durch die Diffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt gekennzeichnet wird.

Die technisch verwendeten Ätzlösungen bestehen aus wässrigen Lösungen von Salzen, die mit metallischem Kupfer des Platinenmaterials Redoxreaktionen ausführt, mit dem Ziel, metallisches Kupfer in Lösung zu bringen. Ein verbreitetes Ätzmittel ist eine 40 %ige Lösung von Eisen-III-Chlorid in Wasser. Die Dichte beträgt etwa 1,41 kg/L, die Konzentration des Wirkstoffs etwa 3,5 mol/L.

Eisen-III-Chlorid dissoziiert bei der Lösung in Wasser nicht einfach nur in Chlorid und Fe^{3+} Ionen. Stattdessen bildet sich eine sog. Kationensäure aus. Die dreifach geladenen Eisenionen umgeben sich mit mit einer festen Hydrathülle. Die Hydrate sind sehr stark an das Zentralion gebunden. Die elektronenanziehende Wirkung verursacht die Dissoziation eines gebundenen Wassermoleküls.



Eisen-III-Chloridlösungen sind daher stark sauer ($\text{pH} \approx 1$). Kupfer geht aber nicht wegen der Anwesenheit von H^+ Ionen in Lösung, sondern wegen der Redoxreaktion mit dem Eisen:



Es darf vermutet werden, dass die Oxidation des Kupfers von der Oxidationsstufe 0 zur Oxidationsstufe +2 über den Zwischenschritt der Stufe +1 erfolgt. Auch wässrige Lösungen von CuCl_2 vermögen als Ätzmittel zu arbeiten, werden aber wegen der geringen Löslichkeit und fehlenden Stabilität des entstehenden CuCl nicht eingesetzt.

Die Vorgänge an der Kupferoberfläche bestehen aus mehreren Teilschritten im Sinne einer Modellvorstellung:

- Diffusiver Transport von Fe^{3+} -Ionen hin zur Oberfläche. Die Intensität des Transportvorgangs kann durch die Stoffstromdichte j [$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$] ausgedrückt werden. Diese hängt vom Konzentrationsgradienten ab. Hohe Konzentrationen an Fe^{3+} -Ionen intensivieren den Transport, niedrige Konzentrationen verlangsamen ihn.
- Adsorption. Eisen-III-Ionen lagern sich an der Kupferoberfläche an.
- Umladung. Das adsorbierte Eisenion ändert seinen Ladungszustand durch Aufnahme eines Elektrons. Dieses stammt von einem Kupferatom. Wenn dieser Elektronenübergang sehr schnell ist, dann ist die Belegung der Oberfläche mit Fe^{3+} -Ionen gering und damit auch die Eisen-III-Ionenkonzentration in der Lösung an der Phasengrenze. Es befindet sich nach dem Elektronenübergang ein Fe^{2+} -Ion an der jeweiligen Position.
- Desorption. Sowohl Fe^{2+} - als auch Cu^{2+} -Ionen reichern sich durch die Redoxreaktion auf der Oberfläche an. Die Belegung der Oberfläche mit diesen Ionen steht im Gleichgewicht mit der Konzentration dieser Ionen in der Ätzflüssigkeit. Da diese zumindest bei frischen Lösungen sehr niedrig sind, kommt es zu einer Desorption dieser Ionen.
- Dehydratisierung. Durch die reaktive Entfernung einzelner Eisen-III-Ionen wird das Hydratisierungsgleichgewicht gestört. Freigesetzte Fe^{2+} -Ionen bauen eigene Hydrathüllen auf. Diese Hydrathüllen besitzen geringere Bindungskräfte als diejenigen vom III-wertigen Eisen, da Eisen-II-Ionen geringer geladen sind. In der älteren Literatur wird dieser Vorgang (nicht ganz passend) mit dem „Abstreifen der Hydrathülle“ bezeichnet.
- Die Reaktionsprodukte werden diffusiv von der Oberfläche in die Ätzflüssigkeit hinein transportiert. Auch hierfür sind Konzentrationsgradienten die Ursache des Phänomens.

Das In-Lösung-Gehen von Kupferionen bestimmt die Intensität, mit der Kupfer vom Platinwerkstück abgetragen wird. Im folgenden wird ein Diffusionsmodell zur Erklärung der Vorgänge vorgestellt. Hierzu wird unterstellt, dass die Adsorptionsvorgänge und die Redox-Reaktionen sehr schnell ablaufen. Die Geschwindigkeit des Ätzens ist mit diesen Annahmen durch die Diffusionsvorgänge der beteiligten Ionen bestimmt.

Der Vorgang der Diffusion wird durch das Ficksche Gesetz beschrieben¹:

$$\dot{n} = -D \cdot A \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (8.20)$$

¹ Adolf Fick, deutscher Physiologe, 1829–1901.

Tab. 8.1 Diffusivitäten einiger Ionen in wässriger Lösung bei hoher Verdünnung. Quelle: [HCP15, S. 5–76]

	Z	M	D
	–	[g/mol]	10^{-9} [m ² /s]
Mn ²⁺	25	54,938	0,712
Fe ²⁺	26	55,845	0,719
Co ²⁺	27	58,933	0,732
Ni ²⁺	28	58,693	0,661
Cu ²⁺	29	63,546	0,714
Zn ²⁺	30	65,409	0,703
Fe ³⁺	26	55,845	0,604

oder unter Verwendung der Stoffstromdichte $j := \dot{n}/A$ auch

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (8.21)$$

Der Differentialquotient wird als Konzentrationsgradient bezeichnet. Das negative Vorzeichen entspricht der Konvention, dass positive Gradienten einen in negative Achsrichtung weisenden Stoffstrom verursachen. Die enthaltene Konstante D ist die Diffusivität (auch: Diffusionskoeffizient), einer Größe, die sowohl vom diffundierenden Stoff als auch dem Lösungsmittel abhängig ist. Für diese Größe gilt die Einstein-Stokes-Gleichung²

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (8.22)$$

darin bedeutet k [J/K] die Boltzmannkonstante, T [K] die Temperatur, η [Pa s] die dynamische Viskosität des Lösungsmittels und r [m] den hydrodynamischen Radius des Ions. Die Diffusivitäten von Ionen in Wasser liegen in der Größenordnung von etwa 10^{-9} m²/s, einzelne Werte bei 25 °C sind in Tab. 8.1 zusammengestellt. Steigende Temperaturen vergrößern die Diffusivität, zum einen aufgrund der intensivierten Molekularbewegung, zum anderen aber auch wegen der abnehmenden Viskosität des Lösungsmittels. Hohe Konzentrationen verändern die Diffusivitäten aufgrund zwischen-ionischer Wechselwirkungen. Die Diffusivität ist nach Nernst mit der molaren Grenzleitfähigkeit verbunden über

$$D = \frac{RT}{zF^2} \Lambda^\circ \quad (8.23)$$

Diffusionskoeffizienten können damit auch durch Messung molarer Grenzleitfähigkeiten berechnet werden (vgl. [Moo86, S. 532]).

²George Stokes, irischer Physiker und Mathematiker, 1819–1903.

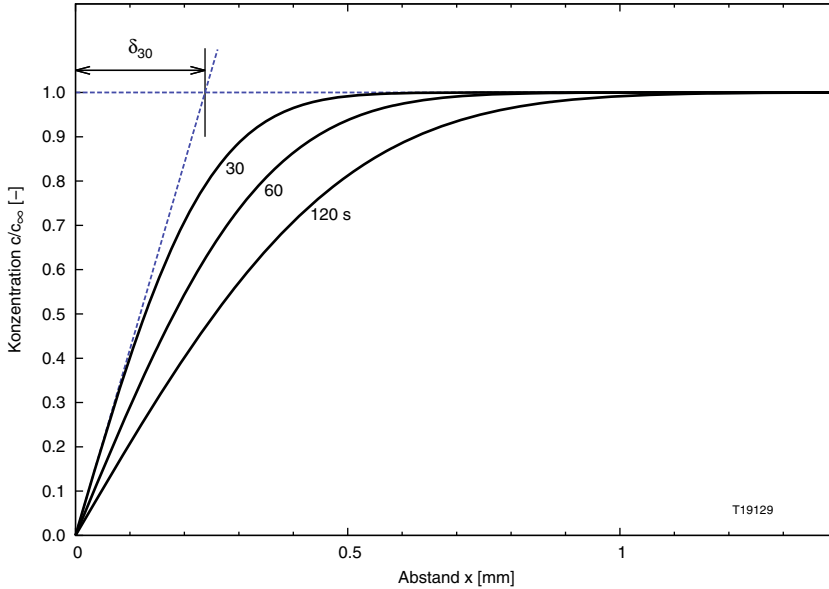


Abb. 8.4 Berechnetes räumliches Konzentrationsprofil der Fe^{3+} -Ionen nach 30, 60 und 120 s

Beim Eintauchen einer Platine in ein Ätzbad, das als ruhende Flüssigkeit angenommen wird, stellt sich ein instationäres räumliches Konzentrationsprofil ein. Das für eine Ätzdauer von 30, 60 und 120 s berechnete Konzentrationsprofil ist in Abb. 8.4 dargestellt. Unmittelbar an der Wand ($x = 0$) beträgt die Konzentration der Fe^{3+} -Ionen null, da die Ionen hier schnelle Reaktionen mit dem Kupfer ausführen. In unmittelbarer Nähe tritt ein Bereich auf, in dem ein nahezu konstanter Gradient auftritt. Im Übergangsbereich tritt ein gekrümmter Abschnitt auf. Die Krümmung in den Profilen deutet an, dass es sich um einen instationären Fall handeln muss, da zwei benachbarte Orte unterschiedliche Gradienten aufweisen. Zu- und Abfluss in jedem Raumbereich unterscheiden sich daher. Es kommt daher zu einer örtlichen Verarmung an Eisen-III-Ionen. Im letzten Abschnitt, hinreichend weit von der Oberfläche entfernt, ist die Konzentration im Anfangszustand. Die Konzentration hier sei mit c_∞ bezeichnet.

Die instationären Profile lassen sich beschreiben durch Gl. 8.24 (vgl. [Bae98, S. 158 ff. und S. 230] oder [Cra56, S. 30]). Eine ausführliche Herleitung zur Berechnung dieses instationären Konzentrationsprofils befindet sich am Ende des Buchs auf S. 511.

$$c(x, t) = c_\infty \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{(Dt)}}\right) \quad (8.24)$$

Die Bezeichnung „erf“ die sog. Gauß-Fehlerfunktion. Die Steigung der Kurve am linken Rand bestimmt den Konzentrationsgradienten, der den Diffusionsstrom in Richtung der Wand und damit die Auflösungsgeschwindigkeit der Kupferschicht bestimmt.

Der Konzentrationsgradient kann über die sog. Grenzschichtdicke δ ausgedrückt werden. Die Grenzschichtdicke ist diejenige Position x , bei der die Anfangstangente der Funktion $c(x, t)$ den Wert c_∞ angenommen hat. Die Gleichung der Anfangstangente kann aus Gl. 8.24 berechnet werden. Die Definition der Fehlerfunktion lautet

$$\operatorname{erf}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta \exp(-u^2) du \quad (8.25)$$

Zur Bildung der Ableitung ist es nicht erforderlich, die Stammfunktion zu finden. Gültig ist

$$\operatorname{erf}'(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\eta^2) \quad (8.26)$$

Die Anfangssteigung wird für $\eta = 0$ erhalten und beträgt damit $2/\sqrt{\pi}$. Daher lautet die Gleichung der Anfangstangente

$$c(x) = c_\infty \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \quad (8.27)$$

Die Grenzschichtdicke wird erhalten durch Schnittbildung der Anfangstangente mit dem Niveau $c = c_\infty$. Die Grenzschichtdicke wird zu

$$\delta = \sqrt{\pi D t} \quad (8.28)$$

berechnet. Zu beachten ist, dass die Grenzschichtdicke eine zeitabhängige Größe ist. Dies kann zur Bestimmung der Stoffstromdichte herangezogen werden.

$$j(x = 0, t) = -D \frac{c_\infty}{\delta} = -D \frac{c_\infty}{\sqrt{\pi D t}} = -\sqrt{\left(\frac{D}{\pi t}\right)} \cdot c_\infty \quad (8.29)$$

Wenn die Stoffstromdichte zeitlich einer Wurzelfunktion folgt, so sollte die Zehrung ebenfalls einer Wurzelfunktion folgen.

Der Vorgang ist nicht nur bestimmt durch die Diffusion der Fe^{3+} -Ionen, sondern auch durch die Diffusion der Reaktionsprodukte. Abb. 8.5 zeigt den berechneten Verlauf der Konzentrationen der Spezies Fe^{3+} , Fe^{2+} und Cu^{2+} . Da die Stoffstromdichten der beiden Eisen-Ionen an der Kupferoberfläche sowie deren Diffusivitäten näherungsweise gleich sind, sind auch, bis auf das die Richtung angegebende Vorzeichen, die Gradienten an jeder Position gleich. Die Kupferionenkonzentration erreicht an jeder Position nur den halben Wert der Fe^{2+} -Konzentration. Dies liegt daran, dass zwei Elektronen von einem Kupferatom übernommen werden müssen und hierfür zwei Eisenionen benötigt werden. Die Stoffstromdichten des Kupfers sind halb so groß wie die des Eisens.

Die Konzentrationsverhältnisse ändern sich, wenn die Lösung durch Anwendung verbraucht wird. In diesem Fall sinkt die Konzentration der Fe^{3+} -Ionen. Die Stoffstromdichte nimmt ab.

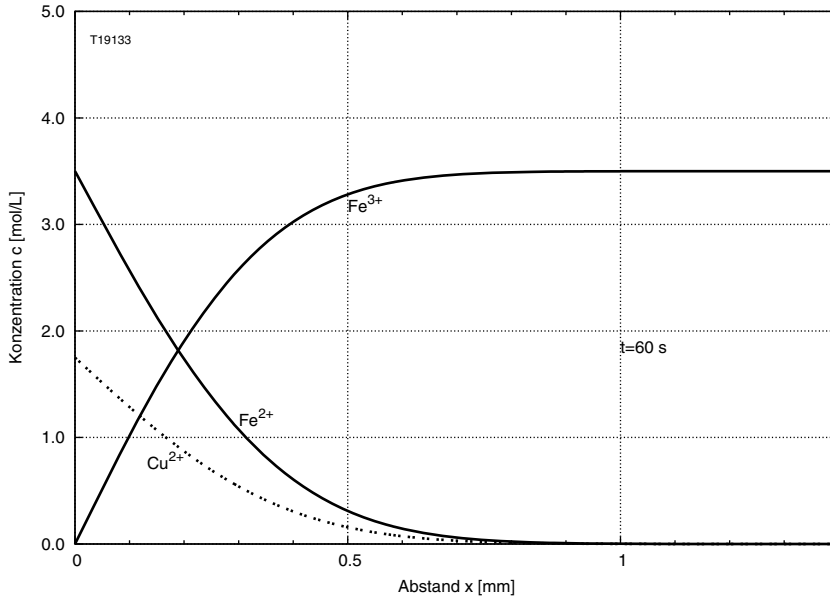


Abb. 8.5 Berechnete Konzentrationsprofile nach 60 s Ätzdauer. Ätzmedium: 3,5 mol/L Eisen-III-Chlorid in Wasser

Zusammenfassend lassen sich die nachstehenden Einflussfaktoren nennen:

- Hohe Konzentrationen Fe^{3+} führen auf hohe Gradienten und damit zu hohen Ätzgeschwindigkeiten.
- Die Diffusivität nimmt mit steigender Temperatur zu (vgl. Gl. 8.22). Eine Temperaturerhöhung erhöht Ätzgeschwindigkeit (vgl. [Mue81, S. 90])
- Zu Beginn eines Ätzvorgangs ist der Konzentrationsgradient des Ätzmittels sehr hoch. In den ersten Momenten ist daher die Abzehrung des Werkstoffs überproportional hoch.

Einzelne Aspekte dieser Betrachtungen können durch einfache Experimente beleuchtet werden.

8.2.2 Versuch Platinenätzung

Variante 1 Ziel des Versuchs ist die Ermittlung der Ätzgeschwindigkeit beim Ätzen von Kupferoberflächen. Als Ätzmittel kommt z. B. Eisen-III-Chloridlösung zur Anwendung mit einem Massenanteil von 40 %. Hierzu werden verschiedene Proben unterschiedlichen Ätzzeiten unterworfen. Die Ätzgeschwindigkeit wird gravimetrisch ermittelt.

Als Probenmaterial eignen sich Elektronikplatinen. Diese bestehen aus einem Basismaterial (Epoxidharz-Faserverbundmaterial) und einer Kupferbeschichtung von $70\text{ }\mu\text{m}$ Schichtdicke. Zur Probenvorbereitung werden diese auf Maß geschnitten (z. B. $30\times 80\text{ mm}$). Zunächst müssen fremde Schichten (z. B. Photolack, Fingerabdrücke) durch geeignete Lösungsmittel (Aceton, Petrolether) entfernt werden. Bei Platinenmaterial mit oxidischen Schmutzschichten empfiehlt sich eine kurze Spülung mit 1 n Salzsäure und anschließender Wässerung. Nach anschließender Trocknung (Heißluft) und Abkühlung werden die Proben gewonnen.

Die Ätzflüssigkeit muß sorgfältig temperiert werden. Die Temperatur beeinflusst die Ätzgeschwindigkeit. Im vorliegenden Fall wurde die Ätzflüssigkeit auf $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt, was zu tendenziell langen Versuchszeiten führt. Die Untersuchung wird z. B. mit 8 Proben durchgeführt. Die Ätzzeiten betragen 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 und 16 min. Die Ätzung erfolgt simultan in mehreren Bechergläsern. Die Proben werden eingestellt. Die Zeitnahme kann mittels Stoppuhr erfolgen. Es ist möglich, die Untersuchung in ruhender Flüssigkeit vorzunehmen, die Bechergläser gelegentlich von Hand zu schwenken oder mittels Magnetrührer zu rühren. Dies sollte bei allen Proben in gleicher Weise erfolgen, um eine Vergleichbarkeit zu erreichen.

Nach Erreichen der jeweils gewünschten Ätzdauer ist die Probe mittels einer Kunststoffpinzette zu entnehmen und zügig in ein großes Becherglas mit einer $0,1\text{ mol/L}$ Natriumthiosulfatlösung zu überführen. Natriumthiosulfat vermag Fe^{3+} -Ionen zu Fe^{2+} zu reduzieren. Die Reaktion wird durch Cu^{2+} -Ionen katalysiert, diese sind aber in genügender Konzentration in der anhaftenden Ätzlösung vorhanden. Die Ätzwirkung wird durch Anwendung eines Stoppbades schnell zeitlich begrenzt.

Die Proben werden anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet, abgekühlt und erneut gewägt.

Variante 2 In Variante 2 werden verschiedene Ätzbäder vorbereitet und jeweils unterschiedlich temperiert. Geätzt werden mehrere Proben bei gleicher Zeitdauer aber unterschiedlicher Temperatur. Die ermittelten Ätzgeschwindigkeiten dienen der Überprüfung der Stokes-Einstein-Beziehung.

Materialien: 8 Probekörper Platinenmaterial, möglichst gleicher Größe. Alternativ können auch Probekörper aus dünnem Kupferblech verwendet werden. 8 Bechergläser, Pinzette aus Kunststoff. 1 L Eisen-III-Chlorid-Lösung mit Massenanteil 40 %, Natriumthiosulfat. Stoppuhr, Analysenwaage mit Auflösung $1\text{ }\mu\text{g}$.

V Versuchsergebnis zu Variante 1 Die verwendeten Kupferplatinen besaßen die Abmessungen $31,2\text{ mm} \times 80,5\text{ mm}$, was einer Fläche $A = 2,51 \cdot 10^{-3}\text{ m}^2$ entspricht. Es wurden 8 Probekörper eingesetzt. Die Ätzzeiten entsprachen der Reihe (2,4,6, ..., 16 min). Die Ätztemperatur betrug $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ Durch Wägung vor und nach der Ätzung wurde die jeweilige Mas-

Tab. 8.2 Ergebnisse der Platinenätzung

Dauer [min]	Massenabnahme [g]	Zehrung [g/m ²]	Zehrung [mol/m ²]
2	0,061	24,29	0,382
4	0,101	40,21	0,633
6	0,153	60,92	0,959
8	0,185	73,66	1,159
10	0,214	85,20	1,341
12	0,266	105,91	1,667
14	0,319	127,01	1,999
16	0,334	132,98	2,093

senabnahme ermittelt (vgl. Tab. 8.2). Eine Darstellung der Massenabnahme als Funktion der Ätzdauer bietet Abb. 8.6.

Die Daten in Abb. 8.6 folgen ungefähr einem linearen Verlauf. Die mittlere Zehrrate beträgt 0,133 g/(m² s). Auffallend ist, dass für eine theoretische Ätzdauer von null eine endliche Zehrung von ca. 9 g/m² gefunden wird. Dieser durch Extrapolation gefundene scheinbare Effekt beruht darauf, dass in den ersten Sekunden bzw. Minuten eine sehr dünne Diffusionsgrenzschicht vorhanden ist. Dies verursacht überdurchschnittliche Beiträge der Anfangsphase zur Ätzung.

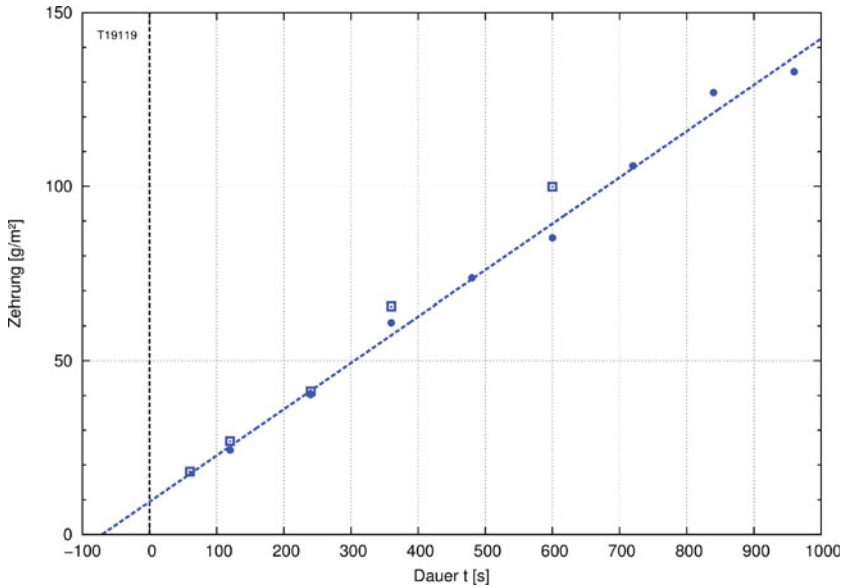


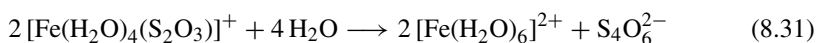
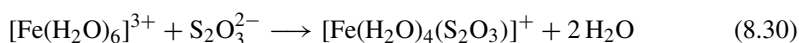
Abb. 8.6 Zehrung in Abhängigkeit von der Ätzzeit. Die Ausgleichsgrade besitzt die Gleichung $s = a_0 + a_1 \cdot t$ mit $a_0 = 9,4 \text{ g/m}^2$ und $a_1 = 0,133 \text{ g/(m}^2\text{s)}$

Dass der zeitliche Verlauf der Zehrung in Abb. 8.6 einem linearen Verlauf entspricht und nicht einer Wurzelfunktion, wie es durch Gl. 8.29 vorhergesagt wird, liegt an der Durchmischung der Ätzflüssigkeit. Die Diffusionsgrenschichtdicke δ wird in diesem Fall nicht nur durch die Diffusionsgleichungen bestimmt, sondern auch durch strömungsmechanische Einflüsse. Technische Platinenätzungen werden daher zur Verkürzung der Ätzzeiten stets mit strömenden Flüssigkeiten ausgeführt.

Als kleines Zusatzexperiment sei empfohlen, eine verdünnte Eisen-III-Chlorid-Lösung mit Natriumthiosulfat umzusetzen. Hierzu werden je 20 mL 0,1 M Eisen-III-Chlorid-Lösung in je ein Reagenzglas gegeben. Zu einer der Proben werden einige Tropfen einer Kupfersulfatlösung gegeben. Beide Proben werden mit jeweils 20 mL 0,1 M Natriumthiosulfatlösung versetzt. Die Lösungen sollten eine einheitliche Temperatur von z. B. 20 °C besitzen.

Das Fe^{3+} -Ion liegt als Aquokomplex vor. Durch Zugabe des Thiosulfats wird zunächst ein Thiosulfato-Aquo-Komplex gebildet. Dieser weist eine dem Violett ähnliche Farbe auf. Der Komplex ist aber nicht stabil, da das Eisen-III-Zentralatom des Komplexes zu Eisen-II reduziert wird. Nach kurzer Zeit verschwindet die violette Färbung. Kupfer wirkt katalytisch und beschleunigt die Reaktion. Bei z. B. 60 °C läuft die Reaktion etwa 8 mal schneller ab als bei 20 °C.

Die Reaktionen im Stoppbad lassen sich wie folgt schreiben

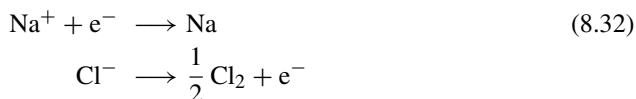


Das Thiosulfat wirkt allgemein als Reduktionsmittel und vermag Eisen-III zu reduzieren.

8.3 Schmelzflusselektrolyse

8.3.1 Theorie Schmelzflusselektrolyse

Technisch wird die Schmelzflusselektrolyse zur Gewinnung bestimmter, insbesondere unedler Metalle eingesetzt. Als Beispiel kann elementares Natriummetall genannt werden [Bue86]. Zur Herstellung wird Natriumchlorid mit Calciumchlorid vermengt. Hierdurch wird die Schmelztemperatur von Natriumchlorid von etwa 800 °C auf ca. 600 °C abgesenkt. In speziellen Elektrolysezellen wird die Elektrolyse gemäß



durchgeführt. Als Anodenmaterial wird Graphit verwendet, als Kathodenmaterial Stahl. Die Elektrolysespannung beträgt 7 V. Die Gewinnung anderer Metalle erfolgt analog.

In Tab. 8.3 fehlt ein Eintrag für das Element Kalium. Das Fehlen ist darin begründet, dass es keinerlei technischen Bedarf an diesem Metall gibt. Meist werden die Metalle aus

Tab. 8.3 Elektrolytische Gewinnung von Metallen

Metall	Rohstoff	Zuschlag	Anode	Kathode	Spannung
Li	LiCl	KCl	Graphit	Stahl	6. . . 6,5 V
Na	NaCl	CaCl ₂	Graphit	Stahl	7 V 11 kWh/kg [Rie88]
Mg	MgCl ₂		Graphit	Stahlguß	5. . . 7 V 17,5 kWh [Teg65]
Al	Bauxit	Na ₃ AlF ₆	Graphit	Graphit	4,5. . . 5 V
		Al ₂ O ₃			14. . . 18 kWh/kg
		AlF ₃			
		LiF			

Quelle: [Bue86, S. 226,228,241,257,276]

den jeweiligen Chloriden gewonnen. Alternative Rohstoffe sind z. B. im Fall des Natriums das Natriumhydroxid, dieser Rohstoff besitzt den Vorteil eines geringeren Schmelzpunkts (vgl. [Wes88, S. 530]), aber den Nachteil eines höheren Energiebedarfs, da Natriumhydroxid selbst durch die Chlor-Alkali-Elektrolyse gewonnen werden muss. Ferner entsteht bei der Elektrolyse von Natriumhydroxid Wasser, das mit einem Teil des bereits gebildeten Natriums eine Rückreaktion zu Natriumhydroxid ausführt ([Teg65, S. 106]). Natriumchlorid als Rohstoff besitzt den Nachteil eines hohen Schmelzpunktes. Aus diesem Grund wird Calciumchlorid zugesetzt. In geeigneter Zusammensetzung kann die Schmelztemperatur von 800 °C auf 600 °C gesenkt werden. Bei der Aluminiumherstellung wird als Rohstoff Bauxit eingesetzt. Es handelt sich dabei um verschiedene Oxid-Hydroxide des Aluminiums. Als Additive wird das Mineral Kryolit (Na₃AlF₆), Aluminiumoxid, Aluminiumfluorid und Lithiumfluorid zugegeben. Neben der Senkung des Schmelzpunktes auf 960 °C steht zum Beispiel auch die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und damit die Senkung des elektrischen Energiebedarfs im Vordergrund.

Eine Nachstellung dieser Elektrolyseprozesse im Labor stellt eine gewisse Schwierigkeit dar. Zum einen sind die Temperaturen der Prozessführung sehr hoch. Zum anderen sind die gewonnen Alkalimetalle sehr reaktiv. Aus diesem Grund ist es keinesfalls wünschenswert, größere Mengen davon elektrolytisch zu gewinnen.

8.3.2 Versuch Schmelzflusselektrolyse

Im vorliegenden Experiment wird eine Schmelzflusselektrolyse mit dem Produkt Natrium durchgeführt. Einsatzstoff ist eine äquimolare Mischung aus Natriumchlorid NaCl und Kaliumchlorid KCl. Der Schmelzpunkt wird hierdurch auf ca. 500 °C gesenkt. Das Salzgemisch

wird in einem Mörser sehr fein pulverisiert, was das Schmelzverhalten ebenfalls verbessert. Etwa 1 bis 2 g des Salzgemisches wird auf eine Magnesiumrinne (MgO) gegeben. Als Elektroden werden zwei dünne Drähte (Durchmesser 0,8 mm) aus Stahl oder einem anderen hochschmelzenden Metall verwendet. Die Drahtenden werden an beiden Seiten der Magnesiumrinne eingelegt. Die Elektrolysespannung beträgt 15 V. Das Salzgemisch auf der Rinne wird durch einen oder zwei Bunsenbrenner geschmolzen. Sobald das zwischen den Elektroden befindliche Salz in den Schmelzfluss gelangt ist, wird ein elektrischer Strom z. B. in Höhe von 1,0 bis 2,0 A registriert werden.

Unmittelbar nach Einsetzen des Stromflusses setzt auch die Elektrolyse ein. An der Kathode entsteht elementares Natrium, an der Anode elementares Chlor. Natrium schwimmt fein verteilt in der Schmelze. Sobald Natrium mit Sauerstoff in Kontakt kommt, gerät es in Brand unter Aussendung des charakteristischen gelben Lichts. In der Magnesiumrinne kommt es innerhalb einer Zeitspanne von 0,5 s bis zu 4 s zu diesen Feuererscheinungen. Mit den Abgasen einer Brennerflamme kann die Sauerstoffzufuhr kurz unterbunden werden. Das Ergebnis sind Natriumbrände größerer Natriumtröpfchen.

Abb. 8.7 zeigt den Versuchsaufbau. Auf einer Rinne aus Magnesia befindet sich ein Salzgemisch. Am ganz linken Bildrand ist zu erkennen, dass ein Teil des Salzes in ungeschmolzener Form vorliegt. In der Schmelze treten zwei kleinere und ein größerer Leuchtpunkt auf. Sowohl Leuchtpunkte als auch die Flamme des Bunsenbrenners rechts im Bild weisen die für das Element Natrium charakteristische Flammenfärbung auf.

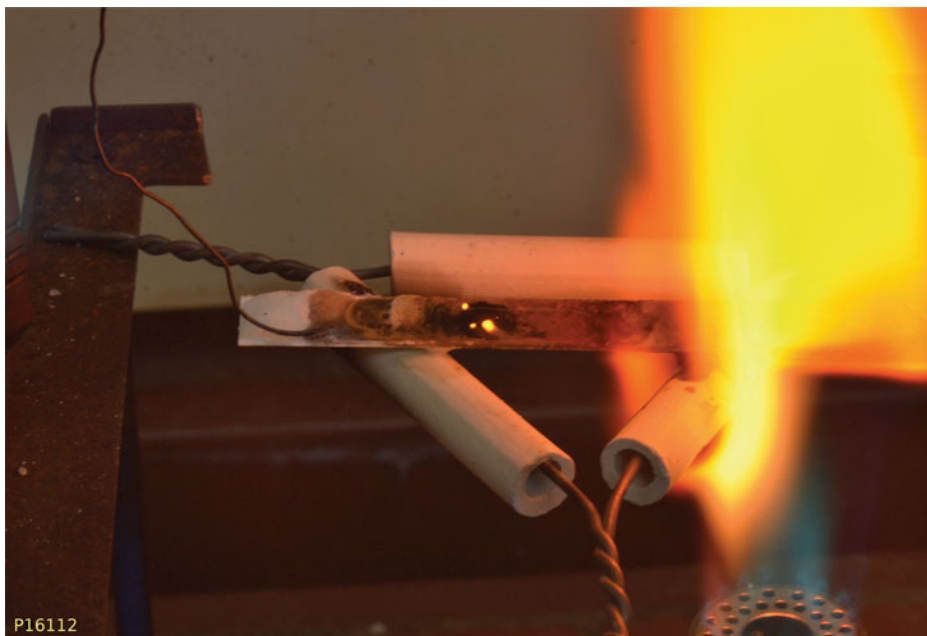
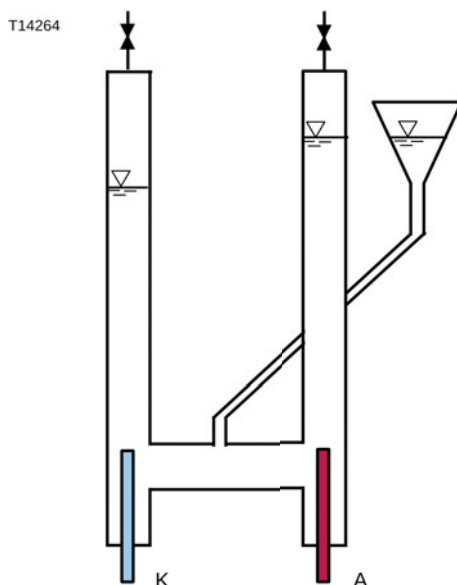


Abb. 8.7 Schmelzflusselektrolyse eines NaCl/KCl -Gemisches. Im Bereich der Kathode verbrennt Natriummetall

Abb. 8.8 Elektrolyseur nach Hofmann



8.4 Wasser-Elektrolyse

8.4.1 Theorie der Wasserelektrolyse

Aufbau

Eine Versuchsanordnung zur Durchführung der elektrolytischen Spaltung von Wasser ist der in Abb. 8.8 schematisch dargestellte „Hofmannsche Zersetzungsapparat“³. Zwei Glasröhren sind mit einem Verbindungsrohr verbunden. Die Glasröhren werden zu Beginn des Experiments vollständig mit einer Salzlösung (z. B. 1 M Na_2SO_4) gefüllt. Am unteren Ende der Röhren ist jeweils eine Elektrode eingebaut, die je nach Fragestellung aus unterschiedlichen Materialien bestehen kann (Platin, Eisen, Kupfer, Nickel, Graphit usw.). Eine der Elektroden wird als Kathode geschaltet, die andere als Anode. Sofern sich bei der Elektrodenreaktion ein Gas bildet, sammelt sich dieses in dem zugehörigen freien Schenkel der Apparatur. Dies erlaubt eine quantitative Erfassung des gebildeten Gasvolumens.

In der dargestellten Variante des Elektrolyseurs befindet sich am horizontalen Verbindungsrohr eine Schlauchverbindung zu einem Trichter. Dies erleichtert das Befüllen des Systems, erlaubt andererseits aber auch einen Druckausgleich zur Atmosphäre hin. In Abb. 8.8 befindet sich offenbar der rechte Schenkel im Druckgleichgewicht mit der Atmosphäre.

³August Wilhelm von Hofmann, deutscher Chemiker, 1818–1892.

Elektrodenreaktionen

Bei der elektrolytischen Zersetzung einer wässrigen Na_2SO_4 -Lösung laufen an der Kathode folgende Reaktionen ab (vgl. [Mor14, S. 348]):

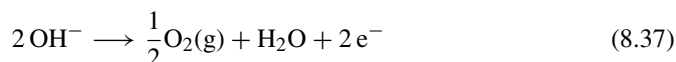


Summation liefert die Kathodenreaktion

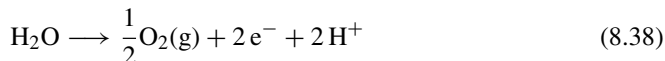


Gl. 8.33 beschreibt die Autodissoziation von Wasser. Die dabei entstehenden Protonen H^+ wandern im elektrischen Feld zur Kathode und werden dort entladen. Dabei bildet sich gemäß eines weiteren Zwischenschrittes gasförmiger Wasserstoff $\text{H}_2(\text{g})$ und offenbar auch OH^- -Ionen, die infolge des elektrischen Feldes in Richtung der Anode wandern. Die in der Lösung ebenfalls enthaltenen Na^+ -Ionen wandern im elektrischen Feld ebenfalls zur Kathode, werden dort aber nicht entladen. Folglich wird sich mit fortschreitender Elektrolyse ein Konzentrationsgradient aufbauen.

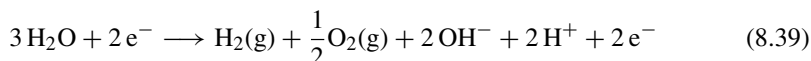
An der Anode tritt ebenfalls die Autodissoziation des Wassers auf.



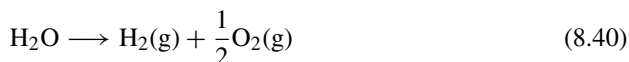
Die Summen-Anodenreaktion lautet



Die dabei gebildeten H^+ -Ionen wandern im elektrischen Feld zur Kathode. Allerdings tritt beim Zusammentreffen von H^+ -Ionen und OH^- -Ionen die Bildung von Wasser auf. Die Bildung der Summe aus Kathodenreaktion und Anodenreaktion liefert



bzw. nach dem Kürzen



Dies stellt die Summenreaktion der Wasserelektrolyse dar.

Zersetzungsspannung

Die theoretische Zersetzungsspannung U [V] kann aus thermodynamischen Daten berechnet werden. Hierzu dient die Gibbs'sche Freie Reaktionsenthalpie, die als Triebkraft der Reaktion angesehen werden kann. Die Änderung der Gibbs'schen Freien Enthalpie der

Reaktion wird mittels der Gibbs-Helmholtz-Gleichung⁴ definiert als (vgl. [Ham15, S. 84] oder [Rei93, S. 202])

$$\Delta G_R := \Delta H_R - T \Delta S_R \quad (8.41)$$

Die Gibbs'sche Freie Enthalpie der Reaktion wird aus einem Enthalpie-Anteil und einem Entropie-Anteil berechnet. In Gl. 8.41 bedeutet ΔH_R die Reaktionsenthalpie, die aus den tabellierten Standardbildungsenthalpien berechnet wird:

$$\Delta H_R^\circ = \sum v_i \Delta H_{B,i}^\circ \quad (8.42)$$

darin bedeuten v_i die Stöchiometrikoeffizienten und $\Delta H_{B,i}$ die Standardbildungsenthalpien der jeweiligen Komponenten. Die Stöchiometrikoeffizienten der Produkte besitzen ein positives Vorzeichen, das der Edukte ein negatives Vorzeichen. Wird die Reaktion unter Standardbedingungen (25 °C, 1,013 bar) betrachtet, so wird dies durch das Symbol „°“ kenntlich gemacht.

Auch die Standardreaktionsentropie wird aus den Standardentropien der Bildungsreaktionen berechnet:

$$\Delta S_R^\circ = \sum v_i \Delta S_{B,i}^\circ \quad (8.43)$$

Standardbildungsenthalpien, Standardbildungsentropien und die Gibbs'schen Freien Enthalpien sind in der Literatur tabelliert. Ein Auszug befindet sich in Tab. 8.4.

Für die Reaktion



wird die Reaktionsenthalpie demnach berechnet zu

$$\begin{aligned} \Delta H_R^\circ &= \Delta H_B^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2} \Delta H_B^\circ(\text{O}_2) - \Delta H_B^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) \\ &= 0 + 0 - (-285,9) \\ &= 285,9 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (8.45)$$

Entsprechend gilt für die Änderung der Reaktionsentropie

$$\begin{aligned} \Delta S_R^\circ &= \Delta S_B^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2} \Delta S_B^\circ(\text{O}_2) - \Delta S_B^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) \\ &= 130,6 + \frac{1}{2} 205,03 - 69,96 \\ &= 163,16 \text{ J/(mol K)} = 0,16316 \text{ kJ/(mol K)} \end{aligned} \quad (8.46)$$

Unter Standardbedingungen beträgt die Gibbs'sche Freie Reaktionsenthalpie

⁴Josiah Willard Gibbs, amerikanischer Physiker, 1839–1903.

Tab. 8.4 Thermodynamische Daten von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser

	ΔH_B° [kJ/mol]	ΔG_B° [kJ/mol]	ΔS_B° [J/mol K]
H ₂	0	0	130,60
O ₂	0	0	205,03
H ₂ O(l)	−285,9	−237,29	69,96
H ₂ O (g)	−241,8	−228,61	188,70

Daten: [Mor14, S. 654]

$$\begin{aligned}
 \Delta G_R^\circ &= \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ \\
 &= 285,9 - 298,15 \cdot 0,16316 \\
 &= 237,25 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}
 \tag{8.47}$$

Das positive Vorzeichen dieser Zahl deutet an, dass die Reaktion keinesfalls freiwillig abläuft, sondern es einer Zufuhr von Energie bedarf. Die reversible Zersetzungsspannung bei Standardbedingungen E° steht in direktem Zusammenhang mit der Gibbschen Freien Reaktionsenthalpie ΔG_R° und beträgt

$$\begin{aligned}
 E^\circ &= \frac{\Delta G_R^\circ}{zF} \\
 &= \frac{237,25 \cdot 10^3}{2 \cdot 96.485} \\
 &= 1,229 \text{ J/C} = 1,229 \text{ V}
 \end{aligned}
 \tag{8.48}$$

Der Zusammenhang $\Delta G = zFE^\circ$ bedeutet anschaulich, dass die Energie zur Durchführung der Reaktion durch Elektronen übertragen wird. Die Zersetzungsspannung E gibt dabei die je Elektron übertragene Energie an. Die Gibbsche Freie Energie bezieht sich immer auf eine chemische Gleichung, die Edukte und Produkte miteinander verknüpft. Die Ladungszahl z entspricht der Anzahl der Elektronen, die bei der Umwandlung des Eduktes in das Produkt beteiligt sind. Wie gewohnt, dient die Faraday-Konstante F der Umrechnung der übertragenen Ladungsmenge [C] auf einen Umsatz in der Einheit [mol].

Diese Zersetzungsspannung gilt nur allerdings unter der Voraussetzung, dass im betrachteten System keine Irreversibilitäten auftreten. Irreversibilitäten begründen einen zusätzlichen Energiebedarf, der sich experimentell im Auftreten der Überspannungen bemerkbar macht.

Überspannungen

Die elektrische Spannung in der Einheit Volt kann als Energie je Ladungseinheit aufgefasst werden (1 J/C = 1 V). Das Auftreten von Irreversibilitäten macht einen zusätzlichen Energieeintrag erforderlich. Im Experiment werden also höhere Spannungen auftreten als

nach Gl. 8.48 berechnet. Die Überspannungen basieren auf verschiedenen physikalischen Phänomenen, von denen einige genannt werden. Nach Landsberg (vgl. [Lan77, S. 59]) wird die Elektrodenreaktion als eine Sequenz von Vorgängen verstanden, bei der zunächst ein Reaktand zur Oberfläche der Elektrode transportiert wird, es folgt ein Ladungsdurchtritt durch die Elektrodenoberfläche und ein Abtransport des Reaktionsproduktes. Zusätzlich können noch mehrere weitere Teilschritte auftreten, z. B. die Adsorption eines Stoffes auf der Elektrodenoberfläche. Ferner ist bei der Gasbildung eine Kombination von Produkten zu zweimolekularen Gasen erforderlich. Nach Landsberg wird die experimentell beobachtbare Überspannung nach dem Vorgang bezeichnet, der den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dargestellt. Unterschieden werden

- Durchtrittsüberspannung. In diesem Fall bestimmt der Ladungsdurchtritt durch die Elektrodenoberfläche die Gesamtgeschwindigkeit.
- Diffusionsüberspannung. Der Antransport der Edukte oder der Abtransport der Produkte bestimmt die Geschwindigkeit. Die Überspannung lässt sich in diesem Fall mittels der Nernst-Gleichung berechnen, sofern die Konzentrationen in der Grenzschicht bekannt sind.
- Widerstandsüberspannung. Der Zutritt der potentialbestimmenden Ionen kann durch eine Adsorptionsschicht gehemmt sein. In diesem Fall entspricht die Überspannung einem Ohmschen Widerstand. Die Überspannung ist eine Funktion der Stromdichte j .
- Reaktionsüberspannung. Der durch die Entladung von H^+ -Ionen entstehende Wasserstoff liegt im ersten Moment als atomarer Wasserstoff vor. Zwei neutrale Wasserstoff-Atome kombinieren zu einem H_2 -Molekül. Auch diese chemische Reaktion kann kinetisch gehemmt sein. Die Hemmung kann durch eine katalytische Wirkung des Elektrodenmaterials bzw. der Oberflächenstruktur der Elektrode aufgehoben werden. Gleiches gilt für die Bildung von Sauerstoff O_2 an der Anode. Unterschiedliche Elektrodenmaterialien liefern unterschiedliche Werte für die Reaktionsüberspannung.

Selbstverständlich ist es möglich, dass verschiedene Typen von Überspannung in einem System kombiniert auftreten. Dies macht eine genaue Untersuchung schwierig. Hilfreich ist aber das Studium verschiedener Überspannungen im direkten Vergleich zweier Elektrolysesysteme, die sich z. B. nur hinsichtlich eines Parameters unterscheiden. Verschiedene praktische Überspannungen sind in Tab. 6.4 (siehe S. 243) zusammengestellt.

8.4.2 Versuchsanleitung Wasser-Elektrolyse

Versuchsaufbau Der Versuchsaufbau erfolgt gem. Abb. 7.14. Der Elektrolyseur ist mit einer Gleichspannungsquelle ausgestattet sowie Messgeräten zur Ermittlung von Strom und Spannung. Es stehen verschiedene Elektrodenmaterialien (Pt, Cu, Fe, Ag, Graphit, usw.)

zur Verfügung. Zum Einsatz kommt die Elektrodenpaarung „Pt/Pt“. Die Elektrodenfläche beträgt jeweils 1 cm^2 . Als Elektrolyt wird eine 0,5 M Natrium-Sulfat-Lösung eingesetzt.

Versuchsdurchführung

Vorbereitung Der Elektrolyseur ist zu Beginn des Experimentes für ca. 1 h mit einer Betriebsspannung von ca. 30 V und einem Strom von 200 mA zu betreiben. In diesem Betriebszustand bildet sich sehr viel Wasserstoff und Sauerstoff. Beide Gase können sich in der flüssigen Phase lösen und ein Lösungsgleichgewicht ausbilden. Das Gas muss über die oben an den Glasröhrchen angebrachten Ventile abgelassen werden.

Gasausbeute

Für einen Betriebspunkt $I = 200\text{ mA}$ ermitteln Sie zu verschiedenen Zeitpunkten die Gasausbeute. Durch Verschiebung des Einfülltrichters von Hand wird vor der Ablesung ein Druckausgleich herbeigeführt. Das in jedem Schenkel gebildete Volumen wird abgelesen und notiert.

Laborprotokoll

Das Laborprotokoll enthält Eintragungen zu allen wichtigen Randbedingungen des Experimentes (Elektrolyt und Elektrolytkonzentration, Geometrie der Elektroden). Das Laborprotokoll enthält eine Wertetabelle, die das im Kathodenraum und im Anodenraum gebildete Gasvolumen in Abhängigkeit vom Zeitpunkt enthält. Ferner ist der Strom I zu notieren.

Versuchsbericht

Theoretisch ist die je Zeitspanne erzeugte Gasmenge (Volumenstrom) der in dieser Zeitspanne übertragenen Ladung $Q = I \cdot \Delta t$ proportional. Zeigen Sie, dass diese Behauptung auch im realen Experiment erfüllt ist. Vergleichen Sie die theoretische Ausbeute mit der realen. Beachten Sie den Wasserdampfpartialdruck in den Gasvolumina.

Materialien

Hofmann-Elektrolyseur, Elektrolyt 0,5 M Na_2SO_4 -Lösung, Labornetzteil 0,20 V, Multimeter zur Messung von Strom (1 Stück) und Spannung (2 Stück). Stoppuhr. Platin-Elektroden. Barometer zur Messung des Luftdrucks. Thermometer.

Sicherheitshinweise

Mischungen von Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2 werden als Knallgas bezeichnet. Im vorliegenden Versuch entsteht Knallgas im stöchiometrischen Verhältnis. In Anwesenheit von Zündquellen besteht akute Explosionsgefahr. Alle Arbeiten sind im Abzug durchzuführen. Zündquellen sind fern zu halten.

8.4.3 Versuchsauswertung Wasser-Elektrolyse

Die Spannungsversorgung des Hofmann-Elektrolyseurs wird auf $I = 204,2 \text{ mA}$ geregelt. Die zugehörige Spannung beträgt $30,1 \text{ V}$. Die Elektrolyse wird ca. 1 h lang betrieben, das entstehende Gas wird abgelassen. Dieser vorbereitende Schritt dient der Einstellung der Löslichkeitsgleichgewichte für Wasserstoff und Sauerstoff.

Nach dem Füllen beider Schenkel mit Elektrolytlösung durch Ablassen der Gase wird die Stoppuhr in Betrieb gesetzt. Zu verschiedenen Zeitpunkten etwa im Abstand von ca. 30 s wird in jedem Schenkel abwechselnd ein Druckausgleich herbeigeführt und das aktuelle Gasvolumen abgelesen. Zeitpunkt und Gasvolumen werden notiert. Es erfolgt eine Auftragung des Volumens $V(t) - V(t = 0)$ als Funktion der Zeit.

Die Auftragung der Gasausbeuten erfolgt in Abb. 8.9. Es ist erkennbar, dass die Gasausbeute sowohl für Wasserstoff H_2 als auch Sauerstoff O_2 proportional zur Elektrolysedauer ist. Eine Ausgleichsrechnung liefert die Gleichungen zweier Ursprungsgeraden in der Form

$$V_{\text{H}_2} = k_{\text{H}_2} \cdot t \quad V_{\text{O}_2} = k_{\text{O}_2} \cdot t \quad (8.49)$$

Die Koeffizienten werden ermittelt zu

$$k_{\text{H}_2} = 0,0259831 \quad k_{\text{O}_2} = 0,0128971 \quad (8.50)$$

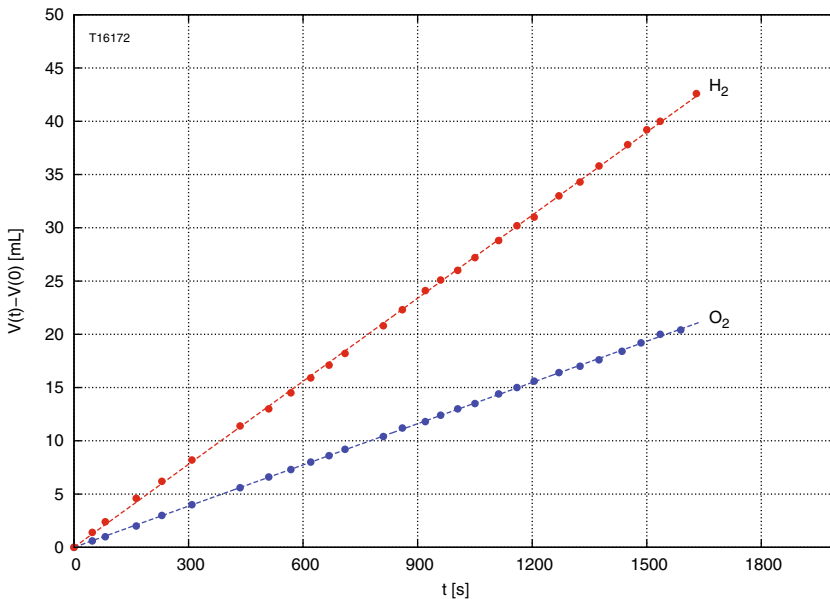


Abb. 8.9 Gasausbeute bei der Wasserzersetzung im Hofmann-Elektrolyseur

Das Verhältnis zwischen dem Sauerstoffvolumen und dem Wasserstoffvolumen beträgt zu jedem Zeitpunkt

$$\frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{H}_2}} = \frac{k_{\text{O}_2}}{k_{\text{H}_2}} = \frac{0,0128971}{0,0259831} = 0,496 \quad (8.51)$$

Der Erwartungswert für dieses Verhältnis folgt aus der Reaktionsgleichung und beträgt exakt 0,500. Es liegt also ein geringfügiger Minderbefund an Sauerstoff O_2 vor. Dieser Minderbefund zeigt sich auch bei Wiederholung der Messung oder auch bei der Durchführung der Elektrolyse mit veränderter Stromstärke. Es darf daher vermutet werden, dass der Minderbefund an Sauerstoff systematischer Art ist und z. B. mit der Bildung einer Nebenkomponente verbunden ist.

Zur Überprüfung des Faradayschen Gesetzes kann die real gebildete Stoffmenge (z. B. der Komponente Wasserstoff) mit der theoretischen verglichen werden. Diese Überprüfung soll für den Zeitpunkt $t = 1500$ s gezeigt werden.

Das Volumen des gebildeten Wasserstoffs beträgt

$$V(1500) = k_{\text{H}_2} \cdot 1500 = 0,0259831 \cdot 1500 = 38,974 \text{ mL} \quad (8.52)$$

Der Druck im System beträgt 1,013 hPa (Barometerablesung), die Temperatur 20°C . Der Sättigungsdruck von Wasserdampf ist abhängig von der Temperatur und kann mit 23,37 hPa angegeben werden (vgl. Tab. 11.12, S. 531). Der Partialdruck des Wasserstoffs beträgt damit

$$p_{\text{H}_2} = 1013 - 23,37 = 989,6 \text{ hPa} \quad (8.53)$$

Die innerhalb des Zeitraum von 1500 s erzeugte Stoffmenge an Wasserstoff folgt aus dem idealen Gasgesetz

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot V}{RT} = \frac{98,960 \cdot 38,974 \cdot 10^{-6}}{8,31446 \cdot 293,15} = 1,5824 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (8.54)$$

Aus der Messung des Stroms folgt

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{0,204 \cdot 1500}{2 \cdot 96.485} = 1,5857 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (8.55)$$

Der relative Fehler zwischen der aus der Gasausbeute und dem Elektrolysestrom berechneten Stoffmengen beträgt

$$\frac{1,5857 \cdot 10^{-3} - 1,5824 \cdot 10^{-3}}{1,5857 \cdot 10^{-3}} = 2,08 \cdot 10^{-3} \quad (8.56)$$

Die Stoffmengen weichen nur um 0,2 % voneinander ab. Zu beachten ist, dass das verwendete Amperemeter nur über 3 gültige Stellen im Zahlenwert verfügt. Diese hohe Genauigkeit führte früher dazu, dass das „Knallgas coulombmeter“ als Messgerät zur Messung des Stroms I verwendet wurde.

8.5 Galvanisierung

8.5.1 Theorie der Galvanisierung

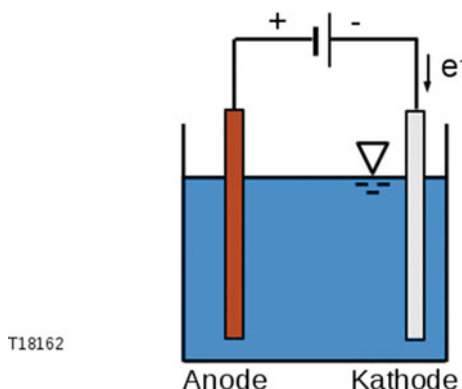
Die Galvanisierung ist ein technisches Verfahren mit dem Ziel, Werkstücke mit einer metallischen Beschichtung zu versehen. Hierbei ist beabsichtigt, der Oberfläche des Werkstücks veränderte Eigenschaften zu geben. Beeinflussbar sind dabei zahlreiche Eigenschaften der Oberflächen, wie z. B. die Farbe, die Härte, der Glanz, die Beständigkeit gegenüber korrosiven Angriffen, die Abriebfestigkeit oder auch das elektrische Kontaktverhalten. Beispielsweise schützt ein Überzug eines unedleren Metalls ein darunter liegendes Metall vor einem elektrochemischen Angriff: eine Zinkbeschichtung schützt einen ferritischen Eisenwerkstoff vor dem Verrosten. Eine Verkupferung eines Werkstücks erlaubt elektrische Lötverbindungen. Elektrische flexible Litzenkabel sind nach einer Verzinnung längere Zeit benutzbar, da die Bildung von Kupfergrünspan (Mischung aus Kupferoxiden und -hydroxiden) verhindert wird. Auch sind Verfahren zur galvanischen Beschichtung mit Edelmetallen wie z. B. Silber oder Gold im Einsatz.

Der schematische Aufbau einer Galvanisierung ist in Abb. 8.10 dargestellt und sei am Beispiel einer galvanischen Vernickelung beschrieben. Eine Elektrolysezelle zur galvanischen Beschichtung wird auch galvanisches Bad bezeichnet. Es verfügt immer über eine Kathode, eine Anode und einen Elektrolyten. Anode und Kathode sind mittels eines äußeren Leiters mit einer Gleichstromquelle verbunden.

Das zu beschichtende Werkstück ist als Kathode geschaltet. Positiv geladene Nickel-Kationen bewegen sich in Richtung von Kathoden. In Lösung liegen diese in hydratisierter Form vor. Bei der Annäherung an die Oberfläche einer Kathode wird die Hydrathülle abgestreift. Das Kation lagert sich an geeigneten Positionen der Kathode ab. Zur finalen Abscheidung muss das Kation mit zwei Elektronen zu einem ungeladenen Atom rekombinieren. Die Reaktionsgleichung lautet



Abb. 8.10 Schematischer Aufbau einer galvanischen Beschichtungsanlage



In unmittelbarer Nähe der Kathodenoberfläche verarmt die Lösung an Ni^{2+} -Ionen. Der Transport erfolgt zum einen infolge des wirkenden elektrischen Feldes, zum anderen aber auch infolge eines Konzentrationsgradienten. Der Elektrolyt enthält nicht nur die abzuscheidenden Kationen, sondern stets auch Anionen, z. B. in Form von Sulfaten oder Chloriden. In den meisten Fällen nehmen diese Anionen nicht an der Reaktion teil. Das elektrische Feld übt eine für Anionen anziehende Wirkung in Richtung der Anode aus. Es tritt nur unmittelbar nach dem Einschalten eine Bewegung in Richtung der Anode aus. Da an der Anode (in den meisten Fällen) keine Reaktion der Anionen stattfindet, kommt es zu einem geringen Konzentrationsanstieg, dieser löst einen Diffusionsstrom in entgegengesetzter Richtung aus. Im stationären Gleichgewicht sind die Drift in Folge des elektrischen Feldes und der entgegengesetzten Diffusion gleich groß, es tritt also kein Transport der Anionen auf.

An der Kathode werden Kationen abgeschieden. Da der Elektrolyt aber die Elektroneutralitätsbedingung erfüllen muss, ist es zwingend erforderlich, dass Kationen nachgeliefert werden. Aus dieser Überlegung heraus lassen sich zwei grundsätzliche Typen von Galvanisierung identifizieren. Entweder werden Nickelkationen von der Anode nachgeliefert oder aber der Elektrolyt verarmt an Nickelkationen. Die Nachlieferung kann durch Nickelanoden gemäß



erfolgen. In diesem Fall löst sich das Anodenmaterial im Laufe der Nutzung auf. Dies führt zur Bezeichnung „lösliche Anode“.

Im Fall „unlöslicher“ Anoden sind andere Kationen zum Erhalt der Elektroneutralität erforderlich. In Frage kommt z. B. die anodische Bildung von Sauerstoff aus der Wasserspaltung (siehe Gl. 8.38). Sobald sich Sauerstoff an der Anode bildet werden H^+ -Kationen freigesetzt, der Elektrolyt wird hierdurch sauer. Es ist einleuchtend, dass in diesem Fall das Anodenmaterial beständig gegen einen Sauerstoffangriff sein muss. Dies ist z. B. bei Edelmetall-Elektroden aus Platin der Fall.

Angenommen, die Vernickelung des Kathodenmaterials erfolgt unter Verwendung einer „löslichen“ Nickelanode. Es erscheint auf den ersten Blick einleuchtend, dass die gleiche Menge Nickel an der Anode in Lösung geht, wie an der Kathode abgeschieden wird. Dies ist nur näherungsweise zutreffend. Bei genauerer Betrachtung vollzieht sich an der Kathode eine Nebenreaktion. Im Elektrolyten befinden sich wegen der Autodissotiation des Wassers in geringer Konzentration H^+ -Ionen, die an der Kathode Elektronen unter Bildung von Wasserstoff H_2 aufnehmen können und dabei entladen werden. Die Wasserstoffbildung an der Kathode stellt eine sog. Parallelreaktion dar. Diese hat verschiedene Auswirkungen auf den Betrieb der Vernickelung.

- **Stromausbeute:** Ein Teil der eingesetzten Elektronen entlädt nicht wie gewünscht die Nickelkationen, sondern zusätzlich einige H^+ -Kationen. Dies setzt die Ausbeute der Abscheidung herab und erhöht den elektrischen Leistungsbedarf. Zur Quantifizierung wird die Stromausbeute β definiert als Verhältnis der realen abgeschiedenen Menge an

Nickel zur theoretischen, dem Stromfluss entsprechenden Menge. Bei der Vernickelung werden Stromausbeuten von etwa $\beta = 0,90$ bis $0,95$ erreicht (vgl. [Sch52, S. 218]).

- **Wasserstoffversprödung:** Der in der Nebenreaktion entstehende Wasserstoff liegt im Moment der Entstehung als atomarer Wasserstoff vor. Dieser atomare Wasserstoff kombiniert zu molekularem Wasserstoff H_2 und löst sich im Elektrolyten. Bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze bilden sich Wasserstoffblasen, die im Bad aufsteigen und in die Atmosphäre übergehen. Knallgas! Ein Teil des Wasserstoffs aber kombiniert nicht zu H_2 , sondern geht in das Kathodenmaterial über. Hier kann er im metallischen Kristallgitter eingelagert werden. Die Lösung von Wasserstoff verändert das mechanische Verhalten von Werkstoffen und macht diese spröde. Bei hinreichender Wasserstoffkonzentration kommt es bereits bei geringen mechanischen Spannungen zum Bruch des Werkstücks.
- **Konzentrationserhöhung:** Wenn an der Anode mehr Nickel in Lösung geht als an der Kathode abgeschieden wird, so ändert sich im Laufe der galvanischen Beschichtung die Konzentration der Ni^{2+} -Ionen im Elektrolyten. Dies kann dazu führen, dass bei Verwendung eines frischen Bades die galvanischen Beschichtungen andere Eigenschaften haben als bei bereits älteren Bädern.

Der Elektrolyt besteht in der Praxis aus mehreren Komponenten (vgl. [Ebe79, S. 174])

- **Metallsalz.** Das Kation bildet nach der Abscheidung die Beschichtung. Das Anion nimmt in der Regel an der Reaktion nicht teil. Es ist auch denkbar, verschiedene Metallsalze simultan einzusetzen. Die Beschichtung besteht in diesem Fall aus einer Metallmischung.
- **Leitsalze.** Es ist denkbar, zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit gut dissoziierende Salze zuzufügen, die selbst nicht an der Reaktion teilnehmen.
- **pH-Puffer.** Zur Vermeidung der Veränderung des pH-Wertes können Puffer eingesetzt werden. Hierbei handelt sich um schwache Säuren wie z. B. Borsäure H_3BO_3 oder Citronensäure oder auch um Salze dieser Stoffe.
- **Regulatoren.** Zur Vergleichmäßigung der erzeugten Schichtdicken oder auch zur Kontrolle der Größe der erzeugten Kristalle können Regulatoren verwendet werden. Hierbei handelt sich um Stoffe aus sehr verschiedenen Stoffklassen. Eingesetzt werden organische Materialien wie z. B. Glucose, Ethanol, Essigsäure, höhere Alkohole, organische Säuren bzw. auch polymere Stoffe, wie z. B. Carboxymethylcellulose, Gelatine (vgl. [Ros32, S. 17]). Die Additive beeinflussen in gravierender Weise Eigenschaften wie Glanz oder Härte der Schicht. In der Regel erhöhen organische Stoffe den Glanz einer Oberfläche. Durch den Zusatz kolloidaler Regulatoren (wie z. B. Gelatine) wird nach Rosenberg ([Ros32, S. 8]) das Ruhepotential der Elektrolyse nicht verändert, das Abscheidopotential aber stark erhöht.

Die Mechanismen der Wirkung der Additive sind häufig unerforscht oder aber unveröffentlichtes Firmen-Know-How. In der Praxis begnügt man sich oft damit, eine bestimmte Wirkung durch ein empirisch gefundenes Badrezept zu erzielen. Diese werden vereinzelt in

der Literatur mitgeteilt (vgl. [Ebe79, S. 239 ff.]; [Int67, S. 46 ff.]; [Sch52, S. 216 ff.]). Einige Badzusammensetzungen für die Nickelabscheidung sind in Tab. 8.5 zusammengestellt.

Die galvanisch abgeschiedene Masse m eines Metalls lässt sich nach dem Faraday-Gesetz berechnen zu

$$m = \frac{M}{zF} Q = \frac{M}{zF} I \cdot t \quad (8.59)$$

mit M [kg/m³] Molmasse, z Wertigkeit des abgeschiedenen Metalls, Q [C] Ladung, I [A] Strom, t [s] Zeit. Unter Beachtung der Dichte ϱ [kg/m³] (Tab. 8.6) sowie Einführung der Stromdichte $j := I/A$ [A/m²] kann die Schichtdicke s [m] in Abhängigkeit von der Zeit berechnet werden:

$$s(t) = \beta \cdot \frac{M}{\varrho z F} j \cdot t \quad (8.60)$$

darin ist β die Stromausbeute. Abb. 8.11 visualisiert die erreichbaren Schichtdicken für die Vernickelung für eine Stromausbeute von 92 %.

Nickelschichten von unter 3 µm Mächtigkeit verleihen einer Oberfläche lediglich ein gefälligeres Aussehen. Eine Schutzwirkung gegen Korrosion kann bei Schichtdicken von mehr als 10 µm erreicht werden, wenn sichergestellt wird, dass die Beschichtungen porenfrei sind und Beschichtungskanten unverletzt bleiben. Bei mechanisch belasteten Bauteilen ist eine Schichtdicke von mehr als 20 µm sinnvoll (vgl. [Sch52, S. 218]). Hierbei ist zu beachten, dass eine Nickelschicht auf einem Werkstück gut haftet. Je nach Material kann es daher erforderlich sein, in einer Vorbehandlung zunächst eine dünne Kupferzwischenschicht

Tab. 8.5 Zusammensetzung ausgewählter Nickelbäder

	A	B	C	D
Komponente	Watts	Watts	Glanznickel	Sn-Ni-Bad
NiSO ₄ · 7 H ₂ O	210	250	240	
NiCl ₂ · 6 H ₂ O	60	45	45	250
H ₃ BO ₃	30	30	30	
CoSO ₄ · 7 H ₂ O			15	
SnCl ₂ · 2 H ₂ O				50
Na-formiat		k. A.	30	
NH ₄ HF ₂				40
NH ₄ OH				35
ϑ [°C]	55	70	60	70
pH	3	3	k. A.	2,5
j [A/dm ³]	4,3	k. A.	1–10	2,7
Oberfläche	Matt	Glänzend	Glänzend	Hart,spröde
Quelle	[Int67]	[Int67]	[Ebe79]	[Int67]

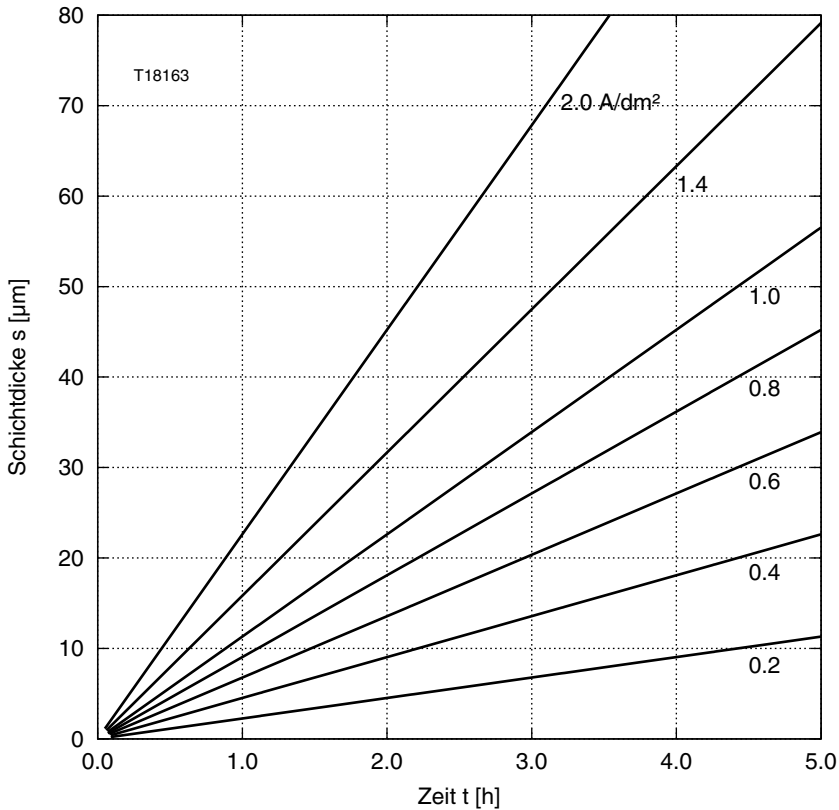


Abb. 8.11 Schichtdicken bei der galvanischen Vernickelung in Abhängigkeit von der Galvanisierdauer. Parameter ist die Stromdichte j [A/dm²]. Die Stromausbeute ist mit $\beta = 0,92$ berücksichtigt. (Quelle: [Sch52, S. 218])

von z. B. 5 μm galvanisch aufzubringen. Sehr anspruchsvolle Bauteile wie z. B. federbelastete elektrische Kontaktklemmen für hohe Ströme erfordern sehr aufwändige, mehrlagige galvanische Schichten.

8.5.2 Versuchsanleitung Nickel-Galvanik

Versuchsaufbau Im Versuch ist die galvanische Vernickelung von Kupferblech durchzuführen. Die Verwendung von Nickel ist zwar als problematisch anzusehen, vermutlich aber weniger problematisch als z. B. die Verchromung. Im letzteren Fall würden giftige Chromsalze der Wertigkeitsstufe 6 eingesetzt. Die Beschichtung von Kupferblech ist vorteilhaft,

Tab. 8.6 Eigenschaften von Metallen für galvanische Beschichtungen

Element	Ord.Z.	z	M [g/mol]	ρ g/cm ³
Chrom Cr	24	6	51,996	7,14
Cobalt Co	27	2	58,933	8,89
Nickel Ni	28	2	58,693	8,91
Kupfer Cu	29	1,2	63,546	8,92
Zink Zn	30	2,4	65,409	7,14
Silber Ag	47	1	107,868	10,49
Cadmium Cd	48	2	112,411	8,64
Zinn Sn	50	2	118,710	7,29
Gold Au	79	1,3	196,967	19,32
Blei Pb	82	2	207,2	11,34

da Nickelbeschichtungen auf Kupfer gut haften. Kupfer ist als Basiswerkstoff in der Technik selten, allerdings werden häufig andere Werkstoffe vor einer Vernickelung zunächst galvanisch verkupfert.

Der experimentelle Aufbau ist sehr einfach gehalten und besteht aus einem Becherglas ($V = 250\text{ mL}$), in das etwa 120 mL Elektrolyt eingefüllt wird. Als Elektroden dienen Blechstreifen (Breite 15 mm , Länge 150 mm) aus Kupfer für die Kathode bzw. Nickel als Anode. Die Blechstreifen werden mit passenden Haltern fixiert: Elektrodenabstand 40 mm , Eintauchtiefe ca. 30 mm . Die Elektroden werden mit einer Hilfsmarkierung in Form einer kleinen Bohrung oder einer Einkerbung zur behelfsweisen Einstellung der Eintauchtiefe versehen und frisch geschliffen. Die Flächen sollten nicht berührt werden, um eine Verschmutzung zu vermeiden. Es handelt sich um einen Versuchsaufbau mit einer sehr kleinen Niederschlagsfläche. Die Kleinheit des Versuchsaufbaus besitzt den Vorteil, den Verbrauch der leider giftigen Chemikalien gering zu halten.

Versuchsdurchführung Als Elektrolyt wird eine Watts-Lösung verwendet, deren Zusammensetzung in Tab. 8.5 angegeben ist. Es ist empfehlenswert, die Lösung entweder zu erwärmen oder bereits am Vortrag anzusetzen, da sich die Borsäure bei Raumtemperatur nur langsam löst.

Die Elektrolyse kann abweichend von technisch üblichen Bedingungen erfolgen. Das Arbeiten bei Raumtemperatur vereinfacht den Aufbau. Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse nicht gerührt um die Gasbildung an der Kathode beobachten zu können.

In der Literatur werden zur Angabe von Galvanikbedingungen oftmals Stromdichten angegeben. In Laboren mit einfacher Ausstattung ist es jedoch wesentlich einfacher, statt einer Stromdichte eine Spannung aus einem Standardnetzteil experimentell vorzugeben. Zur Festlegung dient ein Vorversuch, bei dem die Spannung manuell variiert und der zugehörige

Strom gemessen wird. Der Spannungsabgriff erfolgt direkt an den Klemmen der Elektroden. Im einem durchgeführten Vorversuch wurde bei einer Spannung von 1,45 V ein Strom von etwa 80 mA erreicht, was einer Stromdichte von 170 A/m^2 entspricht. Dieser Wert liegt in der Größenordnung technischer Vernickelungen (vgl. Abb. 8.11). Die im Vorversuch erhaltene Spannung wird bei dem Versuch konstant gehalten. Die Masse der Kathode wird gravimetrisch überwacht.

Laborprotokoll

Während der Messung sind Zeitpunkt, Spannung und Strom zu notieren. Ferner ist zur Interpretation die Überwachung der Temperatur sinnvoll. Es ist ausreichend, in einem Abstand von etwa 1 min Daten zu notieren. Die Ermittlung äquidistanter Messpunkte ist für die Auswertung vorteilhaft, aber nicht unbedingt erforderlich. Ferner sind die übrigen Bedingungen der Elektrolyse (Temperatur, Gasbildung, Farbe des Elektrolyten sowie die Eigenschaften der erhaltenen galvanischen Beschichtung) zu notieren.

Versuchsauswertung

Im Versuch wurde der Elektrolysestrom in Abhängigkeit von der Elektrolysedauer notiert. Das Ergebnis ist in Abb. 8.12 dargestellt. Die Spannung betrug 1,45 V. Während der Dauer von 2070 s wurde 61 mg Nickel abgeschieden.

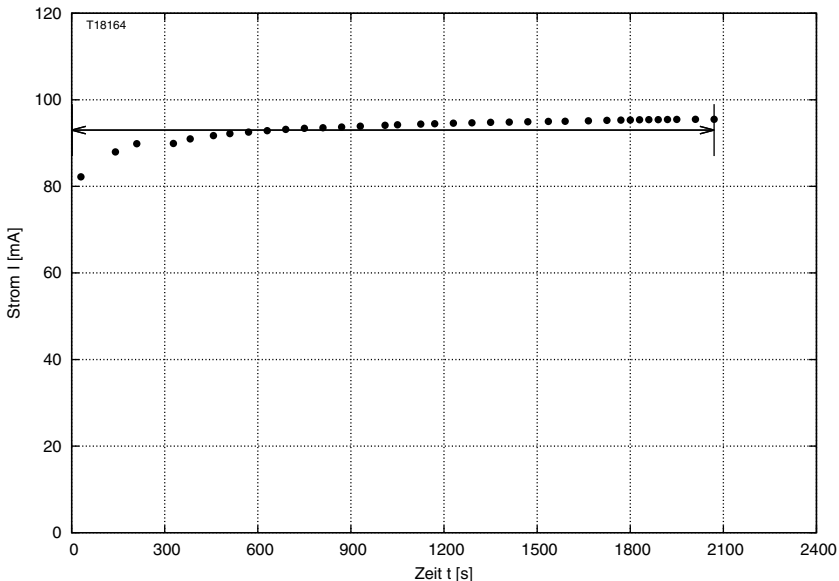


Abb. 8.12 Strom bei der galvanischen Vernickelung in Abhängigkeit von der Galvanisierdauer. Eingezeichnet ist der durch numerische Integration ermittelte Mittelwert des Stroms

Der Abbildung ist die Elektrolysedauer von 2070 s zu entnehmen. Der Strom betrug anfangs 82 mA und stieg asymptotisch auf etwa 95 mA an. Bereits nach etwa 3 min waren auf der Kupferkathode Gasbläschen deutlich zu erkennen.

Die übertragene Ladung folgt aus der Integration der Strom-Zeitkurve zwischen dem Anfangszeitpunkt t_1 und dem Endzeitpunkt t_2 .

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt = \bar{I}(t_2 - t_1) \quad (8.61)$$

Die übertragene Ladung kann auch durch das Produkt aus mittlerem Strom $\bar{I}$ und der Zeitspanne ausgedrückt werden. Unter Verwendung der numerischen Integration wurde ein mittlerer Strom in Höhe von 93 mA ermittelt. Die theoretisch abgeschiedene Masse kann aus dem mittleren Strom ermittelt werden. Es wird erhalten:

$$\begin{aligned} m &= \frac{M}{zF} \bar{I}(t_2 - t_1) \\ &= \frac{58,693 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{2 \cdot 96.485 \text{ C/mol}} \cdot 93 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot (2070 \text{ s}) \\ &= 58,5 \text{ mg} \end{aligned} \quad (8.62)$$

Die relative Abweichung zwischen gemessenem und abgeschiedenen Wert beträgt $(61 - 58,5)/58,5 = 0,04$. Es ist allerdings zu beachten, dass unter Berücksichtigung einer Stromausbeute von z. B. 92 % ein theoretischer Wert von 53,8 mg zu erwarten gewesen wäre. Der experimentell ermittelte Wert liegt damit zu hoch. Die relative Abweichung beträgt 0,13 und ist auf Messunsicherheiten zurückzuführen. Unter Berücksichtigung der großen Einfachheit des Versuchsaufbaus ist eher hervorzuheben, dass die Ergebnisse in gleicher Größenordnung liegen. Größere Elektrodenflächen, längere Versuchszeiten, eine präzise Zeitmessung würden die Genauigkeit der Messung verbessern. Ferner ist es erforderlich, die Elektroden insbesondere nach der Benutzung sorgfältig zu trocknen. Für eine Präzisionsmessung ist auch die Reinheit der eingesetzten Chemikalien von Interesse.

Materialien

Becherglas (250 mL), Nickelelektrode, Kupferelektrode, Elektrodenhalter, Voltmeter, Milliampereometer, Stoppuhr. An Chemikalien werden benötigt: Nickelsulfatheptahydrat, Nickelchloridhexahydrat, Borsäure.

Sicherheitshinweise

Nickel und seine Salze führen bei vielen Menschen zu allergischen, entzündlichen Hautreaktionen. Nickelmetall und Nickelsalze sind gesundheitsschädlich, insbesondere krebserregend. Diese Gefahr tritt insbesondere bei der Aufnahme über die Atemwege und die Schleimhäute auf. Bei Umgang ist höchste Aufmerksamkeit erforderlich. Schutzbrille, Handschuhe, sorgfältige Handhabung. Verspritzte oder verlorene Materialmengen sofort mit

feuchtem Papiertuch aufnehmen. Die verwendeten Nickelsalze sind gut wasserlöslich. Auf mögliche Verschleppungen achten.

Borsäure ist als reproduktionstoxisch eingestuft. Vorsichtig handhaben und Substanzverschleppungen verhindern.

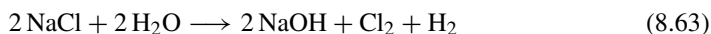
Lösungen sind nach Benutzung in Behälter für anorganische Lösungen zu geben. Der Arbeitsplatz und die verwendeten Geräte sind nach der Benutzung sorgfältig zu reinigen.

In Schulen ist die Verwendung der Nickelsalze verboten.

8.6 Chlor-Alkali-Elektrolyse

8.6.1 Theorie der Chlor-Alkali-Elektrolyse

Chlor ist ein sehr wichtiges Vorprodukt der chemischen Industrie und wird mittels der Chlor-Alkali-Elektrolyse hergestellt. Als Rohstoff kommt Kochsalz NaCl zum Einsatz, das z. B. in Bergwerken gewonnen wird. Aus diesem wird eine wässrige Lösung bereitet, die als Salzsole bezeichnet wird. Bei der Elektrolyse entstehen elementares Chlor Cl₂, Natronlauge NaOH und Wasserstoff. Erhalten werden drei verschiedene Produkte, die in einem festen Mengenverhältnis zueinander stehen gemäß



Die Reaktionen laufen in wässriger Phase ab. In sehr geringem Umfang kommt auch die Elektrolyse von Salzsäure als Alternativverfahren zum Einsatz. Andere Verfahren wie z. B. die Schmelzflusselektrolyse von Alkalichloriden besitzen keine technische Bedeutung, da der Bedarf an metallischem Natrium vergleichsweise sehr gering ist.

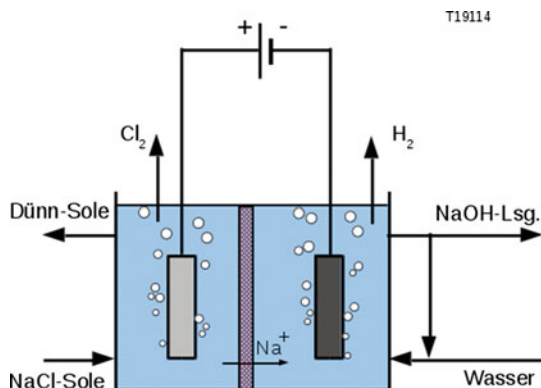
Der weltweite Bedarf an Chlor betrug 2010 etwa $77 \cdot 10^6$ t/a (vgl. [Bae13, S. 628]). Der Wert ist leicht fallend. In Europa betrug die in 2017 erzeugte Menge $10 \cdot 10^6$ t/a, die Hälfte davon wurde in Deutschland hergestellt (vgl. [Wij17]). Die entstehende Natronlauge ist ein ebenfalls begehrter Rohstoff für die chemische Industrie und andere Anwender. Der Bedarf kann in etwa durch die Chlor-Alkali-Elektrolyse gedeckt werden.

Zur Chlor-Alkali-Elektrolyse stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Hervorhebenswert ist das sog. Membranverfahren, das aktuell andere Elektrolyseverfahren verdrängt. In Europa hat das Membranverfahren bereits einen Marktanteil von 80 % erreicht.

Abb. 8.13 zeigt schematisch den Aufbau des Membranverfahrens (vgl. [Bue86, S. 167]). Kennzeichen ist die Trennung des Kathoden- und des Anodenraums durch eine ionenleitende Membran. Im Anodenraum wird die Salzsole eingesetzt. Chlorid wird zum elementaren Chlor oxidiert:



Abb. 8.13 Schematische Darstellung des Membranverfahrens der Chlor-Alkali-Elektrolyse



Die Reaktion findet auf der Anodenoberfläche statt, die frei werdenden Elektronen werden über den äußeren Leiter abgeführt. Das Standardpotential der Reaktion ist mit $E^0 = +1,36 \text{ V}$ angegeben.

An der Anode kann eine Parallelreaktion stattfinden und zwar die Oxidation des Wassers zu Sauerstoff und H^+ -Ionen gemäß



mit dem Standardpotential $E^0 = +1,23 \text{ V}$. Anhand der Standardpotentiale wäre zu erwarten, dass an der Anode (überwiegend) Sauerstoff entsteht. Die Bildung des Sauerstoffs ist an den verwendeten Anodenmaterialien kinetisch gehemmt. Dies drückt sich durch messbare Überspannungen aus. Die Bildung von Chlor wird demnach aus kinetischen Gründen bevorzugt ablaufen. Verunreinigungen durch Sauerstoff sind jedoch möglich und treten in der Größenordnung von 1 Vol% auf.

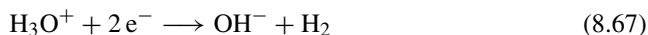
Eine Folge der Anodenreaktion ist die Entfernung der Chloridionen durch Reaktion zum Chlor. Die in der Lösung vorhandenen Na^+ -Kationen wandern zum Erhalt der Elektroneutralität durch die ionenleitende Membran in den Kathodenraum. Hier findet die Reduktion von Wasser statt (vgl. [Sch74, S. 129])



Das Standardpotential für diese Reaktion beträgt $E^0 = -0,828 \text{ V}$ (vgl. [Ham15, S. 369]). Die reversible Zellspannung ergibt sich aus der Differenz der Standardpotentiale und beträgt 2,18 V. Praktisch kommen je nach Elektrodenmaterial noch Überspannungen hinzu. Typische Spannungen für die Durchführung des Membranverfahrens liegen bei etwa 2,8 V.

Chlor ist ein sehr reaktives Element. Dies ist bei der Auswahl des Anodenmaterials zu beachten. Es ist unter bestimmten Umständen sogar möglich, edle Metalle wie Gold und Platin anzugreifen. Industriell wird als Anodenwerkstoff Titan eingesetzt, der eine hinreichend gute Beständigkeit aufweist.

Gelegentlich wird die Auffassung vertreten, dass es auch möglich sei, im Katholyten enthaltene Hydroxoniumionen zu entladen gemäß

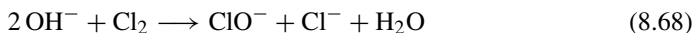


Zur Entkräftung dieser Auffassung gibt Hamann ([Ham15, S. 433]) die Begründung, dass die Konzentration der Hydroxoniumionen in basischer Lösung zu gering ist und die Auto-dissoziation des Wassers zu langsam erfolgt. Die direkte Reduktion des Wassers ist daher die maßgebliche Reaktion.

Die gebildeten Hydroxidionen finden in den durch die Membran wandernden Na^+ -Ionen die zur Erreichung der Elektroneutralität der Lösung erforderlichen Gegen-Ionen. Als Katholyt wird keinesfalls reines Wasser eingesetzt. Als Katholyt wird eine etwa 30%ige Natronlauge eingesetzt, die sich bei der Durchströmung durch den Kathodenraum in geringem Maße durch Aufnahme der Ionen aufkonzentriert. In einem stetigen Teilstrom wird Natronlauge abgeführt. Fehlendes Wasser wird ergänzt (vgl. Abb. 8.13). Als Kathodenmaterial kommen Eisen oder Nickel zum Einsatz. Beide Metalle sind im basischen Millieu ausreichend langlebig.

Ein besonderes Augenmerk ist auf die Funktionsweise des Membranwerkstoffs zu richten. Die Anforderungen an den Werkstoff sind enorm. Erforderlich ist eine ausreichende mechanische Festigkeit und chemische Beständigkeit. Es herrschen sehr unterschiedliche pH-Werte auf beiden Seiten der Membran und die Elektrolyten verfügen über eine hohe Salzkonzentrationen. Oxidierend wirkende Stoffe (z. B. Cl_2), die im Anolyten gelöst sind, belasten ebenfalls den Werkstoff.

Eine wichtige Anforderung an die Membran ist, dass möglichst nur Kationen durch die Membran diffundieren können. Sollten Anionen durch die Membran treten können, so tritt eine unerwünschte Nebenreaktion auf:



Es handelt sich dabei eine sog. Disproportionierungsreaktion des Chlors. Dies bedeutet, dass elementares Chlor mit der Oxidationsstufe 0 in zwei Verbindungen zerfällt. Eine der Verbindungen besitzt eine niedrigere Oxidationsstufe, eine andere Verbindung eine höhere Oxidationsstufe. Das Chlorid-Ion besitzt die Oxidationsstufe -1 , im Hypochlorit-Ion ClO^- besitzt das Chlor die Oxidationsstufe $+1$. Das Hypochlorit selbst ist unbeständig und kann zum Chlorat weiter reagieren (vgl. [Tag84, S. 92 ff.]).



Im Chlorat-Anion besitzt das Chlor sogar die Oxidationsstufe $+5$.

In der Regel ist die Bildung des Hypochlorit-Anions unerwünscht, da dies die Reinheit der Produkte sowie die Produktausbeute herabsetzt. In einigen Anlagen ist das Hypochlorit allerdings das gewünschte Endprodukt, das Anwendung als Wirkstoff in Sanitätreinigern

oder auch als Bleichmittel findet. Die Herstellung erfolgt durch eine Elektrolyse, bei der Anolyt und Katholyt gezielt vermischt werden.

Die Membran besteht aus einem Kunststoffgerüst aus perfluoriertem Polyethylen (PTFE). Das Grundgerüst verfügt über Seitenketten, die Sulfonsäure- ($-\text{SO}_2-\text{O}^-$) oder Carbonsäure-Gruppen ($-\text{COO}^-$) enthalten. Diese sauren Gruppen geben in wässriger Lösung durch Dissoziation ein Proton ab und verfügen damit über eine negative Ladung. Es besteht eine funktionale Ähnlichkeit zu Ionenaustauschermaterialien. Um die gewünschte Funktion der Membran zu gewährleisten, bedarf es eines gewissen Porenanteils. Die Poren verfügen dabei über sehr kleine Durchmesser in der Größenordnung von 1 nm. Wassermoleküle müssen durch Quellung eintreten können. Andererseits ist es erforderlich, dass die Porendurchmesser nicht so groß sind, als dass die Membran im hydraulischen Sinn undicht ist. Abb. 8.14 zeigt in Anlehnung zu den Untersuchungen von Gierke et al. ([Gie81]) einen fiktiven Querschnitt durch eine solche Membran (vgl. [Beh16, S. 262]).

Die Poren innerhalb der Membran bilden ein verzweigtes Netzwerk. Natrium-Kationen sind imstande, in dieses Porensystem einzudringen und an den negativen Gruppen leichte Bindungen einzugehen. Den Kationen ist es möglich, von einer Gruppe zur Nachbargruppe per Diffusion zu wechseln. Anionen können in das Porensystem nicht oder nur erschwert eindringen, da die zahlreichen negativen Ladungen der Gruppen abstoßende Kräfte auf Anionen ausüben.

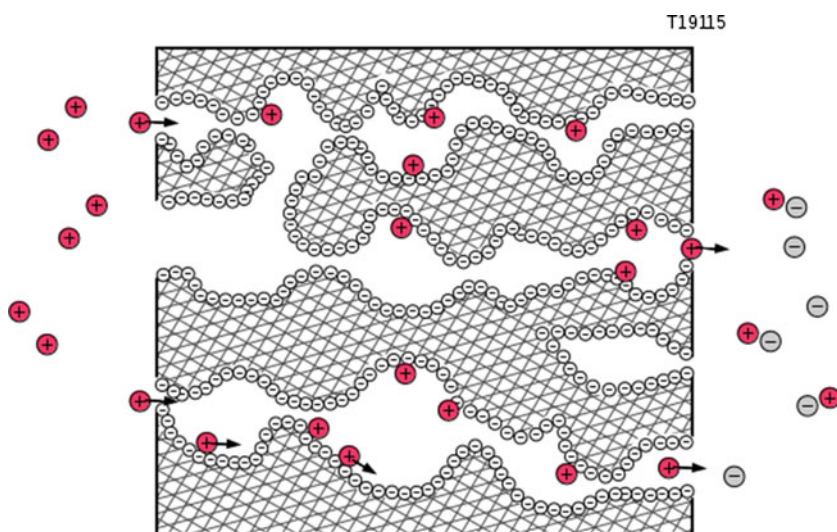


Abb. 8.14 Schematischer Aufbau des Membran-Werkstoffs. Die Wände eines verzweigten Porensystems sind mit negativ geladenen Seitenketten ausgekleidet. Dies verleiht Na^+ -Kationen eine gewisse Beweglichkeit, OH^- -Anionen hingegen erfahren Potentialbarrieren und können das Porensystem nicht passieren

Der Unterschied in der Durchlässigkeit der Membran für Anionen und Kationen stellt ein Qualitätsmerkmal für den Membranwerkstoff dar und bestimmt die Reinheit der Produkte. Von Bedeutung ist der Chloridgehalt in der erzeugten Natronlauge oder die Konzentration des Hypochlorits in der Dünnsol. Der Transport der unerwünschten Komponenten durch die Membran wird als „Crossover“ bezeichnet.

Ein früher Membran-Typ wurde in den 1970er Jahren von der Fa. Du Pont entwickelt und unter dem Namen Nafion vermarktet. Heute sind zahlreiche Membrantypen auch anderer Hersteller verfügbar.

8.6.2 Versuchsanleitung Chloralkali-Elektrolyse

Versuchsaufbau

Abb. 8.15 zeigt einen einfachen Aufbau einer Elektrolysezelle. Es handelt sich um einen Aufbau, der aus PVC-Rohrmaterialien gefügt wurde. In der Symmetrieebene befindet sich eine für Kationen durchlässige Membran. Im konkreten Fall kommt eine EPDM-Membran mit dem Handelsnamen „VANADion-20 untreated“ zum Einsatz. Eine Abdichtung der beiden Halbräume erfolgt durch O-Ringe aus einem beständigen Polymerwerkstoff.

In beide Halbräume tauchen Graphitelektroden (Durchmesser 8 mm, Eintauchtiefe 54 mm) ein. Als Anolyt wird eine konzentrierte Kochsalzlösung (einfache Speisesalzqualität,

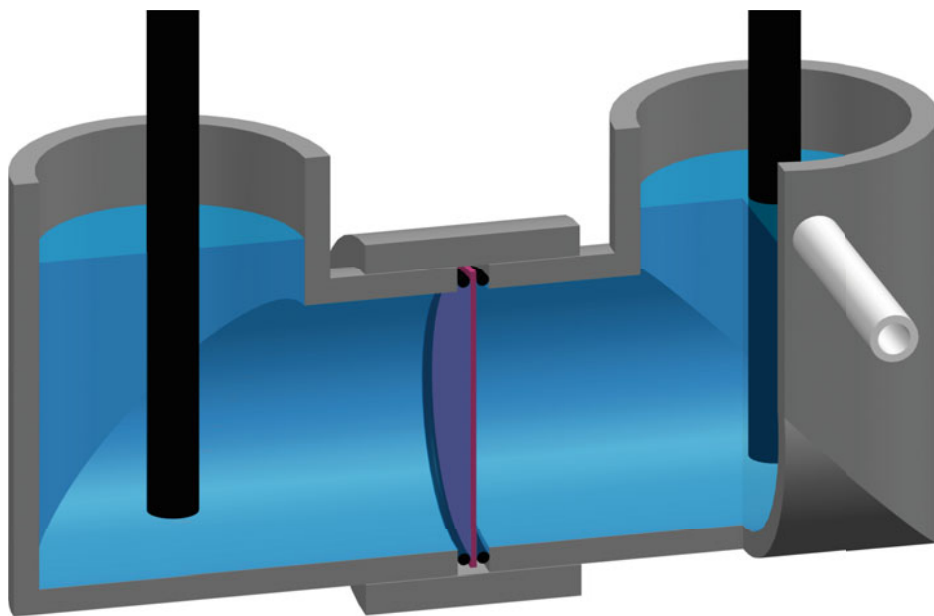


Abb. 8.15 Einfacher Aufbau einer Chlor-Alkali-Elektrolysezelle

ca. 360 g/L) verwendet. Als Katholyt kommt entgegen der industriellen Praxis nicht Natronlauge zum Einsatz, sondern eine konzentrierte Lösung von Kaliumnitrat (315 g/L) (vgl. [Pas01]).

Die Elektroden werden mit einem Netzteil verbunden, das einen geregelten Strom liefert. In den Zuleitungen der Elektroden wird ein 2- Ω -Shunt integriert. Dies erlaubt eine simultane Messung von Spannung und Strom.

Elektrodenvorbehandlung

Es wird empfohlen, die Elektroden in einer separaten Elektrolyse einzusetzen und hierdurch vorzubehandeln. In einem sehr einfachen Experiment kann Hypochlorid erzeugt werden. Hierzu werden die Elektroden in ein Becherglas (250 mL, hohe Bauform) gebracht. Zur Vermeidung eines Kurzschlusses sollte ein passender Elektrodenhalter verwendet werden. Das Becherglas wird mit verdünnter Kochsalzlösung gefüllt. Wolf ([Wol80, S. 72]) empfiehlt eine Elektrolyse mit 20 V Spannung. Die Bildung von Hypochlorit kann anhand der bleichenden Wirkung festgestellt werden. Ein kleines Stück eines bunt bedruckten Baumwollstoffs, das an der Anode angebracht wird, entfärbt sich in dieser Zeit. Bei der Elektrolyse entsteht Chlorknallgas.

Versuchsdurchführung

Die Chloralkali-Elektrolyse erfordert theoretisch eine Spannung von etwas mehr als 2,5 V (vgl. [Tag84, S. 95]). Im Laborexperiment kann mit einer Spannung z. B. von 4,5 V gearbeitet werden. Im vorliegenden Fall wird in einem Vorversuch eine Spannung von 4,5 V eingestellt und der zugehörige Strom gemessen. Im Hauptversuch wird dieser Wert des Stroms geregelt und die zugehörige Spannung in regelmäßigen Abständen gemessen. Die Elektrolyse wird genau für 15 min aufrecht erhalten.

Am Ende der Elektrolyse sind fünf Proben (10 mL) des Katholyten zu entnehmen. Drei der Proben dienen der Ermittlung der NaOH-Konzentration. Eine der Proben kann verwendet werden, Chlorid im Katholyten nachzuweisen. In einer letzten Probe kann die Bildung des Hydroxids mittels pH-Indikator Phenolphthalein nachgewiesen werden.

Das Volumen des Katholythen ist gravimetrisch zu ermitteln. Dies kann während des Befüllens erfolgen, in dem der Vorratsbehälter vor und nach der Befüllung sowie der Überlauf gewägt wird.

Im Katholyt kann ein qualitativer Nachweis von Chlorid-Ionen vorgenommen werden. Hierzu werden 0,5 mL einer 0,5 M AgNO_3 -Lösung in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt. Einige Tropfen des Katholyten werden zugegeben. In Anwesenheit von Chloriden bildet sich ein weißer Niederschlag.

Laborprotokoll

Das Laborprotokoll sollte die Elektrolysedauer, Strom und Spannung enthalten. Das Volumen des Katholythen. Die Titration gegen eine 0,1 M HCl-Maßlösung ist zu dokumentieren.

Versuchsauswertung

Strom und Spannung der Elektrolyse sind in Abb. 8.16 dargestellt. Der Strom wird mit konstant 1,23 A abgelesen. Die Dauer der Elektrolyse betrug 895 s. Die Spannung betrug im Mittel 4,5 V, schwankt allerdings mit unerwartet hoher Amplitude um diesen Mittelwert.

Die Katholytlösung wird mit Silbernitrat positiv auf Chloride getestet. Die verwendete Membran oder der verwendete Versuchsaufbau zeigt offenbar Imperfektionen. Ein Test mit Phenolphthalein weist eine intensive basische Reaktion nach. Die Konzentration des Hydroxids im Katholyten wird maßanalytisch bestimmt: Vom Katholyten wurde mittels einer Pipette eine 10 mL-Probe entnommen und mit 0,1 M HCl titriert. Der Verbrauch wurde mit 11,1 mL ermittelt. Das Volumen des Kathodenraums beträgt 0,110 L.

Mit diesen Angaben kann eine Ausbeuteberechnung durchgeführt werden. Im ersten Schritt wird hierzu aus den elektrischen Daten die theoretische Stoffmenge des entstandenen Hydroxids berechnet ($z = 1$):

$$n_{\text{theor.}} = \frac{Q}{zF} = \frac{I \cdot \Delta t}{zF} = \frac{1,23 \text{ A} \cdot 895 \text{ s}}{96.485 \text{ C/mol}} = 0,01141 \text{ mol} \quad (8.70)$$

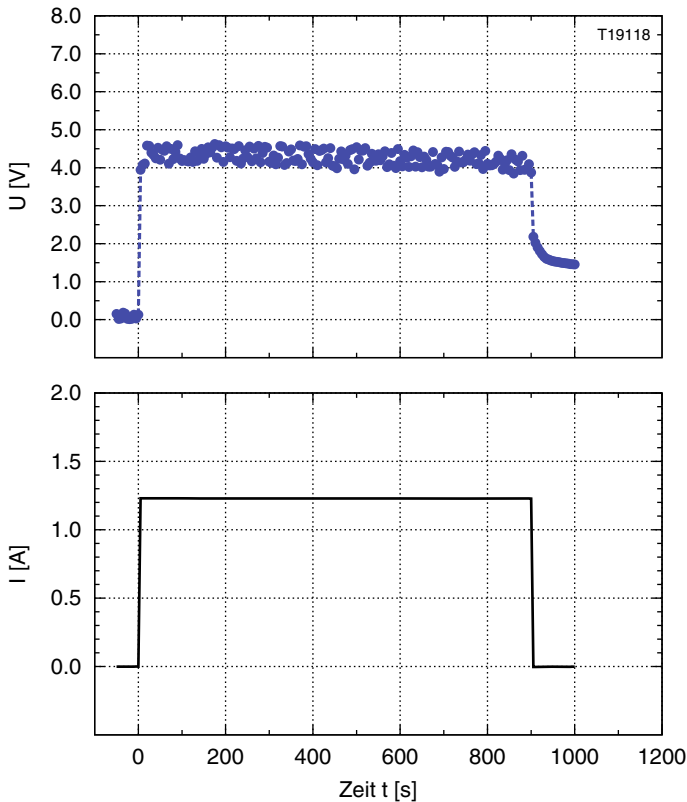


Abb. 8.16 Strom- und Spannungsverlauf während der Chlor-Alkali-Elektrolyse

Mit den Daten der Titration wird zunächst die Konzentration des Katholyten bestimmt. Es gilt

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \quad (8.71)$$

bzw.

$$c(\text{NaOH}) = \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})} \cdot c(\text{HCl}) = \frac{11,1 \text{ mL}}{10,0 \text{ mL}} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 0,111 \text{ mol/L} \quad (8.72)$$

Die Stoffmenge des Katholyten beträgt

$$n_{\text{exp.}} = c(\text{NaOH}) \cdot V = 0,111 \text{ mol/L} \cdot 0,110 \text{ L} = 0,0122 \text{ mol} \quad (8.73)$$

Die Ausbeute stellt das Verhältnis dar zwischen der experimentell ermittelten Stoffmenge und der aus den elektrischen Daten berechneten Stoffmenge:

$$\eta = \frac{n_{\text{exp.}}}{n_{\text{theor.}}} = \frac{0,0122 \text{ mol}}{0,0114 \text{ mol}} = 1,07 \quad (8.74)$$

Die experimentell ermittelte Menge liegt in diesem Fall oberhalb der theoretisch berechneten Menge. Die theoretische Ausbeute, bezogen auf die Natronlauge, wird in der Literatur mit einem Wert von 0,98 angegeben.

Die Abweichungen hierzu sind selbstverständlich auf Experimentierfehler zurückzuführen. Insbesondere unsauberes Arbeiten, d. h. Verschleppung von Substanzmengen aus Vorversuchen (Restentleerbarkeit der Zelle!) oder fehlerhafte Ermittlungen von Volumina sind wahrscheinlichste Fehlerquellen. Didaktisch ist die Diskussion der Fehlerquellen und die Klärung der Frage, wie sich eine fehlerhafte Angabe auf das Ergebnis auswirkt, sehr wertvoll. Diskutiert werden kann auch, mit welchen Maßnahmen der experimentelle Fehler verbessert werden kann. Statt das Volumen des Katholyten zu ermitteln, wäre eine denkbare Alternative, diesen mittels einer Vollpipette definiert zuzugeben!

Materialien

Chemikalien: Kochsalz, Kaliumnitrat, Maßlösung 0,1 M HCl, Silbernitrat-Lösung zum Chloridnachweis. Phenolphthalein-Lösung (0,1 g in 100 mL Ethanol). Geräte: Graphitelektroden 8 mm, Reaktionsbehälter mit ionenleitender Membran, geregeltes Labornetzteil (20 V, 5 A), zwei Multimeter, Datenlogger.

Sicherheitshinweise

Chlor ist ein starkes Oxidationsmittel. Schleimhäute, Augen und Atemwege können verätzt werden. Körperkontakt ist zu vermeiden. Chlor und Chlorwasserstoff nicht einatmen. Eine Mischung von Chlor und Wasserstoff wird als Chlorknallgas bezeichnet. Im Fall einer Zündung entsteht Chlorwasserstoffgas, das ebenfalls ätzend wirkt. Zündquellen jeglicher Art sind daher fern zu halten. Hier zählt auch Tageslicht oder intensives Kunstlicht!

8.7 Übungsaufgaben

Aufgaben

Aufgabe 8.7.1 Verluste bei der Elektroraffination

Welche Verluste entstehen bei der Elektroraffination von Kupfer?

Aufgabe 8.7.2 Energiebedarf der Elektroraffination

Eine Elektroraffination von Kupfer wird mit einer Spannung von 0,3 V und einem Strom von 100 A durchgeführt. Die Kathodenoberfläche beträgt 1 m^2 . Berechnen Sie, wieviel Kupfer in einer Stunde abgeschieden wird und die zugehörige elektrische Arbeit. Geben Sie an, wie hoch der Energiebedarf [kWh] für die Herstellung von 1000 kg Kupfer ist. Verluste sind zu vernachlässigen.

Aufgabe 8.7.3 Temperaturerhöhung

Eine Raffination wird mit einer Betriebsspannung 0,3 V betrieben. Wie wirkt sich die Anhebung der Temperatur von 20°C auf 80°C auf die erforderliche Betriebsspannung aus?

Aufgabe 8.7.4 Ätzhgeschwindigkeit

In einer Lösung befinden sich Fe^{3+} -Ionen mit einer Konzentration von $3,5 \text{ mol/L}$. Die Diffusivität betrage $D = 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Mit dieser Lösung soll eine Kupferoberfläche geätzt werden. Berechnen Sie die Dicke der Diffusionsgrenzschicht nach 3 min, die zugehörige Stoffstromdichte [$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$] und die Ätzhgeschwindigkeit in [$\text{g}/(\text{m}^2 \text{ s})$].

Aufgabe 8.7.5 Stromdichte während des Ätzens

Eine Platine mit Kupferbeschichtung wird mit Eisen-III-Chloridlösung geätzt. Die momentane Ätzhgeschwindigkeit wird mit $0,1 \text{ g}/\text{m}^2\text{s}$ angegeben. Die Kupferatome geben während des Ätzens jeweils zwei Elektronen an die Kationen des Ätzmittels ab. Berechnen Sie die Stromdichte an der Phasengrenze.

Aufgabe 8.7.6 Diffusivität

Die Diffusivität von Fe^{3+} -Ionen bei 25°C ist mit $0,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ angegeben. Berechnen Sie einen Schätzwert für die Diffusivität bei der Temperatur 45°C . Beachten Sie dabei, dass die dynamische Viskosität des Lösungsmittels Wasser eine Funktion der Temperatur ist.

Aufgabe 8.7.7 Ätzdauer

Abb. 8.17 zeigt einen Querschnitt durch eine unvollständig geätzte Leiterbahn. Im unteren Bildteil ist ein Faserverbundkunststoff mit künstlicher rauher Oberfläche zu sehen, die in eine Kupferschicht hineinragt. Die Kupferschicht im linken Bildteil war durch eine Lackschicht vor dem Ätzbad geschützt. Die rechte Seite wurde für eine Zeitspanne τ geätzt. Diese Ätzdauer soll abgeschätzt werden.

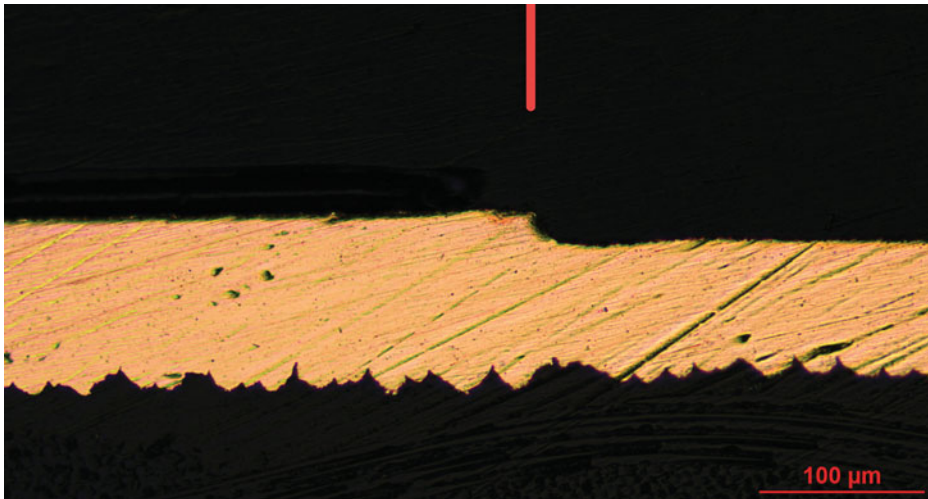


Abb. 8.17 Querschnitt durch eine Platine mit unvollständig geätzter Leiterbahn. Die Platine wurde in einem härtenden Harz eingebettet, geschnitten, poliert und mit einem Auflichtmikroskop abgelichtet

Aufgabe 8.7.8 Stromausbeute

Für die Schmelzflusselektrolyse wird ein spezifischer Leistungsbedarf von 11 kWh/h bei einer Elektrolysespannung von 7 V angegeben. Wie hoch ist die theoretische Ausbeute bei diesem Prozess?

Aufgabe 8.7.9 Natriumtröpfchen

Im eigenen Experiment wurde in einer Magnesiumrinne Natrium erzeugt. Bei einer Spannung von 15 V und einem Strom von 1 A wurden brennende Natriumtröpfchen beobachtet, die im Abstand von 2 s erschienen. Berechnen Sie die Masse eines Tröpfchens.

Aufgabe 8.7.10 Natriumhydroxid

Im eigenen Experiment wird in einer Magnesiumrinne Natrium erzeugt. Dieses verbrennt an der Oberfläche unter Bildung von Natriumoxid Na_2O . Die Elektrolyse mit einem Strom von 1 A dauert 15 min. Nach Abschluss des Experiments wird die Magnesiumrinne zerkleinert und mit der anhaftenden Schmelze in ein Becherglas mit 150 ml Wasser gegeben. Das enthaltene Natrium bzw. Natriumoxid reagiert dort unter Bildung von Natriumhydroxid. Schätzen Sie den pH-Wert der Lösung ab.

Aufgabe 8.7.11 Energiebedarf der Wasserelektrolyse

Die theoretische Zersetzungsspannung von Wasser bei 25 °C beträgt 1,229 V. Pro Molekül H_2 werden 2 Elektronen transferiert. Berechnen Sie den Energiebedarf zur Herstellung von 1 m³ Wasserstoff, gemessen unter Normbedingungen. Lösungshinweis: 1 V = 1 J/C.

Aufgabe 8.7.12 Überspannung der Wasserelektrolyse

Ein Hersteller einer Elektrolyseapparatur gibt einen spezifischen Energiebedarf für die Herstellung von Wasserstoff in Höhe von 5,2 kWh/Normkubikmeter an. Berechnen Sie die Überspannung.

Aufgabe 8.7.13 Wasserstoff-Stoffmenge

In einem Elektrolyseur Bauart Hofmann befindet sich in dem Kathodenschenkel Gas mit dem Volumen 140 ml. Der Druck in dem Schenkel beträgt 993 hPa, die Temperatur 26 °C. Geben Sie die Stoffmenge des entstandenen Wasserstoffs an.

Aufgabe 8.7.14 Dauer einer Vernickelung

Auf einem Blech der Fläche 0,5 m² soll eine Schicht aus Nickel mit der Schichtdicke $s = 25 \mu\text{m}$ aufgebracht werden. Die Galvanik soll mit einer Stromdichte von 1 A/dm² und einer Spannung von 1,5 V erfolgen. Die Stromausbeute betrage $\beta = 0,9$. Wie lange dauert die Vernickelung?

Aufgabe 8.7.15 Energiekosten der Vernickelung

In einem Betrieb werden 1,0 t Nickel Anodenmaterial eingesetzt. Die Badspannung beträgt im Mittel 1,8 V, die Stromausbeute $\beta = 0,92$. Der Strompreis beträgt 0,20 EUR/kWh. Berechnen Sie Energieverbrauch [MWh] und die Kosten für die Verarbeitung.

Aufgabe 8.7.16 Stromausbeute

In der Literatur (vgl. [Sch52, S. 218]) ist der Hinweis enthalten, dass zur Abscheidung von 1,025 g Nickel die Ladung 1 Ah erforderlich ist. Dieser Wert entstammt einer Berechnung. Wie hoch ist die angenommene Stromausbeute?

Aufgabe 8.7.17 Energiebedarf der Chlorherstellung

Technische Elektrolysezellen der Chlor-Alkali-Elektrolyse arbeiten mit einer Spannung von 2,8 V. Wie hoch ist der Bedarf elektrischer Energie zur Herstellung von 1 t Chlor. In Deutschland beträgt die durchschnittliche Chlorproduktion etwa 5 Mio. t/a. Wie hoch ist die erforderliche elektrische Leistung.

Aufgabe 8.7.18 Produktmassenverhältnis

In welchem Massenverhältnis stehen die Produkte der Chloralkalielektrolyse? Wie hoch ist die produzierte Masse an Natriumhydroxid in Deutschland pro Jahr?

Aufgabe 8.7.19 Diskontinuierliche Chlor-Alkali-Elektrolyse

In einer Apparatur entsprechend Abb. 8.15 wird mit einem Strom von 1,2 A elektrolysiert. Das Volumen des Katholyten beträgt 0,1 L. Wie lange dauert es, bis der pH-Wert vom Wert 7 auf den Wert 12 angestiegen ist?

Lösungen

Lösung 8.7.1 Verluste bei der Elektroraffination

Die abgeschiedene Stoffmenge n ist der übertragenen Ladung $Q = I \cdot t$ proportional. Es gilt

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{I \cdot t}{zF} \quad (8.75)$$

Tatsächlich werden aber an der Anode nicht nur Cu-II-Ionen in Lösung gehen, sondern zusätzlich noch Zn^{2+} -, Ni^{2+} -Ionen usw. Dies mindert die Ausbeute an Reinkupfer. Die Abtrennung dieser Ionen ist eine der Aufgaben der Raffination. Ein echter Verlust an Kupfer tritt dadurch ein, dass in geringem Umfang Cu-I-Ionen in Lösung gehen, von denen ein Teil disproportioniert und in Folge der Disproportionierung in metallischer Form in den Anodenschlamm gelangt.

Verluste treten insbesondere dann auf, wenn die mechanische Festigkeit des erzeugten Elektrolytkupfers auf der Kathode schlecht ist und aus diesem Grund Anteile in den Anodenschlamm geraten. Um diesem Verlust entgegen zu wirken wird die technisch eingestellte Stromdichte j auf Werte in der Größenordnung $100 \dots 200 \text{ A/m}^2$ beschränkt.

Lösung 8.7.2 Energiebedarf der Elektroraffination

Die elektrische Leistung P beträgt $P = UI = 0,3 \text{ V} \cdot 100 \text{ A} = 30 \text{ W}$. Die elektrische Arbeit, die in einer Stunde umgesetzt wird, beträgt damit 30 Wh . Die in einer Stunde abgeschiedene Masse an Kupfer beträgt

$$m = \dot{m} \cdot \Delta t = \frac{M \cdot I \cdot \Delta t}{2F} = \frac{63,546 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 3600}{2 \cdot 96.485} = 0,1185 \text{ kg} \quad (8.76)$$

Beim Kürzen der Einheiten ist zu beachten, dass $1 \text{ As} = 1 \text{ C}$ ist. Die Abscheiderate beträgt in dieser Anordnung $0,1185 \text{ kg/h}$. Zur Abscheidung von 1000 kg Kupfer wird eine Zeitdauer von 8439 h benötigt. Die Arbeit beträgt in dieser Zeit

$$W = P \cdot \Delta t = 30 \cdot 8439 = 253.170 \text{ Wh} = 253 \text{ kWh} \quad (8.77)$$

Der berechnete Wert stimmt mit Daten aus der Literatur (vgl. [Ham15, S. 452]) überein. Die berechnete Zeitdauer liegt in der Größenordnung von 1 a . Zur Verkürzung ist es sinnvoll, die Fläche zu vergrößern. Bei einer Erhöhung z. B. um einen Faktor 20 verkürzt sich die Abscheidedauer auf 422 h , entsprechend ca. 18 d .

Lösung 8.7.3 Temperaturerhöhung

Eine Temperaturerhöhung bewirkt eine Senkung der Viskosität. Die dynamische Viskosität η beträgt bei 20°C etwa 1 mPas (vgl. Tab. 11.10, S. 527) und steigt bei Erhöhung auf 80°C auf $0,3543 \text{ mPas}$, das entspricht rund einem Drittel des Wertes. Die Stromdichte j ist proportional zum elektrischen Feld E . Die Proportionalitätskonstante ist die elektrische Leitfähigkeit κ . Mit $E = U/L$ folgt

$$j = \kappa E = \Lambda c \frac{U}{L} \quad (8.78)$$

Die spezifische molare Grenzleitfähigkeit ist direkt der Ionenbeweglichkeit proportional. Es gilt:

$$\Lambda = (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) F \quad (8.79)$$

Die Ionenbeweglichkeit hängt unter Berücksichtigung des Stokesschen Ansatzes von der dynamischen Viskosität ab gemäß

$$u = \frac{ze^-}{3\eta\pi d} \quad (8.80)$$

Die Senkung der Viskosität auf 1/3 des Anfangswertes führt zu einer Verdreifachung der Ionenbeweglichkeit, damit zu einer Verdreifachung der spezifischen molaren Grenzleitfähigkeit, zu einer Verdreifachung der elektrischen Leitfähigkeit und, bei gleicher Betriebsspannung, zu einer Verdreifachung der Ionenstromdichte. Da diese aber konstant bleiben sollte, ist die Betriebsspannung im Verhältnis 1:3 abzusenken. Die neue Betriebsspannung beträgt damit etwa 0,1 V.

Lösung 8.7.4 Ätzgeschwindigkeit

Die Dicke der Diffusionsgrenzschicht hängt von der Diffusivität und der Ätzdauer ab. Nach 3 min beträgt diese

$$\delta = \sqrt{(\pi Dt)} = \sqrt{\pi \cdot 0,6 \cdot 10^{-9} \cdot 180} = 0,58 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad (8.81)$$

Die Stoffstromdichte ist proportional zum Konzentrationsgradienten. Dieser ist das Verhältnis zwischen der Konzentration der Lösung [mol/m^3] und der Grenzschichtdicke [m]

$$j = D \cdot \frac{c_\infty - c_w}{\delta} = -0,6 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{3500}{0,58 \cdot 10^{-3}} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/(m}^2\text{s)} \quad (8.82)$$

Dabei handelt es sich um die Stoffmenge an Fe^{3+} -Ionen, die je Flächen- und Zeiteinheit in Richtung Wand diffundiert. Die Stoffmenge des Kupfers, die von der Wand in die Flüssigkeit diffundiert, erreicht genau den halben Wert, also $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/(m}^2\text{s)}$. Die Ätzrate ergibt sich hieraus durch Multiplikation mit der Molmasse M des Kupfers:

$$\frac{\dot{m}}{A} = M \frac{\dot{n}}{A} = 63,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} = 0,114 \text{ g/m}^2\text{s} \quad (8.83)$$

Mit diesem Zahlenwertbeispiel wird in etwa die experimentell ermittelte Ätzrate berechnet. Es sei aber darauf hingewiesen, dass das Rechenmodell zeitlich veränderliche Ätzraten vorhersagt. Das praktische Experiment weist aus, dass die Grenzschichtdicke aufgrund von Strömungsvorgängen stabilisiert wird und damit die Ätzrate weitgehend zeitlich konstant bleibt.

Lösung 8.7.5 Stromdichte während des Ätzens

Der Strom I ist proportional zum umgesetzten Stoffmengenstrom. Es gilt

$$I = z \dot{n} F \quad (8.84)$$

wobei $z = 2$ die Anzahl der Elektronen je Kupferatom bedeutet. Der Stoffmengenstrom wird aus der Ätzgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Molmasse bestimmt.

$$\frac{I}{A} = \frac{z}{M} \frac{\dot{m}}{A} \cdot F = \frac{2}{63,5 \text{ g/mol}} \cdot 0,1 \text{ g/m}^2\text{s} \cdot 96.485 \text{ C/mol} = 303 \text{ A/m}^2 \quad (8.85)$$

Lösung 8.7.6 Diffusivität

Die Schätzung der Diffusivität bei der Temperatur 45°C ($=318\text{ K}$) erfolgt unter Anwendung der Einstein-Stokes-Gleichung durch Bildung einer Verhältniszahl. Die Temperaturen müssen hierzu in die Einheit Kelvin umgerechnet werden.

$$\frac{D_{45}}{D_{25}} = \frac{318 \text{ K}}{298 \text{ K}} \cdot \frac{\eta_{25}}{\eta_{45}} \quad (8.86)$$

Die benötigten Werte für die dynamische Viskosität können Tab. 11.10 entnommen werden. Die Diffusivität bei 45°C beträgt damit

$$D_{45} = \frac{318 \text{ K}}{298 \text{ K}} \cdot \frac{0,890 \text{ mPas}}{0,596 \text{ mPas}} \cdot 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} = 0,96 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad (8.87)$$

Die Diffusivität hat etwa um den Faktor 1,6 zugenommen. Eine Ätzung bei erhöhter Temperatur verläuft damit schneller, was sich mit praktischen Erfahrungen voll deckt.

Lösung 8.7.7 Ätzdauer

In Abb. 8.6 ist der Zusammenhang zwischen der Zehrung und der Ätzdauer angegeben. Mittels des Mikroskopbildes kann die Zehrung mit ca. $16\text{ }\mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Die durch Ätzung abgetragene Masse ist der Schichtdicke s proportional:

$$m = \varrho \cdot A \cdot s \quad (8.88)$$

Hieraus folgt

$$\frac{m}{A} = \varrho \cdot s = 8920 \text{ kg/m}^3 \cdot 16 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 0,142 \text{ g/m}^2 \quad (8.89)$$

Der Zusammenhang zwischen Ätzzeit τ und auf die Fläche bezogener Zehrung ist durch die zu Abb. 8.6 angegeben Ausgleichsgerade der Form

$$\frac{m}{A} = a_0 + a_1 \cdot \tau \quad (8.90)$$

gegeben. Auflösung nach der Ätzzeit liefert

$$\tau = \frac{m/A - a_0}{a_1} = \frac{(142 - 9,41)\text{g/m}^2}{0,133 \text{ g/(m}^2\text{s)}} = 1000 \text{ s} \quad (8.91)$$

Die Ätzdauer wird mit 1000 s abgeschätzt. Zu beachten ist, dass dieser Wert für eine frische Eisen-III-Chloridlösung bei einer Temperatur von 15 °C erhalten wurde. Es handelt sich dabei um in der Praxis eher unübliche Ätzbedingungen.

Lösung 8.7.8 Stromausbeute

Die Umrechnung der Einheit kWh in die Einheit J lautet: 1 kWh = 1000 Wh = 1000 Wh · 3600 s/h = 3,6 · 10⁶ J. Die je kg Produkt eingebrachte Arbeit W beträgt damit

$$W = 11 \cdot 3,6 \cdot 10^6 = 39,6 \cdot 10^6 \text{ J} \quad (8.92)$$

Aus der Arbeit und der angegebenen Spannung $U=7\text{ V}$ kann wegen $W = Q \cdot U$ die übertragene Ladung berechnet werden:

$$Q = \frac{W}{U} = \frac{39,6 \cdot 10^6}{7} = 5,66 \cdot 10^6 \text{ C} \quad (8.93)$$

Aus $Q = nzF = m/M \cdot zF$ folgt

$$m = \frac{MQ}{zF} = \frac{22,99 \cdot 5,66 \cdot 10^6}{1 \cdot 96,485} = 1348 \text{ g} \quad (8.94)$$

Die theoretische Ausbeute an Natriummetall beträgt 1347 g. Erhalten wird die Masse 1000 g. Damit beträgt die Ausbeute y

$$y = \frac{m_{\text{prak.}}}{m_{\text{theor.}}} = \frac{1000}{1347} = 0,74 \quad (8.95)$$

Es handelt sich um eine mäßig gute Ausbeute.

Lösung 8.7.9 Natriumtröpfchen

Die innerhalb einer Zeitspanne von 2 s übertragene Ladung beträgt $Q = I \Delta t = 2 \text{ C}$. Die theoretische Stoffmenge eines Tröpfchens beträgt

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{2}{1 \cdot 96,485} = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad (8.96)$$

Die Masse eines Tröpfchens beträgt mit $M = 22,99 \text{ g/mol}$

$$m = n \cdot M = 2,07 \cdot 10^{-5} \cdot 22,99 = 0,47 \text{ mg} \quad (8.97)$$

Natrium besitzt eine Dichte von $970 \text{ kg/m}^3 = 0,97 \text{ g/cm}^3$ (vgl. [Reg87]). Das Volumen des Tröpfchens erreicht eine Größe von

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,47 \cdot 10^{-3}}{0,97} = 4,87 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \quad (8.98)$$

Der Durchmesser eines kugelförmigen Tröpfchens mit diesem Volumen beträgt

$$d = \left(\frac{6V}{\pi} \right)^{1/3} = \left(\frac{6 \cdot 4,87 \cdot 10^{-4}}{\pi} \right)^{1/3} = 0,097 \text{ cm} \approx 1 \text{ mm} \quad (8.99)$$

Die Tröpfchen erreichen eine Größe von annähernd 1 mm. Bei erhöhter Frequenz sind kleinere Tröpfchen zu erwarten.

Lösung 8.7.10 Natriumhydroxid

Die übertragene Ladung beträgt

$$Q = I \Delta t = 1 \cdot 15 \cdot 60 = 900 \text{ C} \quad (8.100)$$

Die Stoffmenge folgt mit

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{900}{1 \cdot 96.485} = 9,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (8.101)$$

Bei Auflösung in 150 ml Wasser ergibt dies eine Konzentration von

$$c = \frac{9,32 \cdot 10^{-3}}{0,15} = 0,062 \text{ mol/L} \quad (8.102)$$

Da aus 1 mol Na auch 1 mol NaOH gebildet wird und Natriumhydroxid näherungsweise vollständig dissoziiert beträgt der pOH-Wert

$$\text{pOH} = -\log_{10} c(\text{OH}^-) = 1,20 \quad (8.103)$$

Der pH-Wert ergibt sich aus $\text{pOH} + \text{pH} = 14$, also zu

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12,8 \quad (8.104)$$

Die Folgereaktion des elektrolytisch hergestellten Natriums mit Wasser liefert eine stark basische Lösung. Der Umsatz der Elektrolyse kann daher mittels einer Säure-Base-Titration gut verfolgt werden.

Lösung 8.7.11 Energiebedarf der Wasserelektrolyse

Die Stoffmenge n der erzeugten Wasserstoffmenge wird mittels des idealen Gasgesetzes berechnet:

$$n = \frac{p_N \cdot V_N}{R^* \cdot T_N} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 1}{8,3145 \cdot 273,15} = 44,615 \text{ mol} \quad (8.105)$$

Die Einheiten der Größen p : [J/m³], V : [m]³, R^* [J/(mol K)], T [K]. Die transferierte Ladung beträgt

$$Q = n \cdot z \cdot F = 44,615 \cdot 2 \cdot 96.485 = 8,609 \cdot 10^6 \text{ C} \quad (8.106)$$

F ist die Faradaykonstante. Die erforderliche Arbeit W beträgt

$$W = Q \cdot U = 8,609 \cdot 10^6 \cdot 1,229 = 10,58 \cdot 10^6 \text{ J} \quad (8.107)$$

Unter Berücksichtigung der Umformung

$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kWs} = 3600 \cdot 10^3 \text{ Ws} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J} \quad (8.108)$$

folgt

$$W = \frac{10,58 \cdot 10^6 \text{ J}}{3,6 \cdot 10^6 \text{ J/kWh}} = 2,94 \text{ kWh} \quad (8.109)$$

Der theoretische Energiebedarf zur Herstellung von 1 Nm³ Wasserstoff H₂ beträgt 2,94 kWh.

Lösung 8.7.12 Überspannung der Wasserelektrolyse

Der angegebene Energiebedarf wird zunächst in die Einheit J umgerechnet, die erzeugte Wasserstoffmenge in die Einheit mol.

$$W = 5,2 \text{ kWh} = 5200 \text{ Wh} = 5200 \cdot 3600 \text{ s/h} = 18,72 \cdot 10^6 \text{ J} \quad (8.110)$$

Die Stoffmenge beträgt

$$n = \frac{pV}{R \cdot T} = 44,617 \text{ mol} \quad (8.111)$$

Die Elektrolysespannung beträgt

$$U = \frac{W}{Q} = \frac{W}{nzF} = \frac{18,72 \cdot 10^6}{44,617 \cdot 2 \cdot 96.485} = 2,174 \text{ V} \quad (8.112)$$

Die theoretische Zersetzungsspannung beträgt 1,229 V, damit beträgt die Überspannung

$$\Delta U = U - U_{\text{rev.}} = 2,174 - 1,229 = 0,945 \text{ V} \quad (8.113)$$

Die Überspannung liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Zersetzungsspannung.

Lösung 8.7.13 Wasserstoff-Stoffmenge

Im Hoffmann-Elektrolyseur wandern die entstehenden Gasblasen durch den Elektrolyten und reichern sich mit Wasserdampf an. Der Partialdruck des Wasserdampfs beträgt 33,6 hPa (vgl. Tab. 11.12, S. 531). Der Partialdruck des Wasserstoffs entspricht der Differenz zwischen Gesamtdruck und Wasserdampfpartialdruck.

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{ges}} - p_D = 993 - 33,6 = 959,4 \text{ hPa} = 95.940 \text{ Pa} \quad (8.114)$$

Aus dem idealen Gasgesetz folgt

$$n = \frac{p_{\text{H}_2} V}{R \cdot T} = \frac{99.540 \cdot 140 \cdot 10^{-6}}{8,3145 \cdot (273,15 + 26)} = 5,603 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (8.115)$$

Die erzeugte Gasmenge entspricht 5,6 mmol.

Lösung 8.7.14 Dauer einer Vernickelung

Die abgeschiedene Masse an Nickel folgt aus Dichte, Schichtdicke und Fläche.

$$m = \rho \cdot A \cdot s = 8910 \text{ kg/m}^3 \cdot 0,5 \text{ m}^2 \cdot 25 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 0,111 \text{ kg} \quad (8.116)$$

Der Elektrolysestrom folgt aus Fläche und Stromdichte und beträgt 50 A. Die Elektrolysedauer folgt aus Gl. 8.59

$$t = \frac{mzF}{\beta MI} = \frac{0,111 \cdot 2 \cdot 96.485}{0,9 \cdot 58.693 \cdot 10^{-3} \cdot 50} = 8109 \text{ s} = 2,25 \text{ h} \quad (8.117)$$

Das Ergebnis kann auch direkt aus Abb. 8.11 abgelesen werden.

Lösung 8.7.15 Energiekosten der Vernickelung

Die Energie W wird als Produkt der Spannung U und der übertragenen Ladung Q berechnet:

$$W = U \cdot Q \quad (8.118)$$

Unter Beachtung der Identitäten $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$ sowie $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$ wird die Einheit [J] erhalten. Abgeschiedene Masse und übertragene Ladung stehen im Zusammenhang

$$Q = nzF = \frac{m}{M} zF \quad (8.119)$$

Die Arbeit bestimmt sich damit zu

$$\begin{aligned} W &= U \frac{m}{M} zF \cdot \frac{1}{\beta} \\ &= 1,8 \text{ V} \cdot \frac{1000 \text{ kg}}{58.693 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}} \cdot 2 \cdot 96.485 \text{ C/mol} \cdot \frac{1}{0,92} \\ &= 6,43 \cdot 10^9 \text{ J} \end{aligned} \quad (8.120)$$

Die Umrechnung auf praktische Einheiten folgt unter Beachtung der Identität $1 \text{ J} = 1 \text{ Ws}$

$$W = 6,43 \cdot 10^9 \text{ Ws} \cdot \frac{1}{3600} \frac{\text{h}}{\text{s}} \cdot \frac{1}{10^6} \frac{\text{MWh}}{\text{Wh}} = 1,787 \text{ MWh} \quad (8.121)$$

Der Preis 0,20 EUR/kWh wird auch als 20 EUR/MWh gelesen. Der Energieanteil der Verarbeitung kostet damit ca. 35,73 Euro/t.

Lösung 8.7.16 Stromausbeute

Berechnet wird die Masse an Nickel, die sich bei Einsatz von $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ As}$ Ladung theoretisch abscheiden lässt.

$$m = \frac{M}{zF} Q = \frac{58,693 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{2 \cdot 96.485 \text{ C/mol}} \cdot 3600 \text{ C} = 1,094 \text{ g} \quad (8.122)$$

Die Stromausbeute β ist das Verhältnis zwischen realer abgeschiedener zu theoretisch abscheidbarer Masse:

$$\beta = \frac{1,025 \text{ g}}{1,094 \text{ g}} = 0,936 \quad (8.123)$$

Die vom Autor angenommene Stromausbeute beträgt 93,6 %.

Lösung 8.7.17 Energiebedarf der Chlorherstellung

Die erforderliche Arbeit zur Herstellung von 1 t Chlor Cl_2 beträgt

$$W = QU = znFU \quad (8.124)$$

Wegen



gilt $z = 2$. Die Stoffmenge n folgt aus Masse und Molmasse. Mit $m = 1000 \text{ kg}$, $M = 70,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$, $F = 96.485 \text{ C/mol}$ und $U = 2,8 \text{ V} = 2,8 \text{ J/C}$ folgt

$$W = \frac{1000}{70,9 \cdot 10^{-3}} \cdot 2 \cdot 96.485 \cdot 2,8 = 7,62 \cdot 10^9 \text{ J} \quad (8.126)$$

Das entspricht einer elektrischen Arbeit von 2117 kWh. Analog kann die erforderliche elektrische Leistung P bestimmt werden. An die Stelle der Masse tritt der Massenstrom in der Einheit kg/s. Es wird erhalten:

$$P = \frac{\dot{m}}{M} zFU = \frac{5 \cdot 10^9 / (365 \cdot 24 \cdot 3600)}{70,9 \cdot 10^{-3}} \cdot 2 \cdot 96.485 \cdot 2,8 = 1200 \text{ MW} \quad (8.127)$$

Das entspricht der elektrischen Leistung eines typischen Großkraftwerks. Aus diesem Grund wurden zahlreiche Anstrengungen unternommen, den Leistungsbedarf der Chlor-Alkali-Elektrolyse unter Verwendung sog. Sauerstoff-Verzehr-Elektroden weiter zu senken.

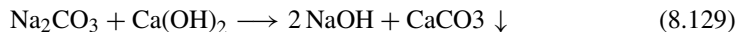
Lösung 8.7.18 Produktmassenverhältnis

Die Verhältnisse folgen direkt aus Gl. 8.63:

$$\frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{Cl}_2)} = \frac{2 \cdot M(\text{NaOH})}{Mm(\text{Cl}_2)} = \frac{2 \cdot 40}{70,9} = 1,13 \quad (8.128)$$

Der Verbrauch an Natriumhydroxid beträgt damit $1,13 \cdot 5 \text{ Mio. t/a} = 5,65 \text{ Mio. t/a}$.

Bei fallendem Chlorverbrauch ist es erforderlich, neue Quellen für Natriumhydroxid zu erschließen. Eine Möglichkeit besteht in der Umsetzung von Natriumcarbonat und Löschkalk in wässriger Lösung durch „Umsalzung“ (vgl. [Bae13, S. 629]):



Das entstehende Calciumcarbonat kann durch Brennen in Branntkalk und anschließend zu Löschkalk umgesetzt werden.

Lösung 8.7.19 Diskontinuierliche Chlor-Alkali-Elektrolyse

Aus dem pH-Wert kann die Konzentration der OH^- -Ionen berechnet werden. Es gilt das Ionenprodukt des Wassers:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (8.130)$$

Der pOH-Wert ist der negativ dekadische Logarithmus der Konzentration der Hydroxidationen. Zu Beginn der Elektrolyse beträgt diese

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (8.131)$$

Das Ende der Elektrolyse wird erreicht, wenn $\text{pH} = 12$ bzw. $\text{pOH} = 2$ beträgt. Die Konzentration beträgt dann 10^{-2} mol/L .

Die durch die Elektrolyse entstehende Stoffmenge beträgt

$$n = c_2 \cdot V_2 - c_1 \cdot V_1 = (c_2 - c_1) \cdot V \approx c_2 \cdot V = 10^{-2} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ mol} \quad (8.132)$$

Aus

$$Q = I(t_2 - t_1) = n z F \quad (8.133)$$

folgt für die Elektrolysedauer

$$t_2 - t_1 = \frac{n z F}{I} = \frac{10^{-3} \text{ mol} \cdot 1 \cdot 96.485 \text{ C/mol}}{1,2 \text{ A}} = 80 \text{ s} \quad (8.134)$$

Das Ergebnis stimmt mit dem genannten Beispielexperiment überein. Zu beachten ist, dass bei Erhöhung des pH-Wertes um eine Stufe sich die Elektrolysedauer verzehnfacht.

Literatur

Literatur zu 8.1

- [Ack74] Ackermann, G.; Ingelt, W.; Möbius, H.-H. et al. Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie. Lehrbuch. 1974. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [Dat16] Datta, A.K.; Dhar, N.; Accuracy of Copper Voltameters. J. Am. Chem. Soc. Vol 38, No. 6, (1916), pp. 1156–1160 <https://doi.org/10.1021/ja02263a002>.

- [Ham15] Hamann, C.H.; Vielstich, W.; Elektrochemie. 4. Auflage, 2015a. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Kor72] Kortüm, G.; Lehrbuch der Elektrochemie. 5. Auflage, 1972. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Mor14] Mortimer, Ch. E.; Müller, U.; Chemie. Das Basiswissen der Chemie. 11. Auflage, 2014. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- [Oet97] Oettel, F.; Elektrochemische Übungsaufgaben. 1897. Wilh. Knapp Verlag, Halle a. S.

Literatur zu 8.2

- [Bae98] Baehr, H.-D.; Stephan, K.; Wärme- und Stoffübertragung. 3. Auflage, 1998. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Cra56] Crank, J.; The Mathematics of Diffusion. 1956. Oxford University Press, London.
- [HCP15] Haynes, W.M., Lide, D.R.; Bruno, T.J.; CRC Handbook of Chemistry and Physics. 96. ed., 2015. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [Moo86] Moore, W.J.; Hummel, D.O.; Physikalische Chemie. 4. Auflage, 1986. Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [Mue81] Müller, H.; Konstruktive Gestaltung und Fertigung in der Elektronik. Band 1. Elementare integrierte Schaltungen. 1981. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden.

Literatur zu 8.3

- [Bue86] Büchner, W.; Schliebs, R.; Winter, G.; Büchel, K.H.; Industrielle Anorganische Chemie. 2. Auflage, 1986a. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Reg87] Regen, O.; Altmann, R.; Schneider, J.; Chemisch technische Stoffwerte - eine Datensammlung. 2. Auflage, 1987. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main.
- [Rie88] Riedel, E.; Anorganische Chemie. 1988. Walter de Gruyter. Berlin, New York.
- [Teg65] Tegeder, F.; Mayer, L.; Verfahren der Chemie-Industrie in farbigen Fließbildern. Band 1: Anorganisch. 2. Auflage, 1965. Georg Westermann Verlag, Braunschweig.
- [Wes88] Westermann, K.; Näser, K.-H.; Brandes, G.; Anorganische Chemie. 14. Auflage, 1988. VEB Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig.

Literatur zu 8.4

- [Ham15] Hamann, C.H.; Vielstich, W.; Elektrochemie. 4. Auflage, 2015. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Lan77] Landsberg, R.; Bartelt, H.; Elektrochemische Reaktionen und Prozesse. 1977. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- [Mor14] Mortimer, Ch. E.; Müller, U.; Chemie. Das Basiswissen der Chemie. 11. Auflage, 2014. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- [Rei93] Reich, R.; Thermodynamik. Grundlagen und Anwendungen in der allgemeinen Chemie. 2. Auflage, 1993. VCH Verlag Chemie, Weinheim.

Literatur zu 8.5

- [Ebe79] Ebert, H.; Elektrochemie. 2. Auflage, 1979. Vogel-Verlag, Würzburg.
- [Int67] International Nickel Ltd.. Vernickelung. Verfahrenstechnik und Anwendungen. 1967. London. (Selbstverlag).
- [Ros32] Rosenberg, E.; Untersuchungen über elektrolytische Metallabscheidung. 1932. Dissertation Fr.-Wilh.-Universität zu Berlin.
- [Sch52] Schmitt, K.; Elektrochemie mit Einführung in die organische Chemie. 1952. Fachbuchverlag Leipzig.

Literatur zu 8.6

- [Bae13] Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A. et al. Technische Chemie. 2. Auflage, 2013. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Beh16] Behr, A.; Agar, D.W.; Jörissen, J.; Vorholt, A.J.; Einführung in die Technische Chemie. 2. Auflage, 2016. Springer Spektrum.
- [Bue86] Büchner, W.; Schliebs, R.; Winter, G.; Büchel, K.H.; Industrielle Anorganische Chemie. 2. Auflage, 1986b. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Gie81] Gierke, T.D.; Munn, G.E.; Wilson, F.C.; The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small-Angle X-Ray Studies. J. of Polymer Science: Polym. Phys. Ed. Vol. 19 (1981) pp. 1687–1704.
- [Ham15] Hamann, C.H.; Vielstich, W.; Elektrochemie. 4. Auflage, 2015. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Pas01] Paschmann, A.; Wenninga, A.; Parchmann, I.; Chlor, Brom Jod - Elemente aus dem Meer. Chemkon 8 (2001) Nr. 4, 193–198.
- [Sch74] Schwabe, K.; Physikalische Chemie. Band 2. Elektrochemie. 1974. Akademie Verlag Berlin.
- [Tag84] Tag, E.; Elektrochemie. 2. Auflage, 1984. Verlag Sauerländer, Aarau.
- [Wij17] v.Wijk, D. (Euro Chlor Hrsg.); Chlor-alkali Industry Review 2017/2018. 2017. www.chlorineindustryreview.com.
- [Wol80] Wolf, L.; Hahn, J.; Elektrochemie. 4. Auflage, 1980. Aulis Verlag Deubner & CoKG, Köln.

Inhaltsverzeichnis

9.1	Daniell-Element	398
9.1.1	Theorie des Daniell-Elements	398
9.1.2	Versuchsanleitung Daniell-Element	403
9.1.3	Versuchsauswertung Daniell-Element	405
9.2	Alkali-Mangan-Batterie	409
9.2.1	Funktionsprinzip	409
9.2.2	Versuchsanleitung Alkali-Mangan-Batterie	411
9.2.3	Auswertung zur Alkali-Mangan-Batterie	413
9.3	Bleiakkumulator	418
9.3.1	Theorie des Bleiakkumulators	418
9.3.2	Versuchsanleitung Bleiakkumulator	425
9.3.3	Versuchsauswertung Bleiakkumulator	426
9.4	Nickel-Zink-Batterie	430
9.4.1	Grundlagen der Nickel-Zink-Batterie	430
9.4.2	Versuche mit der Nickel-Zink-Batterie	434
9.4.3	Ergebnisse Nickel-Zink-Batterie	434
9.5	Nickel-Eisen-Batterie	436
9.5.1	Theorie der Nickel-Eisen-Batterie	436
9.5.2	Versuchsanleitung Nickel-Eisen-Batterie	438
9.6	Zink-Kohle/Luft-Batterie	443
9.6.1	Theorie der Zink-Kohle/Luft-Batterie	443
9.6.2	Versuchsanleitung Zink-Kohle/Luft-Batterie	446
9.6.3	Versuchsergebnisse Zink-Kohle/Luft-Batterie	446
9.7	Lithium-Ionen-Akkumulator	450
9.7.1	Funktionsprinzip	450
9.7.2	Kalorimetrie	452
9.7.3	Messung des Innenwiderstands	454
9.7.4	Auswertung	455
9.8	Redox-Flow-Batterie	458
9.8.1	Theorie der Redox-Flow-Batterie	458

9.8.2	Versuchsanleitung Redox-Flow-Batterie	463
9.8.3	Versuchsergebnisse Redox-Flow-Batterie	466
9.9	Einfache Wasserstoff-Brennstoffzelle	469
9.9.1	Theorie der H ₂ -O ₂ -Brennstoffzelle	469
9.9.2	Versuch mit der H ₂ -Brennstoffzelle	475
9.10	Übungsaufgaben	477
	Literatur	494

9.1 Daniell-Element

9.1.1 Theorie des Daniell-Elements

Grundfunktion

Ein Daniell-Element¹ besteht aus einer Zink- und einer Kupferelektrode, die jeweils in eine Zinksulfatlösung bzw. in eine Kupfersulfatlösung eintauchen. Beide Elektrolyte sind durch ein Diaphragma voneinander getrennt. Dabei handelt es sich um ein poröses, meist keramisches Material, durch dessen Poren Ionen hindurchtreten können. Beide Elektroden sind außen mit einem elektrischen Leiter verbunden, durch den ein Elektronenstrom fließen kann. In diesem äußeren Leiter befindet sich ein Lastwiderstand.

Bei dem Daniell-Element handelt es sich um eine galvanische Zelle², bei der eine Zn/ZnSO₄ und eine Cu/CuSO₄-Halbzelle verschaltet sind. Das Diaphragma erlaubt den Durchtritt von Ionen, verhindert aber im Idealfall eine konvektive bzw. eine diffusive Vermischung der beiden verschiedenen Elektrolyten. Unter konvektiver Vermischung wird die Vermischung infolge eines Strömungsvorgangs verstanden. Bei der Diffusion handelt es sich um einen Transportprozess auf molekularer Ebene infolge räumlicher Konzentrationsunterschiede. Zwischen beiden Elektroden kann eine Potentialdifferenz gemessen werden. Die Potentialdifferenz wird maximal, wenn der Stromfluss I im äußeren Leiter null wird. Diese Potentialdifferenz wird als Zellspannung oder auch Leerlaufspannung U_{LL} der galvanischen Zelle bezeichnet.

Die chemische Reaktion im Daniell-Element lautet



und kann in zwei Teilreaktionen zerlegt werden:



¹John Frederic Daniell, engl. Chemiker, 1790–1845.

²Luigi Galvani, ital. Biophysiker, 1737–1798.

Die Zellspannung wird aus den Standardpotentialen E° der Halbzellen berechnet. Bei der Berechnung wird auf tabellierte Werte der Spannungsreihe zurückgegriffen, die gegenüber einer Platin/Wasserstoff-Standardelektrode gemessen werden (Tabellenwerte siehe Tab. 11.7, S. 523 bzw. [HCP94, Reg87]). Ferner wird ein „Korrekturfaktor“ berücksichtigt, der von den Elektrolytkonzentrationen abhängt.

Das Potential einer Halbzelle E wird durch die Nernst-Gleichung³ beschrieben. Für das Standardpotential einer Zelle wird aus historischen Gründen das Formelzeichen E verwendet. Eine veraltete Bezeichnung für diese Größe ist die „elektromotorische Kraft“ EMK.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a \quad (9.4)$$

worin z die Anzahl der Elementarladungen je Ion einschließlich des Vorzeichens, R die universelle Gaskonstante, F die Faraday-Konstante, T die Temperatur [K] und a die Ionenaktivität bedeutet. Die Ionenaktivität a folgt einer komplizierteren Theorie der chemischen Thermodynamik. Für praktische Zwecke kann die Aktivität näherungsweise mit der molaren Konzentration c [mol/L] gleichgesetzt werden.

Die Zellspannung E ergibt sich aus der Differenz der Potentiale der Kathodenhalbzelle und der Anodenhalbzelle:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad (9.5)$$

Im vorliegenden Fall des Daniell-Elements ergibt sich die Zellspannung zu

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (9.6)$$

Eine ausführliche Herleitung dieser Berechnung befindet sich im Kap. 10 (siehe S. 497).

Im Anodenraum (Zn-Halbzelle) findet auf der Oberfläche der Zn-Platte eine Oxidation vom Zn zum Zn^{2+} statt. Zn^{2+} -Ionen gehen in Lösung. Die bei der Oxidation frei werdenden Elektronen fließen über den äußeren Leiter zur Kathode. Die Anzahl der Zn^{2+} -Ionen $N_{\text{Zn}^{2+}}$ und die Anzahl der freigesetzten Elektronen N_{e^-} stehen in einem festen Verhältnis

$$2N_{\text{Zn}^{2+}} = N_{e^-} \quad (9.7)$$

Der enthaltene Faktor 2 entspricht der Ladungszahl z der Anodenreaktion gemäß Gl. 9.3.

Im Kathodenraum werden die Cu^{2+} -Ionen des Elektrolyts auf der Oberfläche der Cu-Elektrode entladen. Der Oxidationszustand ändert sich dabei vom Wert +2 auf den Wert 0. Kupfer wird dabei reduziert. Praktisch bedeutet dies eine Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche der Kupferelektrode. Die zur Reduktion der Cu^{2+} -Ionen erforderlichen Elektronen werden über den äußeren Leiter der Kathode zugeführt. Die Elektronen wandern durch den metallischen Leiter zum Ort der Reaktion, die Cu^{2+} -Ionen wandern aus dem Elektrolyten zum Ort der Reaktion. Die Reaktion verläuft daher in einer reaktiven Grenzschicht

³Walther Nernst, deutscher Chemiker und Physiker, 1865–1941. Nobelpreis für Chemie 1920.

in unmittelbarer Nähe zur Elektrodenoberfläche, vermutlich auf der Elektrodenoberfläche selbst.

Die Zellspannung hängt damit zum einen von der Differenz der Standardpotentiale und zum anderen von einem konzentrationsabhängigen Term ab. Mit den aus Tab. 11.7 entnommenen Zahlenwerten und $z=2$ folgt für Raumtemperatur (20° C)

$$\begin{aligned} E &= (+0,337) - (-0,7628) + \frac{8,3145 \cdot 293,15}{2 \cdot 96.485,34} \cdot \ln \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}} \\ &= 1,0998 + 0,01263 \cdot \ln \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}} \end{aligned} \quad (9.8)$$

Bei gleichen Konzentrationen in beiden Halbzellen liefert der logarithmische Term keinen Beitrag, da gilt $\ln(1) = 0$. Bei erhöhten Konzentrationen an Cu^{2+} -Ionen ist der Logarithmus positiv, was zu einer (geringfügigen) Erhöhung der Spannung führt.

Innenwiderstand

Die angegebenen Gleichungen berücksichtigen lediglich die Leerlaufspannung der Zelle, also bei unendlich großem Lastwiderstand R_L . Sobald ein endlicher Lastwiderstand angeschlossen wird, steigt der Strom und die Klemmenspannung wird aufgrund des Spannungsabfalls am Innenwiderstand abfallen. Der Spannungsabfall am Innenwiderstand kann direkt angegeben werden: er ist die Differenz aus Leerlaufspannung und Klemmenspannung.

Für das Auftreten des Innenwiderstandes können einige Gründe aufgeführt werden. Während des Betriebs des Daniell-Elements gehen im Kathodenraum Cu^{2+} -Ionen von der Lösung auf die Kathode über und schlagen sich dort als elementares Kupfer nieder. Im Laufe des Betriebs nimmt dadurch die Konzentration an Cu^{2+} -Ionen ab. Es tritt eine Diffusion auf. Die Konzentration der Sulfat-Anionen kann aus diesem Grund nicht konstant bleiben. Stattdessen wandern die Sulfat-Ionen als Ionenstrom durch das Diaphragma und reichern sich im Anodenraum an. Für diese Diffusionsprozesse wird eine Triebkraft benötigt, die sich als elektrische Verlustleistung am Innenwiderstand bemerkbar macht. Es ist nicht zu erwarten, dass der Innenwiderstand eine konstante Größe ist, sondern es liegt ein Einfluss der Ionenkonzentrationen in beiden Halbräumen vor. Ferner wird sich auch der Elektrodenabstand auf den Innenwiderstand auswirken. Große Elektrodenabstände führen zu weiten Diffusionswegen und vergrößern daher auch den Innenwiderstand.

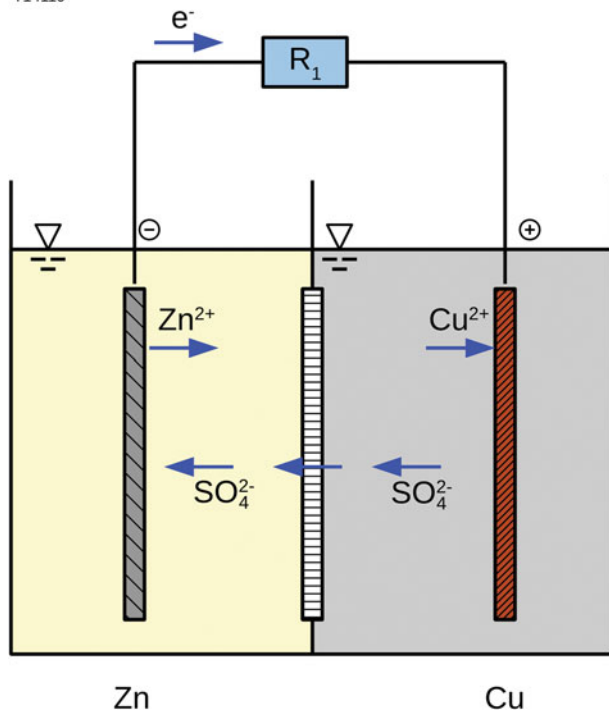
Es ist Ziel des Versuchs, die Zellspannungen bei unterschiedlichen Belastungen zu erfassen und hierdurch das elektrische Verhalten des Daniell-Elements zu beschreiben. Der Innenwiderstand des Daniell-Elementes ist zu ermitteln.

Maximallast

Galvanische Zellen dienen dazu, elektrische Energie zur Verfügung zu stellen. Historisch wurden hierfür Daniell-Elemente eingesetzt. Heute stehen leistungsfähigere und preiswertere Spannungsversorgungen zur Verfügung. Es stellt sich die Frage, welche Leistung entnommen werden kann. Aus diesem Grund ist die Schaltung gem. Abb. 9.1 so zu erweitern, dass eine Leistungsmessung möglich ist.

Abb. 9.1 Schematische Darstellung eines Daniell-Elements

T14119



Die Frage der maximalen Last kann durch die folgende Betrachtung beantwortet werden. In Abb. 9.2 ist eine Verschaltung einer idealen Spannungsquelle der Quellspannung U_0 mit einem Innenwiderstand R_i und einem Lastwiderstand R_l dargestellt. Aus

$$U_0 = (R_l + R_i) \cdot I \quad (9.9)$$

bestimmt sich der Strom I zu

$$I := \frac{U_0}{R_l + R_i} \quad (9.10)$$

Der Spannungsabfall am Lastwiderstand beträgt

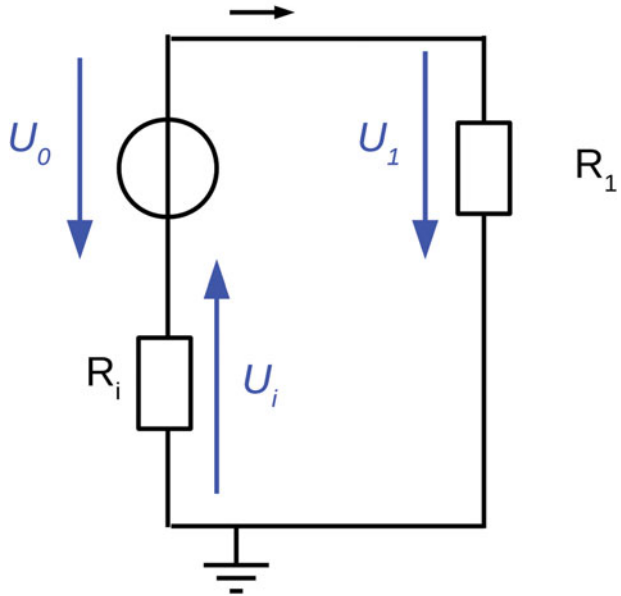
$$U_l = R_l \cdot I = R_l \cdot \frac{U_0}{R_l + R_i} \quad (9.11)$$

Die Leistung beträgt

$$P_l = U_l \cdot I = \left(R_l \cdot \frac{U_0}{R_l + R_i} \right) \cdot \left(\frac{U_0}{R_l + R_i} \right) \quad (9.12)$$

Abb. 9.2 Spannungsquelle mit
Innenwiderstand und
Lastwiderstand

T14120



Es wird ein Ansatz gewählt, dass der Lastwiderstand dem k -fachen des Innenwiderstands beträgt

$$R_1 = k \cdot R_i \quad (9.13)$$

Damit kann für die Leistung formuliert werden

$$P(k) = \frac{k}{(1+k)^2} \frac{U_0^2}{R_i} \quad (9.14)$$

Die Funktion $P(R_1/R_i)$ für eine (fiktive) Kombination aus Quellspannung und Innenwiderstand ist in Abb. 9.3 dargestellt. Zur Auffindung der maximalen Last wird ein relatives Optimum gesucht.

Für die Funktion existiert ein Optimum. Wenn der Lastwiderstand den Wert $R_1 = 0$ besitzt, ist der Spannungsabfall null und die Leistung null. Ist der Lastwiderstand unendlich groß, besitzt der Spannungsabfall einen endlichen Wert, aber der Strom ist null. Aus der Tatsache, dass für einen endlichen Wert eine endliche Leistung freigesetzt wird und die Funktion $P(R_1)$ stetig ist, folgt, dass es ein Optimum geben muss. Zur Ermittlung wird die Ableitung der Funktion $p(k)$ gebildet und zu null gesetzt:

$$\frac{dP}{dk} = \left(\frac{1}{(1+k)^2} - \frac{2k}{(1+k)^3} \right) \cdot \frac{U_0^2}{R_i} = 0 \quad (9.15)$$

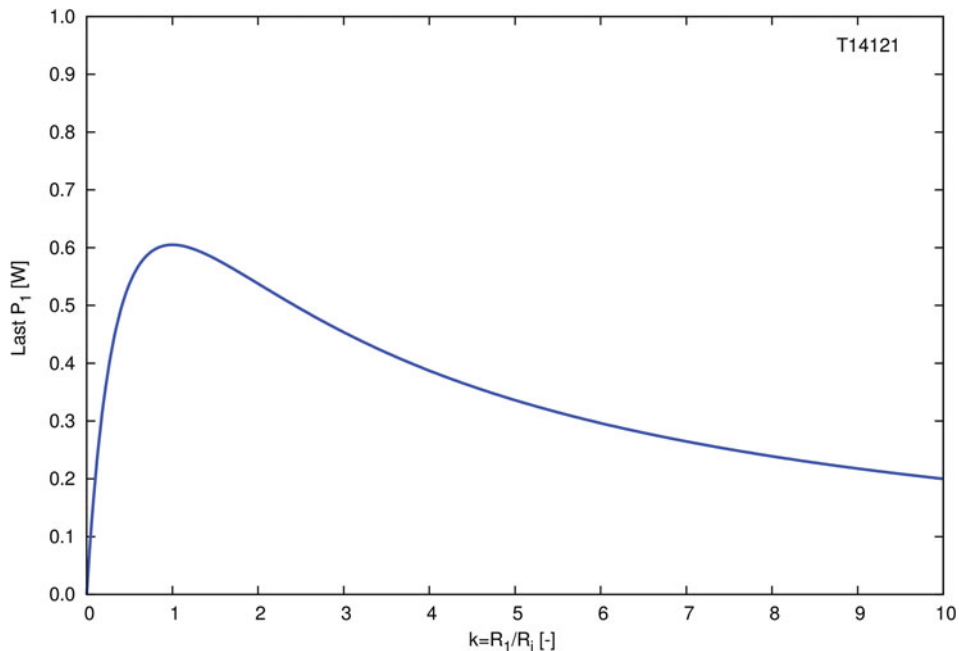


Abb. 9.3 Lastkurve einer Spannungsquelle mit $U_0 = 1,1$ V und einem Innenwiderstand $R_i = 0,5$ Ω

Dies führt zur Extremalbedingung $k = 1$. Die Last wird dann maximal, wenn Innenwiderstand und äußerer Lastwiderstand den gleichen Wert besitzen (vgl. [Lin85, S. 30]).

9.1.2 Versuchsanleitung Daniell-Element

Vorbereitung

Der Aufbau der Daniell-Zelle wird in einer klassischen Konfiguration verwendet in Anlehnung an den bereits von Daniell verwendeten Aufbau.

In ein Becherglas wird ein zylindrisch gebogenes Zink-Blech (Außendurchmesser $d_a = 85$ mm, Wanddicke $s = 1$ mm, Höhe $H = 140$ mm) gestellt. Das Diaphragma ist durch einen Tonzylinder mit Boden realisiert mit den Abmessungen $d_a = 60$ mm, $H = 150$ mm, $s = 6$ mm, der in der Mitte platziert wird. Ein zylindrisches Rohr aus Kupfer ($d_a = 40$, $H = 140$ mm, $s = 2$ mm) stellt die Kupferelektrode dar. Beide Elektroden sollten blank erscheinen.

Als Elektrolyt wird eine 0,1 M-Kupfersulfat-Lösung und eine 0,5 M-Zinksulfatlösung verwendet. Die Kupfersulfat-Lösung wird Innen in den Tonzylinder gefüllt.

Die Elektroden werden mit Kabeln an eine äußere Last angeschlossen. Ferner wird ein Amperemeter und ein Voltmeter angeschlossen. Die äußere Last ist als einstellbarer Präzisionswiderstand ausgeführt. Alternativ kann eine elektronische Last verwendet werden. Es handelt sich dabei um ein elektronisch geregeltes Gerät, bei dem ein elektrischer Widerstand, die über die elektronische Last abfallende Spannung oder der fließende Strom vorgegeben werden kann.

Versuchsdurchführung

Vor der Durchführung des Versuchs sollte die Leerlaufspannung des Daniell-Elementes unter Verwendung der Nernst-Gleichung berechnet werden. Führen Sie anschließend folgende Messungen durch:

- Ermitteln Sie die Temperatur des Elektrolyten vor und nach der Messung.
- Messen Sie die Leerlaufspannung und den Kurzschlussstrom.
- Ermitteln Sie unter Verwendung des einstellbaren Präzisionswiderstands eine Strom-Spannungs-Kennlinie $U(I)$. Ermitteln Sie etwa 20 bis 30 Datenpunkte.
- Ermitteln Sie zum Abschluss der Messungen noch einmal die Leerlaufspannung.

Das Protokoll der Messung sollte folgende Teilergebnisse beinhalten:

- Tabelle mit Angabe der Versuchsbedingungen (Ist-Zustand)
- Wertetabelle mit den Eintragungen: Strom, Spannung bzw. Spannung und Widerstand
- Strom-Spannungs-Kennlinie (maßstäbliche Handzeichnung auf mm-Papier mit einer Auswahl an Datenpunkten).

Versuchsauswertung

Erstellen Sie einen Versuchsbericht. Dieser sollte eine kurze Versuchsbeschreibung enthalten, in dem genannt wird, welches Experiment Sie durchgeführt haben und wie Sie es durchgeführt haben. Auf die Wiedergabe der Theorie können Sie verzichten. Nennen Sie die wesentlichen Daten, die benötigt würden, um Ihr Experiment wiederholen zu können. Führen Sie die Daten des Laborprotokolls auf. Ferner sollte Ihr Bericht die folgende Auswertung erhalten.

- Erstellen Sie ein Strom-Spannungs-Diagramm $U(I)$. Abszisse: Strom I , Ordinate: Spannung U .
- Ermitteln Sie für jeden ermittelten Datenpunkt die aktuelle Leistung P des Elements. Ermitteln Sie die Maximalleistung.
- Erstellen Sie ein Strom-Leistungsdiagramm $P(I)$. Abszisse: Strom I , Ordinate: Leistung P .
- Geben Sie den Wert der Stromdichte j bezogen auf die Außenfläche der Kupferelektrode an.

- Überprüfen Sie die Aussage: Die Leistung am Außenwiderstand wird dann maximal, wenn Innenwiderstand und Außenwiderstand gleich sind.
- Treffen Sie eine Aussage, ob das Verhalten Ihres Versuchsaufbaus mit der genannten Theorie übereinstimmt oder ob Sie gravierende Abweichungen erkennen.

9.1.3 Versuchsauswertung Daniell-Element

Im Experiment wird das beschriebene Daniellelement verwendet. Als Elektrolyt wird eine 0,1 M CuSO_4 -Lösung und eine 0,5 M ZnSO_4 -Lösung verwendet. Als äußere Last wird ein einstellbarer Präzisionswiderstand verwendet, der eine Einstellung des Widerstands beginnend mit $R = 1 \, \Omega$ in 1 Ohm-Schritten zulässt. Der maximale Widerstand beträgt 9999 Ohm. Die Messung erfolgt in Richtung steigender Widerstände, wobei mehrere Messreihen in Folge durchgeführt werden. Abb. 9.4 zeigt die erhaltenen Strom-Spannungs-Kennlinie aus mehreren Durchläufen.

Der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung tritt als linearer Zusammenhang auf in der Form

$$I(U) = a_0 - a_1 \cdot U \quad (9.16)$$

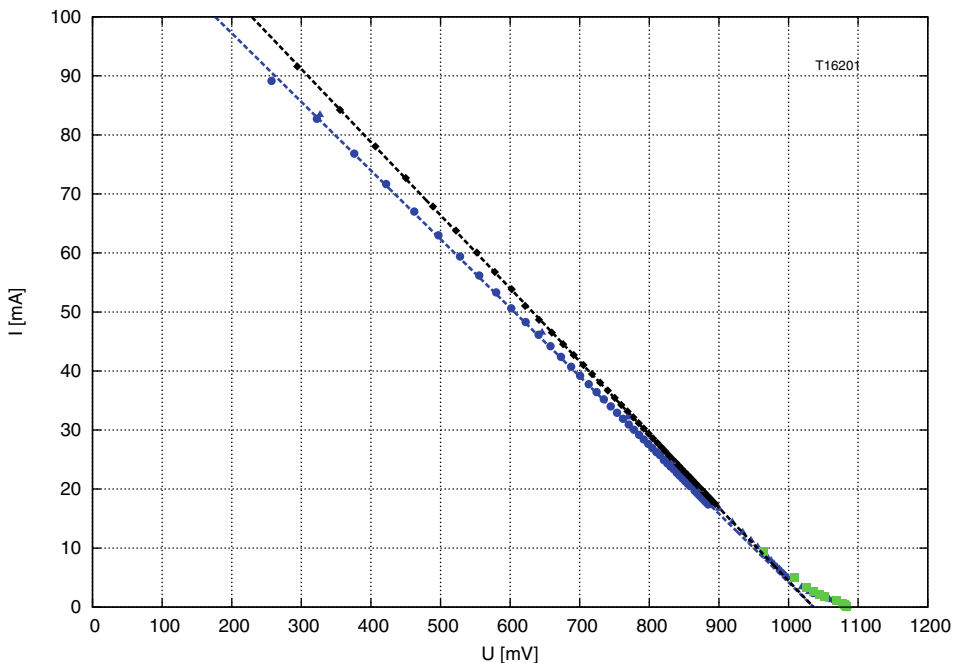


Abb. 9.4 Strom-Spannungs-Kennlinie eines Daniell-Elements

Für einen ersten Durchgang wird ein Koeffizientensatz erhalten

$$a_0 = 120,49 \quad a_1 = 0,116303 \quad (9.17)$$

Für einen zweiten Durchgang wird erhalten

$$b_0 = 128,341 \quad b_1 = 0,123888 \quad (9.18)$$

Die Daten eines nachfolgenden Durchgangs folgen ebenfalls einer linearen Beziehung, wobei der Graph bei höheren Werten beginnt und eine größere negative Steigung besitzt. Beide Geraden schneiden sich für $I = 0$ in einem einzigen Punkt. Im Bereich sehr niedriger Ströme treten auch bei Wiederholung des Versuchs Abweichungen von dieser linearen Abhängigkeit auf.

Leerlaufspannung

Die Klemmenspannung des unbelasteten Daniell-Elements kann mit der Nerst'schen Gl. 9.9 berechnet werden. Berechnet wird eine Spannung von 1079 mV. Im Experiment wird die Leerlaufspannung mit 1082 mV gemessen. Beide Werte stimmen sehr gut überein.

Zur Diskussion des Lastverhaltens kann aus der linearen Kennlinie die empirische Leerlaufspannung U_{LL} und der empirische Kurzschlussstrom ermittelt werden.

$$U_{LL} = \frac{a_0}{a_1} = \frac{120,49}{0,116303} = 1036 \text{ mV} \quad (9.19)$$

Diese empirische Leerlaufspannung wird für beide Durchgänge übereinstimmend erhalten. Es tritt eine Abweichung in Höhe von 43 mV zu der direkt gemessenen Leerlaufspannung auf.

Kurzschlussstrom

Der Kurzschlussstrom I_{SC} tritt bei der Klemmenspannung null auf und kann aus der Kennliniengleichung abgelesen werden:

$$I_{SC} = a_0 = 120,49 \text{ mA} \quad (9.20)$$

Im zweiten Durchgang zeigte sich ein geringfügig erhöhter Kurzschlussstrom in Höhe von 128 mA.

Die maximale Stromdichte ist das Verhältnis zwischen Strom I und Bezugsfläche A . Wird die Fläche des Kupferzylinders als Bezugsgröße gewählt, so kann eine maximale Stromdichte von

$$j = \frac{I}{A} = \frac{I}{\pi d_a L} = \frac{128 \cdot 10^{-3}}{\pi \cdot 42 \cdot 10^{-3} \cdot 0,140} = 6,9 \text{ A/m}^2 \quad (9.21)$$

ermittelt werden. Verglichen mit anderen elektrochemischen Anwendungen handelt es sich um eine geringe Stromdichte.

Leistung

Die Leistung P ergibt sich aus dem Produkt aus Klemmenspannung U und Strom I . Die Leistung kann für jedes Wertepaar (U, I) ermittelt werden oder aber auch der Approximationsfunktion

$$P(U) = U \cdot I(U) = a_0 \cdot U - a_1 \cdot U^2 \quad (9.22)$$

Die experimentell ermittelte Leistung des Daniell-Elementes sowie die aus den Kennlinien berechneten Leistungskennlinien sind in Abb. 9.5 dargestellt.

Die Leistung im Koordinatenursprung beträgt null. Mit steigender Klemmspannung steigt die Leistung des Daniellelements an, erreicht ein Maximum und fällt bis zur Leerlaufspannung wieder auf den Wert null ab. Im vorliegenden Fall wird eine maximale Leistung von ca. 33 mW erreicht.

Maximum-Power-Point

Der Betriebspunkt maximaler Leistung ergibt sich aus

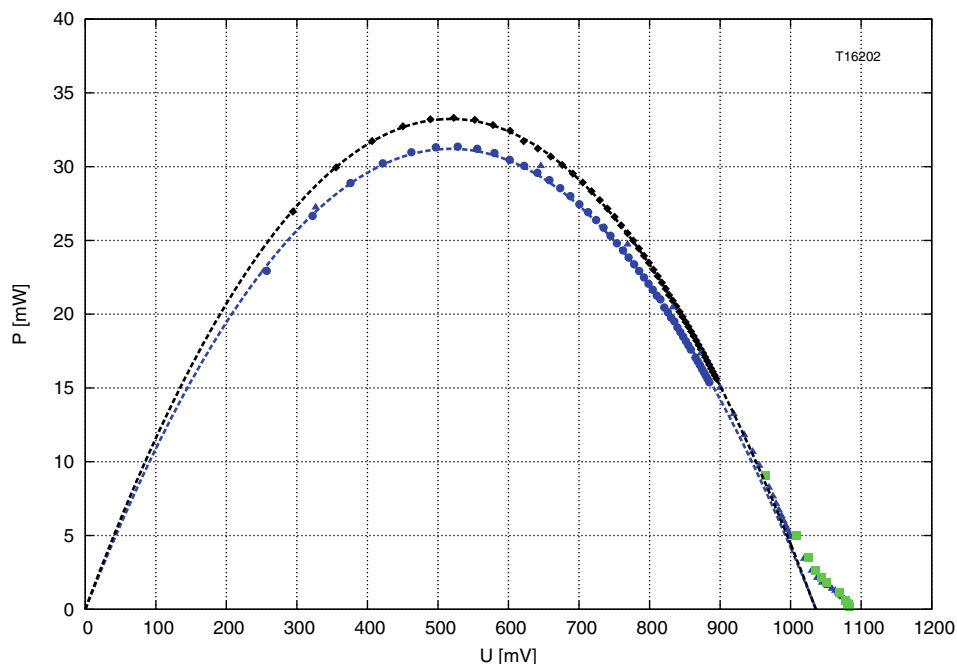


Abb. 9.5 Leistung des Daniell-Elements in Abhängigkeit von der Klemmenspannung

$$\frac{dP}{dU} = a_0 - 2a_1 U = 0 \quad (9.23)$$

woraus folgt

$$U_{\text{MPP}} = \frac{1}{2} \frac{a_0}{a_1} = \frac{1}{2} U_{\text{LL}} = \frac{1}{2} 1036 = 518 \text{ mV} \quad (9.24)$$

Damit ist gezeigt, dass die maximale Leistung in jenem Betriebspunkt auftritt, in dem die Klemmenspannung der halben empirischen Leerlaufspannung entspricht. Der zugehörige Strom beträgt

$$I_{\text{MPP}} = a_0 - a_1 \cdot U_{\text{MPP}} = 120,49 - 0,116303 \cdot 518 = 60,24 \text{ mA} \quad (9.25)$$

Die Leistung am MPP beträgt

$$\begin{aligned} P_{\text{MPP}} &= U_{\text{MPP}} \cdot I_{\text{MPP}} \\ &= \frac{1}{2} \frac{a_0}{a_1} \cdot (a_0 - a_1 \cdot U_{\text{MPP}}) = \frac{1}{4} \frac{a_0^2}{a_1} \\ &= \frac{1}{4} \frac{120,49^2}{0,116303} / 1000 = 31,20 \text{ mW} \end{aligned} \quad (9.26)$$

Für den zweiten Durchgang wird eine Leistung von 33,24 mW erreicht.

Innenwiderstand

Am Maximum-Power-Point tritt am Innenwiderstand ein Spannungsabfall auf, der dem halben Wert der Leerlaufspannung beträgt. Aus $U = RI$ folgt

$$R_i = \frac{U_{\text{MPP}}}{I_{\text{MPP}}} = \frac{\frac{1}{2} \frac{a_0}{a_1}}{\frac{1}{2} a_0} = \frac{1}{a_1} \quad (9.27)$$

Im ersten Versuchsdurchgang beträgt der Innenwiderstand $R_i = 8,60 \, \Omega$, im zweiten Durchgang $R_i = 8,07 \, \Omega$.

Interpretation

Im Versuch verhält sich das Daniell-Element wie eine Kombination einer idealen Spannungsquelle mit einem Innenwiderstand. Der Innenwiderstand R_i erscheint während des Versuchs als konstante Größe, insbesondere zeigt sich, dass der Innenwiderstand vom Strom I und damit auch von der Stromdichte j unabhängig ist. Der Innenwiderstand ändert sich während des Versuchs zeitlich von 8,60 Ohm auf 8,07 Ohm. Mit der Verringerung des Innenwiderstands vergrößert sich der Kurzschlussstrom von 120,5 mA auf 128,3 mA sowie die maximale Leistung von 31,2 mW auf 33,23 mW.

Im Bereich sehr kleiner Ströme treten Abweichungen vom idealen Verhalten auf. Die Leerlaufspannung des Systems kann mittels der Nernst-Gleichung zu 1072 mV berechnet werden, experimentell werden 1082 mV beobachtet. Die Extrapolation des Strom-

Spannungszusammenhangs kann auf $I = 0$ extrapoliert werden. Dies führt auf die empirische Leerlaufspannung von $U_{LL} = 1036$ mV. Es tritt also eine geringfügige aber signifikante Abweichung in Höhe von 46 mV auf, für die innerhalb des Vergleichsmodells kein Erklärungsmuster abgeleitet werden kann. Diese Spannungsabweichung tritt erst dann auf, wenn die Stromdichte den Wert null überschreitet. Derartige Spannungsabweichungen werden als Polarisierung bezeichnet, die Differenz zwischen Leerlaufspannung und empirischer Leerlaufspannung als Überspannung.

Das Verhalten des Daniell-Elements lässt sich sehr gut durch das theoretische Verhalten des Zusammenschlusses einer idealen Spannungsquelle mit einem von der Stromdichte unabhängigen Innenwiderstand beschreiben. Die Höhe des Innenwiderstandes kann aus dem Strom-Spannungsverhalten ermittelt werden.

9.2 Alkali-Mangan-Batterie

9.2.1 Funktionsprinzip

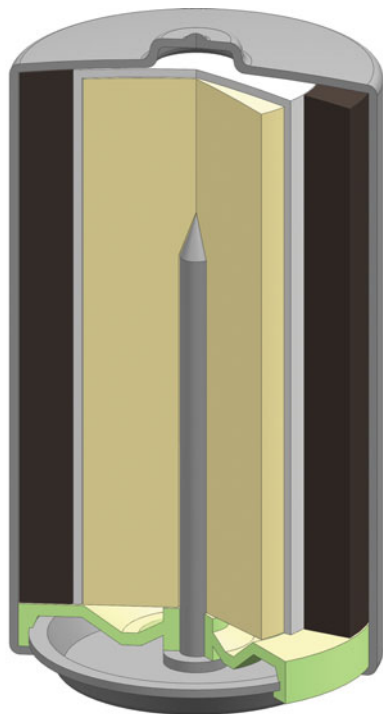
Die Alkali-Mangan-Batterie ist der heute gebräuchlichste Batterietyp für Kleinanwendungen, wie z. B. Taschenlampen oder elektronische Kleingeräte. Der Vorläufer dieses Batterietyps ist die sog. Trockenbatterie, die auch als Leclanché-Element⁴ bezeichnet wird (vgl. [Nae83, S. 298]). In beiden Arten von Batterie wird Zink als Anoden- und Mangandioxid als Kathodenmaterial eingesetzt. Abb. 9.6 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer modernen Alkali-Mangan-Zelle.

Im Zentrum der Batterie befindet sich ein metallischer Nagel, der als Stromableiter der Anode dient. Elektronen fließen durch diesen Nagel zum am Boden der Batterie befindlichen „Minuspol“. Der Nagel steckt in einer Masse, die aus feinsten Partikeln aus hochreinem Zink besteht. Diese sind in einer sehr konzentrierten Kaliumhydroxidlösung suspendiert. Es befinden sich weitere Komponenten in dieser Suspension, z. B. um ein Verklumpen oder Absetzen von Zinkpartikeln zu verhindern. Diese Suspension wird als Masseelektrode bezeichnet im Gegensatz zu der beim Leclanché-Element verwendeten Zink-Flächenelektrode.

Die Anode besteht aus einer Masse, die überwiegend aus festem Mangandioxid besteht. Zwischen der Massenanode und der Mangandioxid-Kathode befindet sich ein Separator, der die Aufgabe besitzt, eine Vermischung beider Materialien zu verhindern. Außerhalb der Anode befindet sich ein Blechmantel. Sowohl der obere Deckel als auch der gesamte Blechmantel stellt bei den modernen Varianten den „Pluspol“ der Batterie dar und weicht damit im mechanischen Sinn von früheren Konstruktionen ab (vgl. [Hol98, S. 109]). Häufig ist der Mantel mit einer nichtleitenden Kunststoffolie beklebt. Um eine Kompatibilität mit den früher marktdominierenden Leclanchéelementen zu wahren, befindet sich der Kontaktpunkt in der Mitte des oberen Deckels.

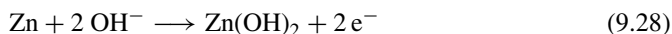
⁴George Leclanché, französischer Chemiker, 1839–1882.

Abb. 9.6 Schematischer
Aufbau einer
Alkali-Mangan-Zelle

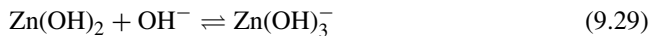


T18188

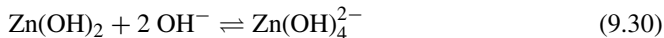
Die wichtigste Reaktion an der Anode ist die Auflösung des Zinks



Das Standardpotential dieser Reaktion liegt bei $-1,24 \text{ V}$ (gemessen gegen die Standardwasserstoffelektrode). Nach Hamann [Ham15, S. 504] tritt wegen dieser Potentiallage eine Wasserstoffbildung als Nebenreaktion auf, die bei längerer Lagerdauer zur Selbstentladung der Batterie beiträgt. Das gebildete Zinkhydroxid ist schwer löslich. Bei einem Überschuss an Hydroxidionen geht dieses langsam in Lösung



bzw.



Die verschiedenen Zinkat-Ionen sind lösliche Komplexe. Wenn die Konzentration des Zinkats lokal eine Sättigungskonzentration erreicht, dann tritt eine Folgereaktion unter Bildung von Zinkoxid ein (vgl. [Ham15, S. 504]):

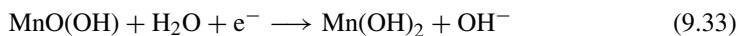


Das dabei gebildete Zinkoxid ZnO ist ein unlöslicher Feststoff. Die Bildung des Zinkats und die Bildung des Zinkoxids aus Zinkhydroxid stellen konkurrierende Parallelreaktionen dar. Hohe Hydroxid-Konzentrationen begünstigen die Zinkatbildung. Dies stellt den eigentlichen Grund dar, weshalb die moderne Alkali-Mangan-Batterie gegenüber der Leclanché-Batterie technologisch im Vorteil ist. Letztere arbeitet mit einem schwach sauren Elektrolyten, wohingegen die moderne Zelle mit starkem Überschuss an Kaliumhydroxid arbeitet.

An der Kathode läuft die Reaktion [Rie04, S. 370]



ab. Es tritt aber eine Folgereaktion (vgl. [Ham15, S. 525 und S. 488]) auf mit einer weiteren Änderung der Oxidationsstufe



Das Manganatom ändert seine Oxidationszahl in der ersten Reaktion von zunächst +IV im Mangandioxid auf den Wert +III. In älteren Literaturstellen wird als mögliches Produkt der ersten Reaktion das Mangan-II-oxid genannt (vgl. [Nae83, S. 298]). In der Folgereaktion erfolgt demnach eine weitere Reduktion bis zur Stufe +II.

Nach Hamann [Ham15, S. 489] ist die Erforschung der Vorgänge bisher nicht zufriedenstellend gelungen. Insbesondere sind die Potentiale der Teilreaktionen nicht vollständig verstanden. Diese hängen vom pH-Wert des Elektrolyten und von der Reinheit der verwendeten Stoffe ab.

Die Tatsache, dass bei den Anodenreaktionen unlösliche Stoffe entstehen, die durch Folgereaktionen in lösliche Stoffe umgewandelt werden lässt erwarten, dass die Geschwindigkeit, mit der die Oxidation des Zinks abläuft, von der aktuellen Stromdichte, aber auch von der Dauer der Belastung abhängig ist. Eine Hemmung des Ionentransports führt zu einer Senkung der Betriebsspannung. Dies ist Gegenstand des vorliegenden Versuchs.

9.2.2 Versuchsanleitung Alkali-Mangan-Batterie

Ziel der Untersuchung einer Alkali-Mangan-Batterie ist das Entladeverhalten. Wie alle elektrochemischen Spannungsquellen weist eine Alkali-Mangan-Zelle einen Innenwiderstand auf. Dieser kann aus der Variation der äußeren Belastung untersucht werden. Es zeigt sich aber, dass dieser Innenwiderstand nicht nur vom Strom abhängig ist, sondern auch mit wachsender Nutzungsdauer zunimmt. Letztendlich steht für praktische Anwendungen die Frage im Raum, wie viel Energie einer Batterie entnommen werden kann. Dies soll anhand eigener einfacher Versuche festgestellt werden. Zur Untersuchung kommen handelsübliche Alkali-Mangan-Batterien der Größe AA. Andere Handelsbezeichnungen sind „Mignonzelle“ oder auch „LR6“.

Versuchsaufbau

Das Experiment wird bewusst einfach gehalten. Eine einzelne Batterie wird mit einem Ohmschen Widerstand verbunden. Mittels eines Multimeters oder eines Datenloggers für Spannungen wird die Klemmenspannung gemessen. Abb. 9.7 zeigt den grundsätzlichen Aufbau.

Als Widerstände wird eine Bauart verwendet, die mit Leistungen von bis zu 20 Watt belastbar ist. Sinnvoll ist die Verwendung mehrerer $2\ \Omega$ -Widerstände, da durch Parallel- bzw. Reihenschaltung Werte $R = (2/3; 1; 2; 4, 8, 10 \dots [\Omega])$ realisiert werden können. Ungeeignet sind Präzisionswiderstandsdekaden, da diese nicht genügend belastbar sind. Schiebewiderstände sind zwar geeignet, erschweren aber die Wiederholung von Messungen. Die verwendete Spannungsmessung sollte im 2 V DC-Messbereich eine Auflösung von 1 mV erlauben.

Versuchsdurchführung

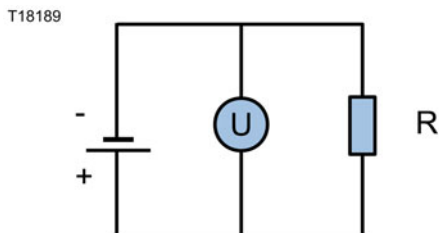
Vorbelastung. Es kommen nur neue Batterien zum Einsatz, die unmittelbar vor der Vermessung einer definierten Vorbelastung unterzogen werden. Hierzu wird ein Widerstand $R = 5,7\ \Omega$ für eine Dauer von 3 min geschaltet, gefolgt von einer 3 minütigen belastungsfreien Erholungsphase. Nach dieser standardisierten Vorbelastung wird die Klemmenruhespannung notiert.

Kurzzeitbelastung: Jeweils eine neue Alkali-Mangan-Zelle wird nach Vorbelastung und Erholung für 3 min mit einem der Widerstände aus der oben genannten Reihe verschaltet. Die Klemmspannung nach 3 min Belastung wird notiert. Diese kleine Versuchsreihe gelingt ohne automatisierte Messwerterfassung.

Belastungsreihe: Eine Zelle wird nach Vorbelastung und Erholung mit einem Widerstand der Reihe $1\ \Omega$, $2\ \Omega$ und $5,7\ \Omega$ belastet. Die Klemmspannung wird nach 300 s, 600 s und 1200 s notiert. Die Messung wird für alle Widerstandswerte der Reihe wiederholt. Auch diese Versuchsreihe kann manuell erfasst werden.

Dauerbelastung: Eine jeweils vorbelastete und erholte Batterie wird mit einem Widerstand der Reihe $1\ \Omega$, $2\ \Omega$ und $5,7\ \Omega$ belastet. Die Spannungen werden mittels Datenlogger aufgezeichnet. Dieser Versuch kann die oben genannte Belastungsreihe ersetzen, da die jeweiligen Werte der Datenaufzeichnung entnommen werden können.

Abb. 9.7 Schaltung zur Untersuchung von Alkalimanganzellen



Die Widerstandswerte der Bauteile inklusive der Anschlussleitungen ist mittels eines Ohmmeters zu messen und zu notieren.

Materialien

Alkali-Mangan-Zellen (Größe AA Mignon LR6) in genügender Anzahl, jeweils aus einer Herstellungsladung. Batteriehalter. Anschlusskabel $0,5 \text{ mm}^2$ mit Adern-Endhülsen. Schnellverbinderklemmen. 6 Stück Widerstände 2 Ohm, 1 Stück Widerstand 5,7 Ohm, Multimeter, optional Datenlogger. Erforderliche Spannungsauflösung 1 mV, Stoppuhr.

9.2.3 Auswertung zur Alkali-Mangan-Batterie

Kurzzeitbelastung

Die Kurzzeitbelastung von Standardvorbelasteten Batterien erfolgte unter Verwendung der Widerstandswerte $2/3$; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 15,7 Ω . Aus den ermittelten Spannungswerten wird unter Berücksichtigung des gemessenen Widerstands der Strom I nach einer dreiminütigen Belastung ermittelt. Die Werte sind in Abb. 9.8 in der Form $U(I)$ dargestellt. Zusätzlich ist der Wert der Leerlaufspannung ($I = 0$) nach Vorbelastung im Diagramm berücksichtigt.

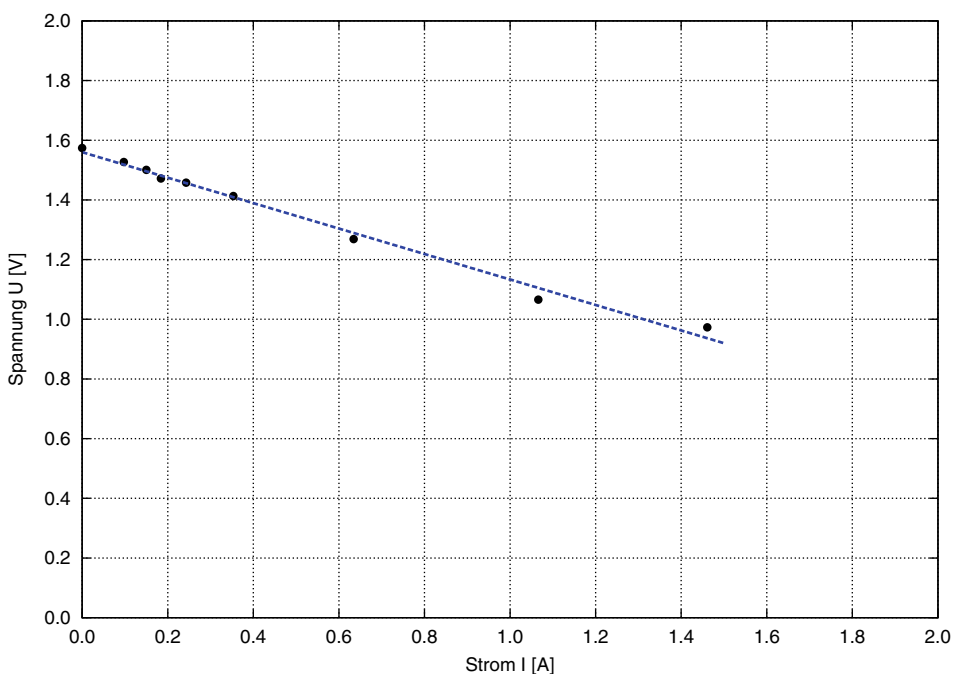


Abb. 9.8 Strom-Spannungsdiagramm einer AA-Alkali-Manganzelle nach 3 min Belastung

Die Daten in Abb. 9.8 folgen einem linearen Verlauf. Die Berechnung einer Ausgleichsfunktion liefert

$$U(I) = b_0 - b_1 \cdot I = 1,560 - 0,427 \cdot I \quad (9.34)$$

Der Strom ist in dieser Zahlenwertgleichung in der Einheit Ampere berücksichtigt.

Die Koeffizienten der Ausgleichsfunktion lassen sich sehr anschaulich deuten. Wenn angenommen wird, dass die reale Spannungsquelle ein Zusammenschluss einer idealen Spannungsquelle und einem Innenwiderstand R_i darstellt, so fällt die Gesamtspannung U_0 zu einem Teil $U_i = R_i \cdot I$ am inneren Widerstand ab und zu einem anderen Teil am äußeren Widerstand $U_a = R_a \cdot I$:

$$U_0 = U_i + U_a = R_i \cdot I + R_a \cdot I \quad (9.35)$$

bzw.

$$U_a = U_0 - R_i \cdot I \quad (9.36)$$

Ein Vergleich mit der Approximation liefert, dass der Koeffizient b_0 als Leerlaufspannung und der Koeffizient b_1 als Innenwiderstand gelesen werden kann.

Dieses Ergebnis kann auch verallgemeinert werden für den Fall, dass die Kennlinie nicht exakt einem linearen Verlauf folgt. In diesem Fall lässt sich der Innenwiderstand als Steigung der Funktion interpretieren.

$$R_i = - \frac{dU(I)}{dI} \quad (9.37)$$

Im vorliegenden Fall beträgt die Leerlaufspannung 1,560 V. Dieser Wert liegt etwas unterhalb der Leerlaufspannung der unbelasteten Zelle, die regelmäßig mit 1,610 V ermittelt wird. Der Innenwiderstand der Mignonzelle beträgt nach einer 3 min Belastung 0,427 Ω . Interessant ist die Frage, ob diese Größe sich als Konstante erweist oder eine Veränderlichkeit zeigt. Dies kann anhand der Daten einer Belastungsreihe festgestellt werden.

Belastungsreihe

Drei verschiedene Widerstände mit den Werten 1 Ω , 2 Ω und 5,7 Ω werden zur Belastung jeweils einer frischen Batterie eingesetzt. Der Spannungsabfall am Widerstand wird nach 300, 600 und 1200 s abgelesen. In Tab. 9.1 sind die ermittelten Werte zusammengefasst und in Abb. 9.9 visualisiert.

Tab. 9.1 Spannungen bei Belastung einer AA-Alkali-Mangan-Zelle

	$R = 5,7 \Omega$		$R = 2 \Omega$		$R = 1 \Omega$	
t [s]	U [V]	I [A]	U [V]	I [A]	U [V]	I [A]
300	1,460	0,256	1,294	0,647	1,109	1,109
600	1,433	0,251	1,251	0,626	1,054	1,054
1200	1,395	0,244	1,193	0,597	0,974	0,974

Für einen einzelnen Widerstand R_a liegen alle möglichen Betriebspunkte auf einer Ursprungsgeraden gemäß $U(I) = R_a \cdot I$. Für die drei untersuchten Widerstände sind diese Linien in Abb. 9.9 gestrichelt dargestellt. Für 300 s Belastung liegen die Betriebspunkte der AA-Zelle auf einer Geraden gemäß Gl. 9.36. Für längere Belastungen ergeben sich ebenfalls Kennlinien dieser Form. Alle Kennlinien weisen einheitlich einen gemeinsamen Schnittpunkt mit der Ordinate bei $U = 1,57$ V auf. Es handelt sich dabei um die Leerlaufspannung mäßig vorbelasteter Zellen. Die Steigung der Kennlinien wird mit steigender Betriebsdauer steiler, was zeigt, dass der Innenwiderstand keine Konstante ist, sondern mit der Betriebsdauer zunimmt. Dies ist auf die Zunahme der Zink- und Zinkat-Ionen innerhalb der Anode zurückzuführen. Hier treten offenbar zeitlich zunehmende Transportwiderstände auf.

Dieses zeitliche veränderliche und von der Vorbeanspruchung abhängige Betriebsverhalten tritt bei vielen elektrochemischen Spannungsquellen auf. Dies erschwert, genaue Vorhersagen von Betriebspunkten zu treffen oder auch ein Verständnis von den Wirkungszusammenhängen zu erwerben.

Dauerbelastung

Abb. 9.10 zeigt verschiedene Spannungsverläufe bei der Entladung einer Alkali-Mangan-Zelle mit konstanten Lastwiderstand der Werte $1,0 \Omega$, $2,0 \Omega$ und $5,7 \Omega$. Es handelt sich um

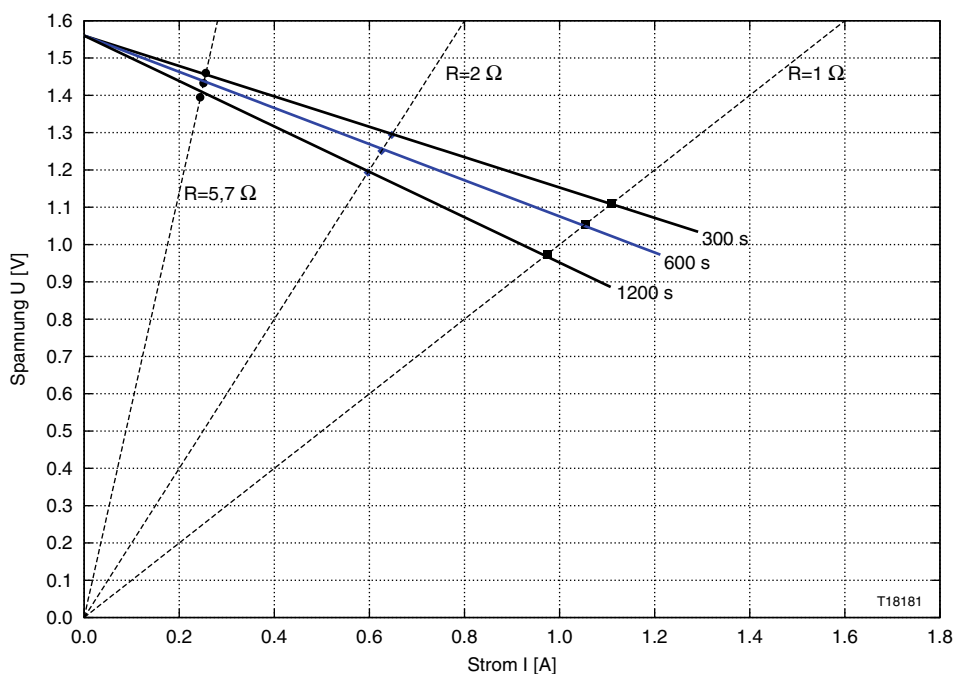


Abb. 9.9 Betriebspunkte einer AA-Mignonzelle nach 300, 600 und 1200 s Belastung

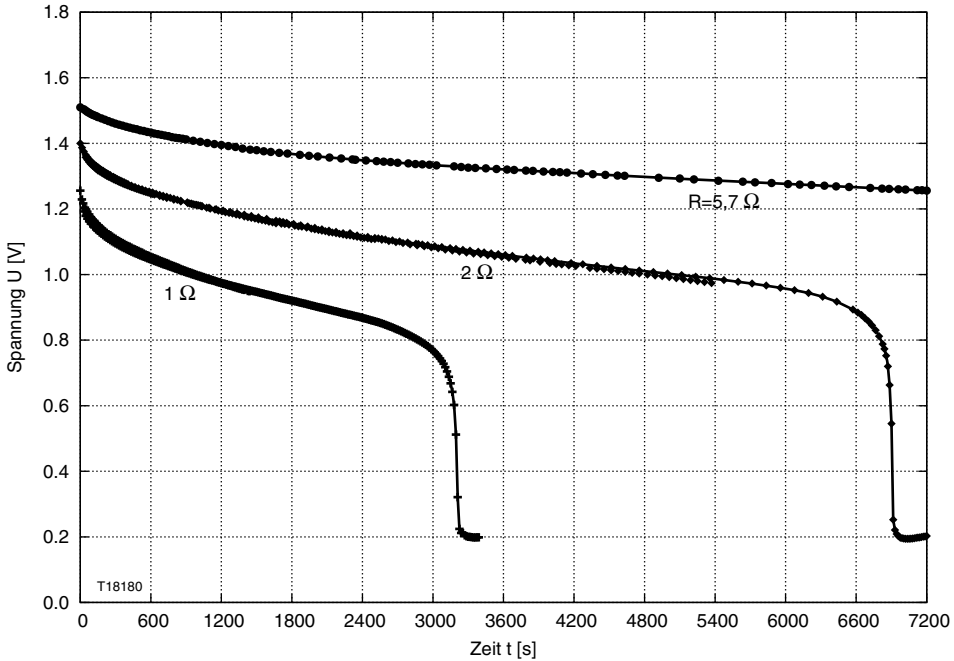


Abb.9.10 Spannungsverlauf bei der Entladung einer Alkali-Mangan-Zelle (Mignon) mit konstantem Lastwiderstand

Entladezustände, die aus praktischer Sicht als atypisch anzusehen sind, da sich die Zelle in einer viel zu kurzen Zeit entlädt, der auftretende Strom zu hoch ist und der Spannungsabfall am Innenwiderstand ebenfalls zu hoch ist. Der prinzipielle Verlauf hingegen ist als typisch anzusehen. Die Spannung fällt unmittelbar mit der Belastung von der Ruheklemmspannung von 1,5 bis 1,6 V auf einen niedrigeren Wert, der sich allerdings nicht stabilisiert: Die Spannung bei der Entladung nimmt keine konstanten Werte an. In der Entladekurve tritt ein Wendepunkt auf. Zu einem späteren Zeitpunkt bricht die Spannung abrupt ein. Die Spannung fällt dabei nicht gegen den Wert null sondern stabilisiert sich etwa bei einer Klemmspannung von 0,2 V.

Aus den Spannungsverläufen können ohne weitere Untersuchungen keine Gründe für die Effekte genannt werden. In Frage kommt aber der Verbrauch an aktivem Zink, der Verbrauch an freiem Mangandioxid, ein Anstieg des Innenwiderstandes durch Fällung unlöslicher Reaktionsprodukte. Die Beteiligung von Manganverbindungen der Oxidationsstufe +III könnte ein Plateau in der Spannungskurve bei 0,2 V bewirken, nachdem Mangan-IV verbraucht ist.

Wesentlich für das Verständnis der Funktion der Zelle ist allerdings, dass keine genaue Angabe vorgenommen werden kann insbesondere über die nutzbare gespeicherte Energie der Batterie. Hierzu müsste ein sinnvolles eindeutiges Kriterium für das Ende des

Entladevorgangs definiert werden. Wenn eine Entladeschlussspannung von z. B. 1,0 V dieses Kriterium wäre, dann wäre die Entladung mit einem 1 Ohm-Widerstand bereits nach etwa 900 s abgeschlossen, bei einem 2-Ohm-Widerstand bei etwa 5000 s.

Die von der Batterie abgebbare Leistung kann zur Definition einer Entladedauer herangezogen werden, in dem die Leistung zum Ende der Entladung zur Anfangsleistung ins Verhältnis gesetzt wird. Abb. 9.11 zeigt den Verlauf $P(t)$ der Zelle in den verschiedenen Lastfällen. Dieser kann bei bekanntem Lastwiderstand aus dem Spannungsverlauf $U(t)$ direkt berechnet werden:

$$P(t) = U(t) \cdot I(t) = \frac{1}{R_a} U^2(t) \quad (9.38)$$

Abb. 9.11 zeigt den Verlauf der Entladeleistung. Die entnommene Arbeit entspricht der jeweiligen Fläche unter den Kurven. Es ist ohne Hilfsmittel offensichtlich, dass diese im 1- Ω -Belastungsfall gegenüber dem 2- Ω -Fall geringer ist. Ursache hierfür ist die Verlustleistung am Innenwiderstand der Zelle.

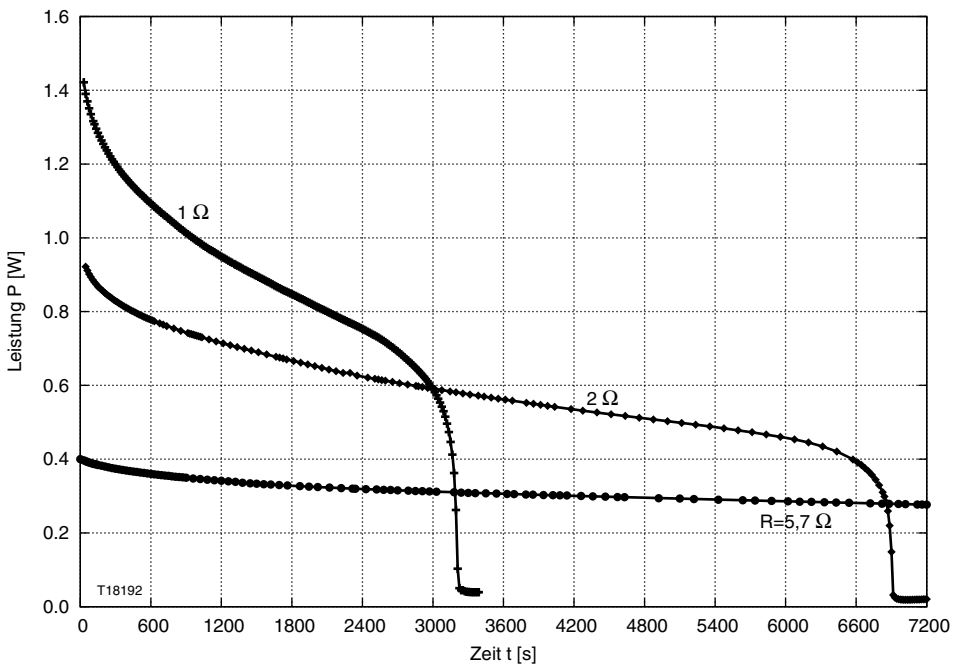


Abb. 9.11 Leistungsverlauf bei der Entladung einer Alkali-Mangan-Zelle (Mignon) mit konstantem Lastwiderstand

9.3 Bleiakkumulator

9.3.1 Theorie des Bleiakkumulators

Formierung eines Bleiakkumulators

Ein einfacher Bleiakkumulator entsteht durch das Eintauchen von Bleiplatten in etwa 20%ige Schwefelsäure (Dichte ca. 1150 kg/m^3). Durch die so aufgebaute Zelle wird ein Elektrolysestrom geschickt, durch den an der Kathode Wasserstoff H_2 und an der Anode Sauerstoff O_2 entsteht. An der Anode setzt eine Oxidation des Bleis zu Bleidioxid PbO_2 ein. Die Kathode bleibt metallisch. Nach einiger Zeit kann die Polarität der Spannungsversorgung umgekehrt werden. An der PbO_2 -Elektrode bildet sich jetzt Wasserstoff, was zu einer Reduktion des Bleioxids führt. Es entstehen dabei sehr fein verteilte metallische Bleikristalle, die dunkelgrau erscheinen. An der anderen Elektrode entsteht Bleioxid PbO_2 . Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt. Insgesamt wird hierdurch an einer der Elektroden ein Bleioxid-Belag gebildet und an der anderen ein rauer, mikrokristalliner Bleiüberzug. Der genannte Vorgang wird als „Formierung“ bezeichnet. Die Vorgehensweise führt systematisch zu einem Bleiakkumulator mit geringer Kapazität, der am Ende der Formierung in geladenem Zustand vorliegt.

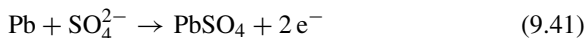
Das industrielle Verfahren zur Herstellung eines Akkumulators unterscheidet sich von der hier vorgestellten Formierung erheblich. Industriell werden möglichst hohe Kapazitäten angestrebt, um Lade- und Entladezeiten in der Größenordnung mehrerer Stunden zu ermöglichen.

Entladevorgang

Werden beide Elektroden über den äußeren Leiter mit einem Lastwiderstand verbunden, so wandern Elektronen von der Bleielektrode zur PbO_2 -Elektrode (Abb. 9.12). An der Pb-Elektrode (Anode, Minus-Pol) wird Blei oxidiert und es gehen Pb^{2+} -Ionen in Lösung. Da im Elektrolyten eine hohe Konzentration an Sulfat-Ionen vorliegt, wird bereits nach kurzer Zeit das Löslichkeitsprodukt überschritten und es bildet sich festes Bleisulfat PbSO_4 , das sich auf der Oberfläche der Anode absetzt. Die Teilreaktionen



ergeben in der Summe



An der Kathode wird Blei im Oxidationszustand +4 zu Blei im Oxidationszustand +2 reduziert, das sich ebenfalls mit den Sulfat-Anionen zu Bleisulfat verbindet. Die Teilreaktionen

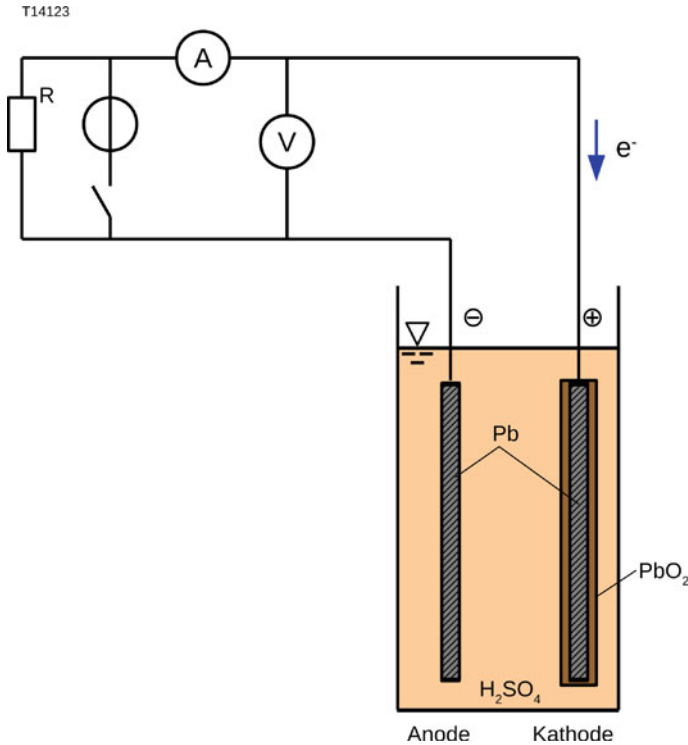
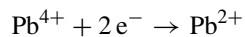
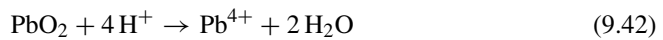
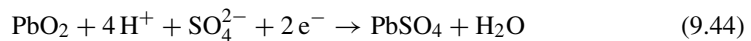


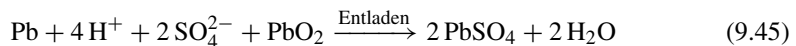
Abb. 9.12 Bleiakkumulator zu Beginn des Entladevorgangs



ergeben in der Summe



Die Gesamtreaktion des Entladevorgangs lautet



Am Ende des Entladevorgangs befinden sich auf beiden Elektroden Schichten aus Bleisulfat. Die Sulfationen befinden sich zu Beginn des Entladevorgangs vollständig im Elektrolyten, zum Ende des Entladevorgangs auch auf den Oberflächen beider Elektroden. Dies verursacht eine Änderung der Dichte des Elektrolyten. Dies führt zu der interessanten Nebenerscheinung, dass der Gefrierpunkt des Elektrolyten vom Ladezustand des Akkumulators abhängig

ist. Entladene Akkumulatoren können im Winter leichter Einfrieren als geladene Akkumulatoren.

Ladevorgang

Beim Ladevorgang laufen die Vorgänge umgekehrt ab. An der Blei-Elektrode (Minus-Pol) befindet sich im geladenen Zustand PbSO_4 . Der Oxidationszustand des Bleis ist +2. Elektronen werden der Bleielektrode infolge der Spannungsquelle über den äußeren Leiter zugeführt, weshalb Pb^{2+} zum elementaren Pb reduziert wird. Im Gegenzug wandern SO_4^{2-} -Ionen in den Elektrolyten (Abb. 9.13).

Die andere Elektrode (Plus-Pol) trägt ebenfalls PbSO_4 im Oxidationszustand +2. Bleisulfat geht als Pb^{2+} und SO_4^{2-} in Lösung. Elektronen werden abgegeben, die über die Elektrode und den äußeren Leiter abfließen. Dabei ändert sich der Oxidationszustand vom Wert +2 auf den Wert +4. Es entstehen Pb^{4+} -Ionen (vgl. [Buk72, S. 159]), die sofort mit Wasser zu PbO_2 und H^+ hydrolysieren. Eine chemische Reaktion mit Wasser als Edukt wird als

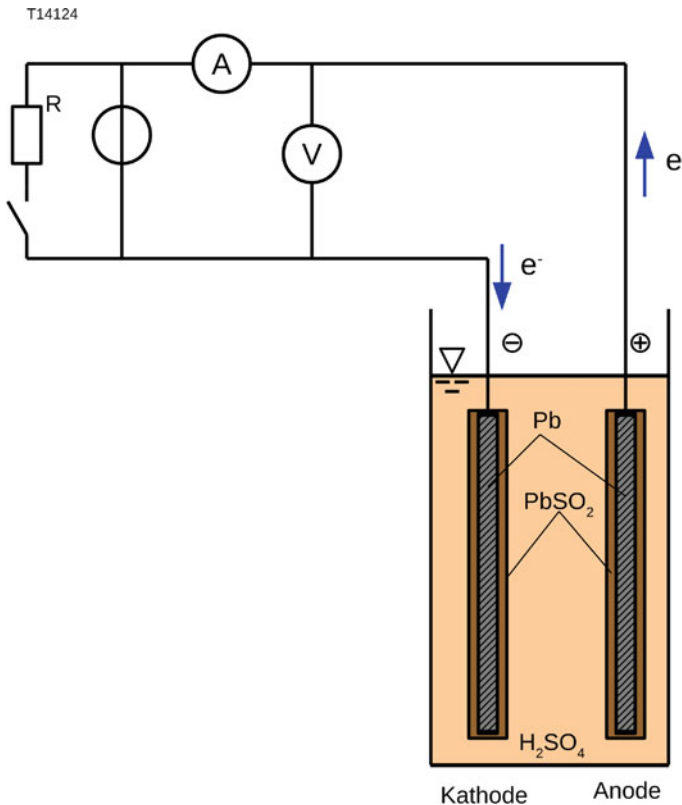


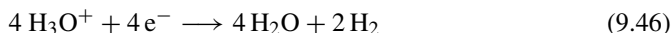
Abb. 9.13 Bleiakкумуляtor zu Beginn des Ladevorgangs

Hydrolysereaktion bezeichnet. Die Konzentrationen der H^+ -Ionen und der SO_4^{2-} -Ionen im Elektrolyten nehmen beim Ladevorgang zu. Der genaue Wert der Konzentrationszunahme hängt dabei von der Anzahl der übertragenen Ladungen ab, aber auch vom Volumen des Elektrolyten.

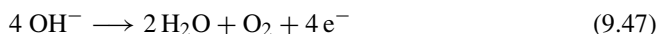
Überladen

Nach dem vollständigen Laden, wenn auf beiden Elektroden der Belag an PbSO_4 abgebaut ist, beginnt die Zelle als Wasserelektrolysezelle zu arbeiten. Im Elektrolyten befinden sich zu diesem Zeitpunkt H^+ -Ionen, die in Form von Hydroxonium-Ionen⁵ H_3O^+ vorliegen. Ferner befinden sich Sulfat-Ionen, sowie in einer sehr geringen Konzentration auch OH^- -Ionen in der Lösung. H^+ -Ionen und OH^- -Ionen liegen in wässriger Lösung stets gemeinsam vor. Das Ionenprodukt des Wassers lautet $k_W = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}$. Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 25 °C $k_W = 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$.

An der Bleielektrode (Minus-Pol) entsteht beim Überladen des Akkumulators Wasserstoff H_2 gemäß



was einer Reduzierung der H_3O^+ -Ionen entspricht. An der PbO_2 -Elektrode (Plus-Pol) bildet sich Sauerstoff infolge der Oxidation der OH^- -Ionen.



so dass als Summenreaktion in der Zelle gilt



Dies entspricht der Spaltung des Wassers. Die Zersetzungsspannung des Wassers beträgt etwa 2,7 V (vgl. [Nae83, S.301]). Weder die Konzentration der H^+ -Ionen noch die der SO_4^{2-} -Ionen ändert sich dabei.

Das Überladen des Bleiakkus und die damit verbundene Bildung von Knallgas, es handelt sich um eine stöchiometrische Mischung der Komponenten Wasserstoff und Sauerstoff, muss technisch vermieden werden. Zum einen wird die zur Zersetzung des Wassers eingesetzte elektrische Leistung beim Entladen nicht wieder zurückgewonnen. Zum anderen reichert sich Knallgas in der Umgebungsluft an und kann zu explosiven Knallgas-Luft-Gemischen führen. Akkumulator-Räume sind daher stets gut zu durchlüften, sofern die Knallgasbildung nicht durch andere Maßnahmen sicher unterbunden wird. Ferner tritt ein Wasserverlust ein, der auszugleichen ist.

⁵Hydroxonium-Ionen werden auch als Hydronium-Ionen bezeichnet. Die Bezeichnung H^+ -Ion ist ebenfalls in Benutzung. Hier wird einfach verschwiegen, dass eine Bindung an ein Wassermolekül vorliegt. H^+ -Ionen sind Protonen. Auch diese Bezeichnung wird gelegentlich verwendet.

Spannung eines Akkumulators

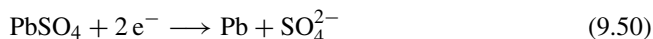
Die Spannung des Akkumulators wird durch die Potentiale der beiden Halbzellen bestimmt. Jedes Potential einer Halbzelle wird durch die Nernst-Gleichung in Abhängigkeit von den Konzentrationen der beteiligten Spezies beschrieben.

Die Spannung einer Zelle wird aus der Potentialdifferenz der Halbzellen berechnet. Sei E_K das Potential der Kathode und E_A das Potential der Anode, so ist die Spannung E der Zelle

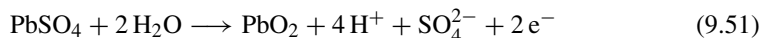
$$E = E_K - E_A \quad (9.49)$$

Zur Berechnung der Spannung mittels der Nernst-Gleichung ist die Formulierung der jeweiligen Reaktionen an Anode und Kathode erforderlich. Näser (vgl. [Nae83, S. 300]) schlägt hierzu folgende Zellreaktionen vor. Für den Aufladevorgang lauten die Reaktionen:

Aufladen/Kathode:

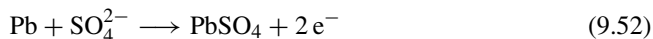


Aufladen/Anode:

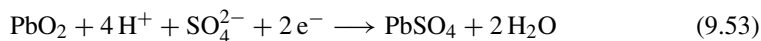


Im Entladevorgang laufen die Reaktionen in umgekehrter Richtung. Da auch der Stromfluss in umgekehrter Richtung verläuft, wechseln für die einzelnen Elektroden die Bezeichnungen Anode und Kathode.

Entladen/Anode:



Entladen/Kathode:



Die Entladespannung wird aus der Nernst-Gleichung berechnet. Für die Kathodenreaktion wird erhalten:

$$E_K = E_K^\circ + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(c_{\text{H}^+}^4 \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \right) \quad (9.54)$$

und entsprechend für die Anodenreaktion:

$$E_A = E_A^\circ + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{1}{c_{\text{SO}_4^{2-}}} \right) \quad (9.55)$$

Die Zellspannung beträgt

$$\begin{aligned}
E &= E_K - E_A \\
&= \left(E_K^\circ + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(c_{\text{H}^+}^4 \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \right) \right) - \left(E_A^\circ + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{1}{c_{\text{SO}_4^{2-}}} \right) \right) \\
&= E_K^\circ - E_A^\circ + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(c_{\text{H}^+}^4 \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \right) - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{1}{c_{\text{SO}_4^{2-}}} \right) \\
E &= E_K^\circ - E_A^\circ + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(c_{\text{H}^+}^4 \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right) \quad (9.56)
\end{aligned}$$

An dem gefundenen Ausdruck ist zu erkennen, dass die Zellspannung von der Konzentration der Säure abhängig ist. Zu Beginn des Entladevorgangs ist die Säurekonzentration am höchsten und nimmt mit fortschreitender Entladung ab. Mit fortschreitender Entladung tritt also eine Senkung der Zellspannung auf.

Die zur konkreten Berechnung erforderlichen Standardpotentiale sind in der Literatur (z. B. [HCP94] oder [Reg87]) angegeben und in Tab. 9.2 zusammengestellt.

Beim Einsatz von 20 %iger Schwefelsäure enthält diese 228 g/L H_2SO_4 . Die Molmasse der Schwefelsäure beträgt $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,06$ g/mol. In einem Liter Schwefelsäure sind 2,324 mol H_2SO_4 enthalten, was bei angenommener vollständiger Dissoziation auf 4,65 mol/L H^+ -Ionen und 2,324 mol/L SO_4^{2-} -Ionen führt. Bei Berücksichtigung des Dissoziationsgleichgewichts der Reaktionen $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ und $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ werden geringere H^+ -Ionenkonzentrationen ermittelt. Die Verfolgung des Ansatzes ist aber wenig lohnenswert, da es sich nicht um einen verdünnten Elektrolyten handelt und folglich das Gleichsetzen der Ionenaktivitäten und der Ionenkonzentrationen ohnedies zu Abweichungen führt. Die Grundfunktion des Bleiakkumulators wird durch diesen Ansatz aber erklärt.

Daten für Schwefelsäure befinden sich im Kap. 11 (vgl. Tab. 11.8). Es ergibt sich der folgende Ausdruck für die Zellspannung zu Beginn des Entladevorgangs:

$$E = +1,6913 - (-0,3588) + \frac{8,3145 \cdot 298}{2 \cdot 964,85} \cdot \ln(4,65^4 \cdot 2,324^2) \quad (9.57)$$

$$= 2,050 + 0,100 \quad (9.58)$$

$$E = 2,150 \text{ V} \quad (9.59)$$

Tab. 9.2 Standardpotentiale E° der Teilreaktionen im Bleiakkumulator

Redox-System	E° [V]	Quelle
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,6913	[1]
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,685	[2]
$\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,3588	[1]
$\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,36	[3]
$\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,351	[4]

[1] [HCP94, S. 8–24], [2] [Nae83, S. 277], [3] [Atk96, S. 1049], [4] [Nae83, S. 301]

Bei der Betrachtung wurden Transportwiderstände jeglicher Art nicht berücksichtigt. Die ermittelten Spannungen können nur im Grenzfall unendlich kleiner Ströme und unendlich kleiner Stromdichten gelten.

Wirkungsgrad

Es wird zwischen zwei verschiedenen Wirkungsgraden von Akkumulatoren unterschieden (vgl. [Hae10, S.229]). Bei der Bildung des Coulomb-Wirkungsgrades wird die während des Entladungsvorgangs übertragene Ladung verglichen mit der Ladung, die während des Ladevorgangs übertragen wird. Hierzu wird ein voll geladener Akkumulator (Zustand 1) bis zu einem bestimmten Entladungszustand (Zustand 2) entladen. Anschließend wird der Akkumulator wieder vollständig beladen (Zustand 3). Verfolgt wird also ein kompletter Zyklus. Hier gilt

$$\eta_Q := \frac{\int_1^2 I(t) dt}{\int_2^3 I(t) dt} \quad \text{Ladungswirkungsgrad} \quad (9.60)$$

Die Bildung des Coulomb-Wirkungsgrades bei Zyklen mit konstantem Strom ist wenig hilfreich, da durch die Angabe lediglich die Genauigkeit der Messung des Stroms gespiegelt wird.

Ein anderer Wirkungsgrad, der Energiewirkungsgrad η_W , der auch als Nutzwirkungsgrad bezeichnet wird, vergleicht die bei der Entladung gewonnene Nutzenergie mit dem beim Laden zu leistenden Aufwand:

$$\eta_W := \frac{\int_1^2 U(t) I(t) dt}{\int_2^3 U(t) I(t) dt} \quad \text{Energiewirkungsgrad} \quad (9.61)$$

In diesen Wirkungsgrad gehen z.B. Verluste infolge der Bildung von Knallgas (Ausgasen zum Ende des Ladevorgangs) oder auch Spannungsverluste infolge des Innenwiderstands ein. Der Wirkungsgrad η_W hängt damit von der Größe des beim Entladen verwendeten Lastwiderstands bzw. vom Entladestrom I ab. Im theoretischen Extremfall eines Kurzschlusses am äußeren Leiter des Akkumulators kann der Nutzwirkungsgrad also auch den Wert null annehmen. Kurzschlüsse eines Akkumulators erzeugen sehr große Ströme I . Der Spannungsabfall am Innenwiderstand verursacht eine sehr große Wärmefreisetzung, die zur Zerstörung des Akkumulators führt. Pb-Akkumulatoren sind nicht kurzschlussfest. Problematisch bei der Bildung dieses Wirkungsgrades ist, dass er nur dann sinnvoll ist, wenn die basierenden Zustände 1 und 3 jeweils identisch sind. Dies lässt sich praktischen Experimenten nur schwer einhalten bzw. überprüfen.

Ein weiterer Wirkungsgrad, der als Integraler Energie-Wirkungsgrad bezeichnet werden kann, lässt sich unter Verwendung der mittleren Zyklenspannung $\tilde{U}$ definieren. Die mittlere Zyklenspannung ist das Verhältnis aus der während eines Zyklus übertragenen Energie und der übertragenen Ladung:

$$\tilde{U} := \frac{W}{Q} = \frac{\int U(t) I(t) dt}{\int I(t) dt} \quad (9.62)$$

Das Verhältnis aus übertragener Arbeit und übertragener Ladung entspricht formal einer Spannung. Es handelt sich dabei um die Arbeit in der Einheit J, die je übertragener Ladung in der Einheit C übertragen wird.

Die Integration erfolgt über die gesamte Zeitspanne eines jeweiligen Vorgangs. Die Bildung dieses Wirkungsgrades ist auch dann sinnvoll, wenn Lade- und Entladevorgang unterschiedliche Zeitspannen in Anspruch nehmen, etwa infolge unterschiedlicher Ströme. Der Integrale Energie-Wirkungsgrad entspricht dem Verhältnis

$$\tilde{\eta} := \frac{\tilde{U}_E}{\tilde{U}_L} \quad (9.63)$$

Der Zähler bezieht sich auf einen Entladevorgang, der Nennen auf den Ladevorgang. Bei diesem Wirkungsgrad werden Selbstentladungsvorgänge, die in passiven Zeitspannen zwischen Ladung und Entladung auftreten, nicht berücksichtigt.

Neben den verschiedenen Wirkungsgraden sind in der Technik weitere Größen von Interesse. Insbesondere wird die nutzbare Energie ([Ws] oder [Wh]) auf sinnvolle Bezugsgrößen bezogen. Bezugsgrößen sind z.B. die Masse, das Volumen oder auch der Preis des Akkumulators.

9.3.2 Versuchsanleitung Bleiakкумулятор

Versuchsaufbau

Im vorliegenden Versuch soll ein handelsüblicher Bleiakкумулятор mit sechs in Reihe geschalteten Zellen experimentell untersucht werden. Der Akkumulator wird hierzu wie in Abb. 9.12 (siehe S. 419) mit einer geregelten Spannungsquelle, einem Amperemeter, einem Voltmeter und einer äußeren Last (R) beschaltet. Bei der äußeren Last handelt es sich um eine elektronisch geregelte Last, die einen konstanten Ladestrom bzw. Entladestrom sicherstellt. Strom und Spannung werden mit einem PC mit Messwerterfassungsprogramm (Labview) mit einer Abtastrate von 1 Hz aufgezeichnet.

Versuchsdurchführung

Ziel des Versuchs ist die abwechselnde Ladung und Entladung des Akkumulators. Hierzu wird der Akkumulator zunächst geladen. Nach Erreichen einer Ladeschlussspannung (14 V) wird der Ladevorgang beendet. Das System wird anschließend für 60 s stromlos gehalten, um am Ende dieser kurzen Halteperiode die Leerlaufspannung U_{LL} zu ermitteln. Anschließend beginnt eine geregelte Entladeperiode, wobei der Entladestrom den gleichen Wert besitzt wie der Ladestrom. Der Entladevorgang wird beendet mit dem Erreichen einer Entladeschlussspannung von 11 V, gefolgt von einer weiteren Messung der Leerlaufspannung. In die Auswertung kommen nur solche Lade- und Entladezyklen, denen bereits ein vollständiger Zyklus mit gleichem Strom I vorangegangen ist. Untersucht werden Zyklen mit einem Strom von 10 A, 5 A, 2,5 A und 1,25 A. Speziell bei dem niedrigen Ladestrom werden

Ladedauern von ca. 30 h je Zyklus erreicht. Die Durchführung des Versuchs muss daher automatisiert erfolgen.

Laborprotokoll

Erzeugen Sie für jeden Lade- und Entladevorgang und den Ladevorgang je eine Datentabelle, die folgende Information enthält: Zeitpunkt t [s], Spannung $U(t)$ [V], Strom $I(t)$ [A].

Versuchsbericht

Der Versuchsbericht soll folgende Aspekte beinhalten:

- Spannungs-Zeitverläufe
- Die Energie, die der Akkumulator während eines Lade- oder Entladevorgangs aufnimmt bzw. abgibt wird durch das Integral

$$W = \int_{t_0}^{t_1} U(t) \cdot I(t) dt \quad (9.64)$$

beschrieben. Geben Sie den Wert des Integrals in der Einheit J an.

9.3.3 Versuchsauswertung Bleiakкумуляtor

Durchgeführt werden jeweils drei Lade- und Entladezyklen mit den Strömen 10 A, 5 A, 2,5 A und 1,25 A. Die Spannungszeitverläufe sind in Abb. 9.14 dargestellt. Zur Verwendung kommt ein fabrikneuer Akkumulator für PKW-Fahrzeuge mit einer Nennkapazität von 56 Ah und einer Nennspannung von 12 V.

Auffallend an den Spannungs-Zeitverläufen ist zunächst eine nicht vollständige Reproduzierbarkeit der erhaltenen Daten. Trotz aller Anstrengungen, die „Vorgeschichte“ des Akkumulators konstant zu halten, ergeben sich Unterschiede in den Spannungs-Zeit-Reihen. Dies wird besonders deutlich, wenn die Zeitpunkte verglichen werden, an denen die jeweilige Schlussspannung erreicht wird.

Ein typischer Verlauf eines Ladezyklus beginnt bei niedriger Spannung im Bereich zwischen 12 V und 13 V. Der genaue Wert dieser Ladebeginnspannung ist von der Strombelastung des vorangegangenen Zyklus, also der Vorgeschichte abhängig. Hohe Ladeströme führen auf signifikant höhere Werte der Anfangsspannung. Nach einem geringen zeitlichen Anstieg tritt zum Ende des Ladevorgangs ein stärkerer Anstieg der Spannung auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das auf der Kathode befindliche Bleisulfat verbraucht ist und statt der Ladereaktion die Knallgasbildung als Nebenreaktion oder Folgereaktion abläuft.

Die exakte systematische Untersuchung der Vorgänge beim Laden und Entladen sind schwierig, da z. B. die Ladebeginnspannung nicht eindeutig definiert ist. Nach Einschalten des Ladestroms steigt die Spannung sehr rasch auf Werte oberhalb von 12 V an, speziell bei hohen Strömen stabilisiert sich die Spannung aber nicht. Im Fall des 10 A Ladestroms

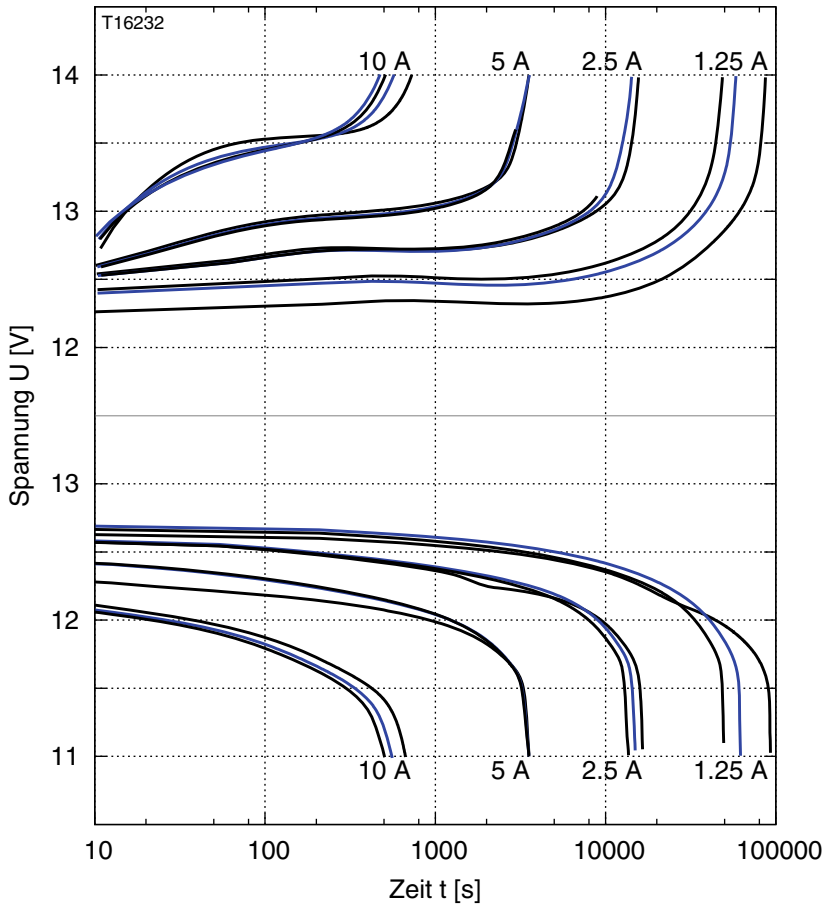


Abb. 9.14 Zeitlicher Verlauf der Spannungen beim Laden (oberer Teil) und Entladen (unterer Teil) eines Akkumulators

beginnt die Ladung bei ca. 12,0 V, steigt aber innerhalb von 10 s auf einen Wert um 13,1 V an. Zum einen ist dies mit dem Auftreten eines lastabhängigen Innenwiderstands verbunden, zum anderen tritt simultan hierzu eine Polarisierung der Elektroden auf.

Als Maß für die Ladebeginnspannung kann die Spannung U_{60} definiert werden, die 60 s nach Beginn des Ladevorgangs erreicht wird. Diese charakteristische Spannung ist in Abb. 9.15 dargestellt.

Die charakteristische Spannung U_{60} steht im Zusammenhang mit der Leerlaufspannung (vgl. 9.16). Die Leerlaufspannung ist offenbar abhängig vom Strom des vorhergehenden Zyklus. Im Fall der 10 A-Zyklen beträgt die Leerlaufspannung vor Beginn der Ladung 12,0 V, die Spannung nach 60 s 13,45 V. Dies entspricht einer Differenz von 1,45 V. Allgemein ist

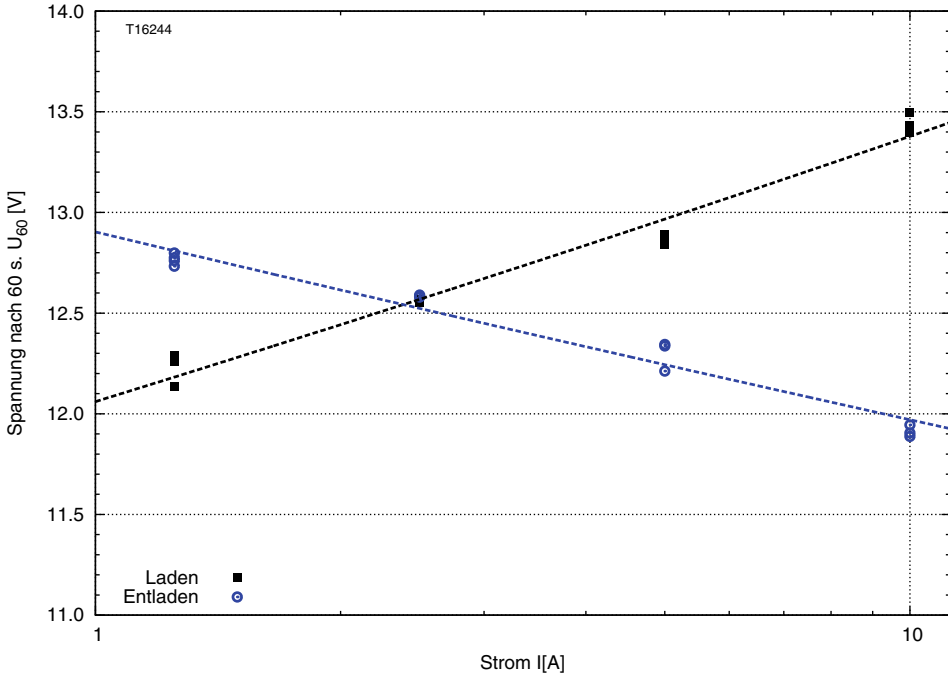


Abb. 9.15 Lade- und Entladespannungen 60s nach Beginn des Vorgangs

die Ladespannung U_{60} stets größer als die Leerlaufspannung U_{LL} . Die Differenz ($U_{60} - U_{LL}$) hängt dabei vom Ladestrom ab.

Entsprechendes gilt für die Entladespannungen. Zum einen sind die Leerlaufspannung am Ende eines Ladevorgangs höher als die Leerlaufspannungen am Ende eines Entladevorgangs. Im Beispiel der 10 A-Zyklen beträgt die Leerlaufspannung 12,75 V. Die Spannung sinkt innerhalb von 60 s auf den Wert 12 V. Die Differenz beträgt damit 0,75 V.

Aus den Spannungs-Zeitverläufen gem. Abb. 9.14 kann die während eines Ladevorgangs bzw. eines Entladevorgangs übertragene elektrische Ladung bestimmt werden.

$$Q := \int_1^2 I(t) dt \quad (9.65)$$

Bei der vorliegenden Versuchsdurchführung ist diese Auswertung nicht zielführend, da über den elektronischen Last- bzw. Laderegler sowohl Ladestrom als auch Entladestrom konstant gehalten wird. Die Bildung des Integrals

$$W := \int_1^2 U(t) \cdot I(t) dt \quad (9.66)$$

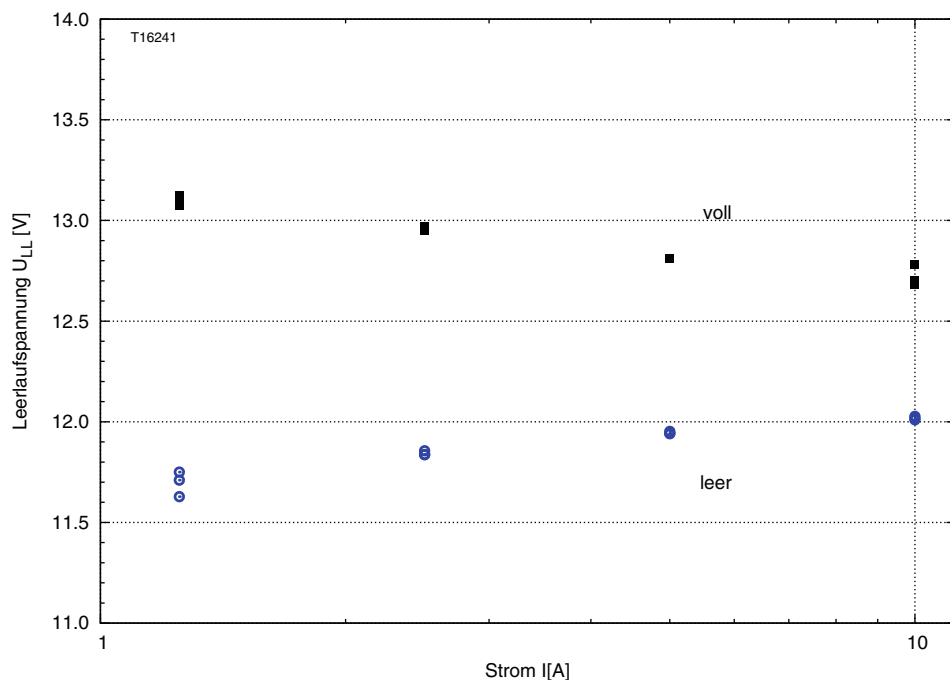


Abb. 9.16 Leerlaufspannungen U_{LL} in Abhängigkeit vom Strom des vorangegangenen Zyklus

hingegen beschreibt die während eines Lade- bzw. Entladevorgangs übertragene Energie. Diese Größe ist in Abb. 9.17 dargestellt.

Bei dem kleinsten untersuchten Ladestrom von 1,25 A nimmt der Akkumulator zwischen entladene Zustand (Entladeschlussspannung 11 V) und Ladeschluss eine Arbeit in Höhe von maximal $1,4 \cdot 10^6$ J auf. Dies entspricht einer Kapazität Q

$$Q = \frac{W}{U} = \frac{1,4 \cdot 10^6 \text{ J}}{12 \text{ V}} = 116 \cdot 10^3 \text{ As} = 32 \text{ Ah} \quad (9.67)$$

Der Hersteller des Akkumulators gibt eine Nennkapazität von 56 Ah an. Die Kapazität des Akkus wird im laufenden Experiment nicht ausgeschöpft. Es darf vermutet werden, dass der Akku infolge der ungewöhnlichen Beanspruchung im Labor gealtert ist. Mit steigenden Strömen sinkt die übertragene Energie empfindlich ab. Zu beachten ist die doppelt-logarithmische Auftragung. Bei einem Strom von 10 A wird nur etwa 1/10 der Energie übertragen wie im Fall der 1,25 A-Zyklen.

Zur Bestimmung eines Wirkungsgrads wird durch Integration die mittlere Zyklen-spannung bestimmt. Eine Darstellung erfolgt in Abb. 9.18. Bei einem Strom von z.B. 2,5 A beträgt die mittlere Zyklen-spannung beim Entladen 12,0 V, beim Laden 13,0 V. Hieraus

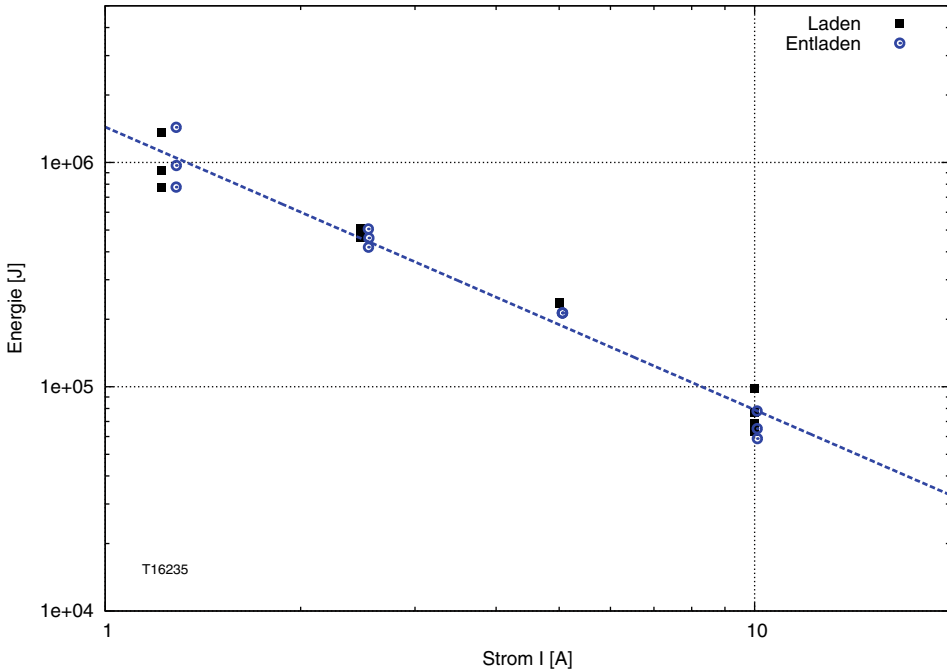


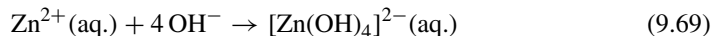
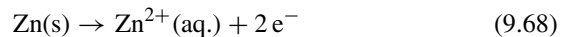
Abb. 9.17 Energieumsatz für Lade- und Entladevorgänge in Abhängigkeit vom Strom. Die Streuung der Messwerte basiert auf unterschiedlichen Zeitspannen bis zur Erreichung der Ladeschlusszeiten

ergibt sich ein integraler Energiewirkungsgrad von $\tilde{\eta} = 0,92$. Dieser Wirkungsgrad sinkt bei einem Strom von 10 A auf den Wert 0,85 ab.

9.4 Nickel-Zink-Batterie

9.4.1 Grundlagen der Nickel-Zink-Batterie

Die Nickel-Zink-Zelle ist eine wiederaufladbare Zelle. Die Anode besteht aus elementarem Zink. Beim Entladen findet die Oxidation zum Zn^{2+} statt, das in alkalischer Umgebung zum Zinkat weiter reagiert:



Die Kathode wird durch β -Nickeloxidhydroxid gebildet



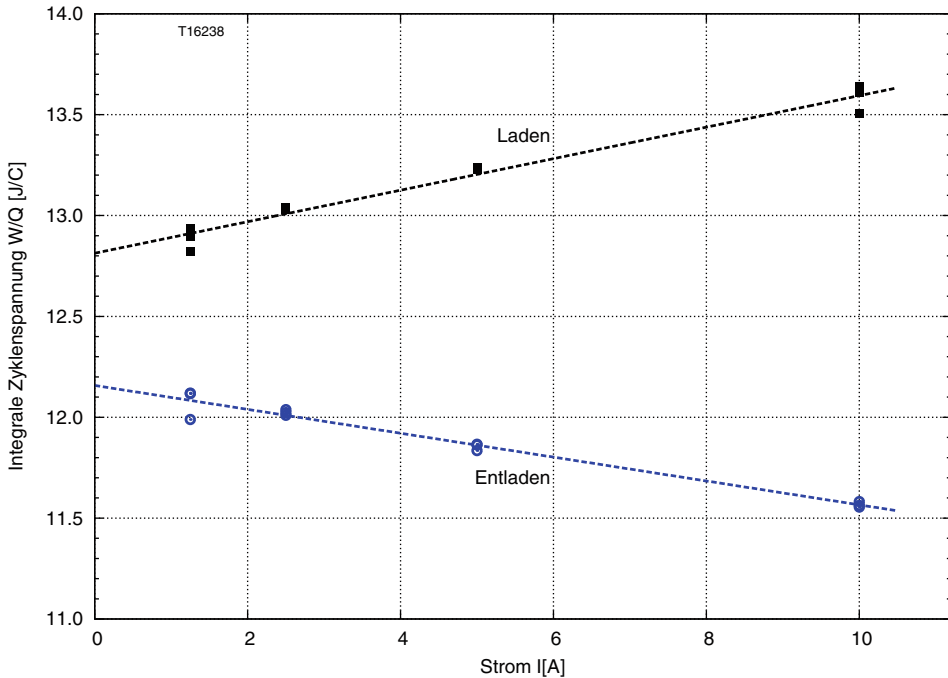
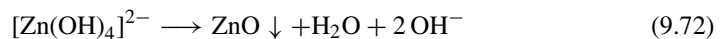


Abb. 9.18 Mittlere Zyklusspannung in Abhängigkeit vom Strom

Hamann [Ham15] gibt für die Zelle eine Ruheklemmspannung von 1,73 V an. Das Zinkat steht in einem Gleichgewicht mit dem weniger gut löslichen Zinkhydroxid.



Das Gleichgewicht liegt nur bei hoher OH^- -Konzentration auf der linken Seite [Bil86, S. 167]. Die Zellen sind daher so aufgebaut, dass ein CO_2 -Zutritt aus der Luft unterbunden ist. Parker et. al [Par17] teilen ferner eine mögliche Fällungsreaktion mit:



Aus theoretischer Sicht sind die Leistungsdaten dieses Zelltyps attraktiv für technische Anwendungen, da die Spannung und die Leistungsdichte hinreichend hoch sind. Hamann gibt die Ruheklemmspannung der Zelle mit 1,73 V an [Ham15, S.512], durch eigene Messungen ergeben sich geringfügig höhere Werte von 1,83 V. Der Zelltyp ist bereits seit mehr als 100 Jahren bekannt, gelangte aber lange nicht zur technischen Anwendungsreife, da an der Zinkelektrode beim Laden der Zelle morphologische Veränderungen herbeigeführt werden. Die Oberflächenstruktur des Zinks verändert sich bei der Abscheidung des Zinks ungünstig, so dass die Leistung und Lebensdauer der Zelle herabgesetzt wird.

Einer der Vorgänge, die die Lebensdauer herabsetzen, ist die Bildung sogenannter „Bäumchen“ (Dendriten).

Der Vorgang der Dendritenbildung basiert auf mikroskopischen Störungen auf der Zinkoberfläche. Diese verändern das elektrische Feld in einem geringen Umfang. Das elektrische Feld stellt die Ursache der Ionenwanderung dar. Die Wanderung der Ionen genau zu diesen Stellen wird etwas begünstigt, was zu einer Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit dieser Stellen führt. Es entstehen nadelförmige Kristalle, die aber vereinzelt Verzweigungen aufbauen. Dieses Längenwachstum mit örtlichen Verzweigungen führt zur Ausbildung räumlicher Kristallstrukturen, deren Aussehen entfernt an Bäume erinnert. Diese Dendriten wachsen in Richtung der Gegenelektrode und können dort einen Kurzschluss verursachen, der den Ladevorgang stört.

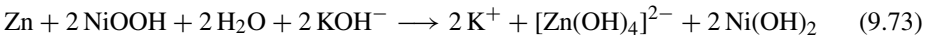
Die Beobachtung realer Dendriten in realen Nickel-Zink-Batterien ist nicht einfach. Das Wachstum von Dendriten in wässriger Lösung hingegen kann mit bloßem Auge beobachtet werden. Abb. 9.19 zeigt Dendriten, die sich während einer Elektrolyse einer 1 M ZnCl_2 -Lösung bildeten. Spannung 15 V, Eisendrahtelektroden 0,65 mm, Elektrodenabstand ca 10 mm. Dauer etwa 15 min. Elektrolysegefäß sind zwei durch Klebung verbundene Photometerküvetten mit einer 1 mm Bohrung in der Trennwand.

Zinkelektroden für wiederaufladbare Zellen verwendbar zu machen ist ein aktuelles Thema der Forschung. In der Literatur wird die Schaffung nanostrukturierter Oberflächen vorgestellt [Sch17]. In einem anderen Ansatz wurde die Zelllebensdauer durch die Ausbildung schwammartiger Zinkmaterialien verbessert (vgl. [Par17]). Das Ziel, die Lebensdauer von Zellen dieses Typs zu vergrößern wurde erreicht. Seit wenigen Jahren sind kommerzielle Nickel-Zink-Zellen im Handel.



Abb. 9.19 Zinkbaum. Unter den Bedingungen der Elektrolyse findet simultan zur Zinkabscheidung eine Gasbildung an beiden Elektroden statt. Sichtbar ist auch die Trennwand der Photometerküvetten

Die theoretische auf die Masse bezogene Kapazität kann unter Berücksichtigung der Reaktionsgleichungen abgeschätzt werden. Hierzu wird zunächst die Brutto-Reaktionsgleichung aufgestellt unter der Annahme, dass die erforderlichen Hydroxidionen durch Kaliumhydroxid KOH bereitgestellt werden und das Endprodukt lösliches Zinkat ist:



Ausgehend von einer Stoffmenge $n(\text{Zn}) = 1 \text{ mol}$ ergeben sich die in Tab. 9.3 gelisteten Mengen.

Die beim Umsatz von 1 mol Zink übertragene Ladung beträgt

$$Q = znF = 2 \cdot 1 \cdot 96.485 = 192970 \text{ C} = 53,6 \text{ Ah} \quad (9.74)$$

Der Quotient aus Ladung und Masse beträgt 135 Ah/kg und wird als bezogene Ladung bezeichnet. Durch Multiplikation mit der Klemmenruhespannung von 1,83 V wird die auf die Masse bezogene Energie erhalten, die auch als Leistungsdichte bezeichnet wird. Sie beträgt 247 Wh/kg. In der Berechnung dieser Größe ist nicht enthalten, dass für den Ladungstransport ein Elektrolyt vorhanden sein muss. Dieser enthält Kaliumhydroxid. Diese Substanz muss überstöchiometrisch vorhanden sein, da sich sonst zum Entladeende der pH-Wert des Elektrolyten zu stark ändern würde, was die Bildung unlöslichen Hydroxids nach sich ziehen würde. Das Hydroxid muss zumindest mit einem signifikanten Anteil in Wasser gelöst sein. Dieses zusätzliche Wasser ist ebenfalls nicht bilanziert. Ferner ist auch die in der Bilanz enthaltene Masse des Zinks zu gering bewertet. Bei vollständiger Entladung wäre die Elektrode vollständig aufgelöst. Es gäbe damit keine Chance auf eine erfolgreiche Wiederaufladung: wo sollte sich das Zn^{2+} abscheiden? Ebenfalls unberücksichtigt sind verschiedene Strukturmaterialien, wie z. B. der Separator, der Anode und Kathode vor einer Vermischung bewahrt, Stromableiter, Dichtungen sowie das Gehäuse.

Die wahre bezogene Energie wird also deutlich kleiner ausfallen. Die hier vorgestellte Berechnung liefert eine obere Grenze für Ladung und Energie der Zelle. Genauen „Einblick“ liefert daher nur eine geeignete Messung. Eine mechanische Öffnung einer Zelle kann nicht empfohlen werden, da die enthaltenen Nickelverbindungen toxisch sind.

Tab. 9.3 Zusammensetzung einer Nickel-Zink-Zelle unter stöchiometrischen Bedingungen

Edukt	M [g/mol]	n [mol]	m [g]
Zn	65,409	1	65,409
NiOOH	91,693	2	183,386
KOH	56,098	2	112,196
H ₂ O	18,015	2	36,030
Summe			397,021

9.4.2 Versuche mit der Nickel-Zink-Batterie

Ziel des Versuchs ist die praktische Ermittlung der Kapazität und der Energiedichte der Zelle. Eine einfache und gute Möglichkeit zur Untersuchung besteht in der Entladung über einen festen Widerstand.

Eine Entladung mittels einer elektronischen Last ist von der Handhabung einfacher, da hier die Entladung bei einem konstanten Strom erfolgen kann. Während der Entladung sinkt die Klemmspannung. Durch Definition einer Entladeschlussspannung wird der Entladevorgang praktisch zeitlich begrenzt. Die Kapazität ergibt sich einfach aus dem Produkt von Strom und Entladedauer.

Die Entladung gegen einen Festwiderstand steht diesem Verfahren nicht wesentlich nach, da sich die Spannung dieses Zelltyps bei der Entladung nur in geringem Umfang ändert. Damit unterliegt auch der Entladestrom nur geringen zeitlichen Änderungen.

Bei der Durchführung einer kontrollierten Entladung ist eine Datenaufzeichnung hilfreich. Eine manuelle Ablesung lässt sich mit etwas Geduld aber ebenfalls durchführen. Als Messgerät reicht ein einfaches Multimeter aus. Für eine Zelle der Größe AA kann ein Widerstand von z. B. $1\ \Omega$ eingesetzt werden. Dies führt zu Entladezeiten von etwa 1 h, bei $2\ \Omega$ werden etwa 2 h erreicht. Bei der Messung der Widerstandswerte sind diejenigen der Kabelzuführungen mit zu erfassen.

9.4.3 Ergebnisse Nickel-Zink-Batterie

In Abb. 9.20 sind Entladekurven einer Ni-Zn-Zelle vom Typ AA dargestellt. Mittels Datenlogger wurde die Spannung in 1-s-Intervallen abgegriffen. Die Klemmspannung verringert sich innerhalb weniger Minuten und bildet zunächst ein Plateau aus, d. h. die Spannung bleibt nahezu konstant. Kurz nach Erreichen der Entladeschlussspannung sinkt die Spannung abrupt auf Werte um 0,2 V. Die Batterie ist damit offensichtlich entladen.

Die Auswertung kann mittels einer einfachen Tabellenkalkulation erfolgen. Hierzu wird aus Spannung U und Widerstand R der Strom I und die Leistung P berechnet. Durch Integration werden die Ladung Q und die Arbeit W erhalten. Die Integration erstreckt sich vom Beginn der Entladung $t = 0$ bis zum Zeitpunkt t_E des Erreichens der Entladeschlussspannung. Es gilt

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^{t_E} I(t) dt \\ W &= \int_0^{t_E} U(t) \cdot I(t) dt \end{aligned} \quad (9.75)$$

Erhalten wurden die in Tab. 9.4 zusammengestellten Werte. Je kleiner der Lastwiderstand ist, desto höher ist erwartungsgemäß der Strom. Im Beispiel des 1-Ohm-Widerstands wird ein durchschnittlicher Strom von 1,5 A erreicht. Es handelt sich um den vom Hersteller

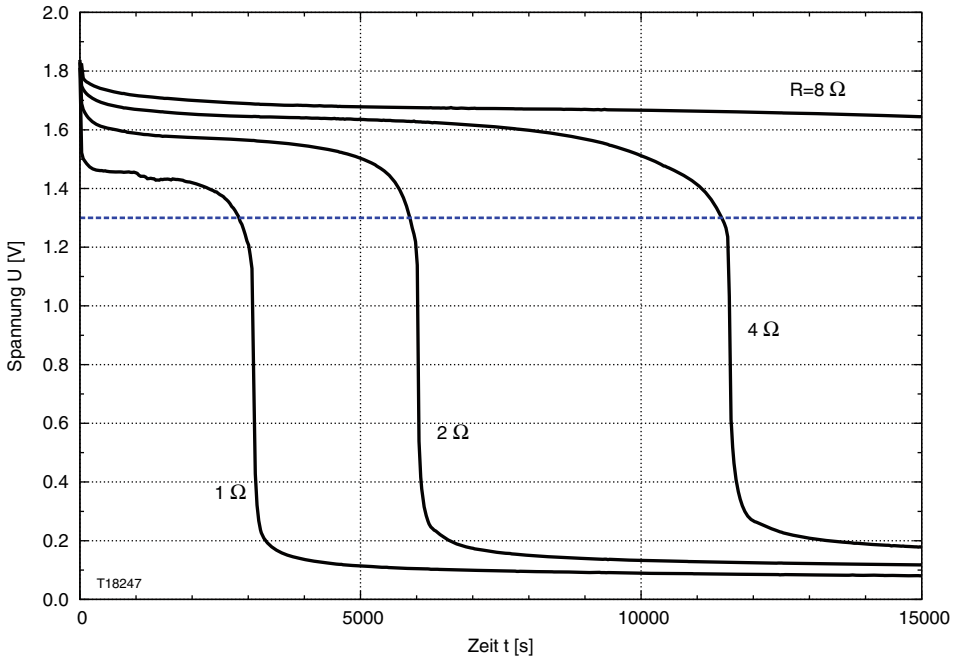


Abb. 9.20 Entladekurven von Nickel-Zink-Zellen gegen Konstantwiderstände. Im praktischen Fall sollte die Entladeschlussspannung den vom Hersteller empfohlenen Wert von 1,3 V nicht unterschreiten. Die Daten der Entladung gegen 8 Ω sind nur verkürzt dargestellt

Tab. 9.4 Kennwerte der Entladung einer Ni-Zn-Zelle (Typ AA)

$R \text{ [}\Omega\text{]}$	$\bar{U} \text{ [V]}$	$\bar{I} \text{ [A]}$	$t - E \text{ [s]}$	$Q \text{ [As]}$	$W \text{ [Ws]}$
1	1,465	1,465	2825	4114	6014
2	1,554	0,777	5878	4573	7132
4	1,602	0,405	11484	4605	7405
8	1,642	0,205	22845	4689	7714

angegebenen Maximalstrom. Die höchste entnehmbare Energie wird bei Entladung mit niedrigen Strömen erreicht. Im Fall der 1-Ohm-Entladung wird ein Wert von 1140 mAh erreicht, bei 4 Ohm bereits 1280 mAh.

Die Masse der untersuchten Zelle beträgt 23,8 g. Mit der in Tab. 9.4 ermittelten Energie W ergibt sich eine Leistungsdichte von

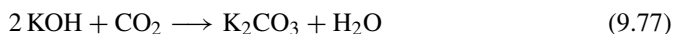
$$\frac{W}{m} = \frac{7714 \text{ Ws}}{0,0239 \text{ kg}} = 324 \cdot 10^3 \text{ Ws/kg} = 89,7 \text{ Wh/kg} \quad (9.76)$$

Die in der Zelle nutzbare Energie beträgt etwa $7714 \text{ Ws} = 2,77 \text{ Wh}$ bei einer mittleren Entladespannung von $1,642 \text{ V}$. Bei der Bewertung dieser Zahlen ist zu beachten, dass eine kleine NiZn-Zelle (Typ AA) untersucht wurde, bei der der Anteil des Strukturmaterials wie z. B. des Mantels höher ist als bei größeren Zellen. Der ermittelte Wert deckt sich hinsichtlich der Größenordnung gut mit dem von Hamann und Vielstich [Ham15] angegebenen Wert von 100 Wh/kg .

9.5 Nickel-Eisen-Batterie

9.5.1 Theorie der Nickel-Eisen-Batterie

Die Nickel-Eisen-Batterie wird auch als Edison-Zelle bezeichnet. Sie wurde um 1900 von Jungner⁶ und unabhängig davon von Edison⁷ zeitgleich entwickelt. Nach einem längeren Patentstreit obsiegte Edison. Die Eisen-Nickel-Batterie besteht aus einer Eisen/Eisenhydroxid-Elektrode und einer Nickel/Nickelhydroxid-Elektrode. Als Elektrolyt kommt eine 21 %ige Kaliumhydroxidlösung zum Einsatz. Dies erfordert konstruktiv, dass die Luftkomponente Kohlenstoffdioxid CO_2 vom Zutritt zum Elektrolyten gehindert wird, weil sonst eine Karbonatbildung eintritt

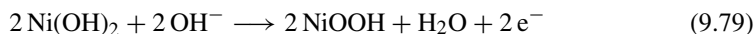


die den Elektrolyten inhibiert. Edison erreichte dies durch Übersichten des Elektrolyten mit Pflanzenöl oder mit dünnflüssigem Paraffinöl. Heute lässt sich das Problem konstruktiv durch hermetisch geschlossene Behälter aus geeigneten Kunststoffen (z. B. HDPE) erreichen.

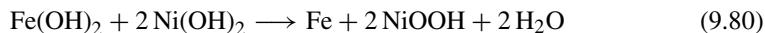
Während des Ladens des Akkumulators läuft am negativen Pol die Reduktion von Fe^{2+} -Ionen zu elementarem Eisen ab (vgl. [Kor72, S.556])



Am positiven Pol werden Ni^{2+} -Ionen zu Ni^{3+} -Ionen oxidiert (vgl. [Ham15, S.522])



Die Fe^{2+} -Ionen bzw. Ni^{2+} -Ionen werden aus den jeweiligen Hydroxiden kontinuierlich nachgeliefert. Die Gesamtreaktion beim Laden lautet



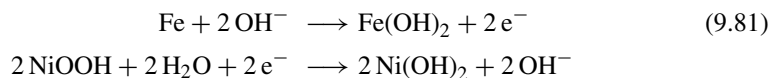
⁶Waldemar Jungner, schwedischer Ingenieur und Unternehmer, 1869–1924.

⁷Thomas Alva Edison, amerikanischer Erfinder, 1847–1931.

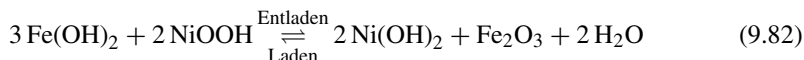
Hamann berichtet (vgl. [Ham15, S.502]), dass die Überspannung des Wasserstoffs an der Eisenelektrode sehr gering ist, so dass praktisch während des gesamten Ladevorgangs Wasserstoff H_2 gebildet wird. Dies führt zu einem geringen Wirkungsgrad dieses Typs von Akkumulator.

Der Elektrolyt nimmt an der Gesamtreaktion nicht teil. Es tritt daher auch keine Änderung der Dichte des Elektrolyten auf. Folglich eignet sich die Dichte des Elektrolyten auch nicht als Größe, die zur Überwachung des Ladungszustandes herangezogen werden kann, wie dies z. B. beim Bleiakkumulator möglich ist. Die Zellspannung beträgt 1,36 V, die Speicherdichte 265 Wh/kg (vgl. [Ham15, S.522]).

Während der Entladung treten die Umkehrreaktionen zur Ladung auf:

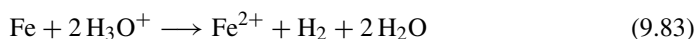


Neben den genannten Hauptreaktionen tritt die nachstehende Folgereaktion auf:

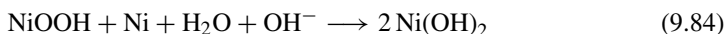


Während eines Entladevorgangs wird zunächst Eisen Fe in Eisenhydroxid Fe(OH)_2 umgewandelt, das entsprechend der Folgereaktion zu Eisenoxid Fe_2O_3 weiterreagiert. Während der Entladung eines Akkumulators treten unterschiedliche Zeitabschnitte auf, in denen zunächst die Gl. 9.81 potentialbestimmend ist, anschließend aber die Gl. 9.82 diese Rolle übernimmt. In dieser zweiten Zeitphase der Entladung treten geringere Entladespannungen und geringere Entladeströme auf. Technisch werden Entladungen eines Akkumulators vermieden, in denen die Gl. 9.82 die Reaktion dominiert.

Während des Ladens, des Entladens und im geladenen Zustand kann eine Nebenreaktion auftreten, die als Selbstentladungsreaktion bezeichnet wird.



sowie



Das Elektrodenmaterial wandelt sich dabei (vgl. [Kor72, S.557]) nach und nach in diejenigen Verbindungen um, die zu Beginn des Ladens vorlagen. Hieraus resultiert ein Nachteil für diesen Typ von Akkumulator: er ist wenig geeignet für lange Speicherperioden zwischen Ladung und Entladung des Materials. Die Selbstentladung ist höher als z. B. die des Blei-Säure-Akkumulators. Ein Vorteil besteht in der Unempfindlichkeit gegenüber Tief-Entladungen oder auch Überladungen. Auch ist dieser Typ von Akkumulator alterungsbeständig, was einen wesentlichen technologischen Vorteil darstellt.

Nickel-Eisen-Akkumulatoren werden gelegentlich in ortsfesten Akkumulatoranlagen eingesetzt oder als Batterien für Traktionsantriebe, wenn das hohe Gewicht des Akkumulators nur eine untergeordnete Rolle spielt. Aktuell wird dieser Batterietyp vermehrt eingesetzt im Zusammenhang mit der Speicherung elektrischer Energie aus Photovoltaik-Anlagen, etwa mit dem Ziel, elektrische Energie in den Tagstunden zu laden und in den Nachtstunden abzugeben. Ladezyklen werden hier fast täglich abgerufen, die Speicherdauer dauert nur einige Stunden. Die Selbstentladungsreaktion wirkt sich in diesem Fall in Hinblick auf den Speicherwirkungsgrad nicht merklich aus.

Der Akkumulator wird von vergleichsweise wenigen Unternehmen hergestellt und angeboten, wegen des Ausbaus der erneuerbaren Energien ist aber mit einem vermehrten Einsatz zu rechnen. Die Edisonzelle ist aktuell Gegenstand der Forschung. Ansatzpunkte bestehen darin, durch Dotierung der Oberflächen die Überspannung der Wasserstoffbildung zu vergrößern, was erhöhte Ladestromdichten erlauben wird. Eine andere Methode besteht in der Verarbeitung der Kohlenstoffmodifikation Graphen, was zu einer Verkürzung der Lade- und Entladedauer führen kann.

9.5.2 Versuchsanleitung Nickel-Eisen-Batterie

Vorversuch

Als Vorversuch bietet sich die Untersuchung einer kommerziellen Zelle an. Nach Befüllung der Zelle mit dem Elektrolyten, der aus Kaliumhydroxid mit Beimengungen aus Lithiumoxid besteht, wird der Akkumulator zunächst geladen.

Der zulässige Lade- bzw. Entladestrom bestimmt einerseits die Kapazität K [Ah] des Akkumulators. Andererseits setzen hohe Ströme die Lebensdauer eines Akkumulators herab (vgl. [Hae10, S. 226]). Einige Hersteller verklausulieren die Kapazitätsangaben in der Form $K_{10} = 100$ Ah, was anzeigen soll, dass in diesem Beispiel die Kapazität bei einer 10stündigen Entladedauer 100 Ah beträgt. Hieraus lässt sich indirekt folgern, dass ein Entladestrom von 10 A zulässig ist. Da während der Entladung die Spannung des Akkumulators sinkt, sollte der Hersteller die Entladeschlussspannung angeben. Einige Hersteller nennen explizit im Datenblatt maximal zulässige Ströme für die Entladung bzw. Ladung.

Bei Verwendung eines Ladeverfahrens mit konstantem Ladestrom steigt die Zellspannung an. Bei Erreichen einer definierten Ladeschlussspannung sollte der Ladevorgang abgebrochen werden. Bei dem vorliegenden Zelltyp führt die Überschreitung der Ladeschlussspannung nicht zur Zerstörung des Akkus. Stattdessen vollzieht sich eine Wasserelektrolyse mit einem entsprechenden Elektrolytverlust.

Im Vorversuch wird ein Akkumulator mit 100 Ah / 1,2 V verwendet. Die Ladeschlussspannung beträgt 1,65–1,75 V, die angegebene Entladeschlussspannung 1,0 V. Für den Vorversuch wird die Entladeschlussspannung abweichend zu den Herstellerangaben zu 0,1 V festgesetzt. Die Entladung erfolgt mit einem Verbraucher, der als elektronische Last bezeichnet wird. Dabei handelt es sich um ein kommerzielles Gerät, das eine geregelte Entladung

mit konstantem Strom ermöglicht. Dieser wurde auf den Wert $I = 5 \text{ A}$ festgelegt, was in Bezug auf die Größe des verwendeten Akkumulators zu einer schonenden Entladung führt. Abb. 9.21 zeigt den Spannungsverlauf während der Entladung.

Unmittelbar vor Beginn der Entladung beträgt die Zellspannung $1,43 \text{ V}$. Diese fällt innerhalb weniger Sekunden auf einen Wert um $1,36 \text{ V}$ ab. Der weitere Verlauf der Entladung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Entladekurve stetig abnehmende Spannungen aufweist. Die vom Hersteller angegebene Nennspannung von $1,2 \text{ V}$ ist nicht mit einem markanten Punkt der Kurve verbunden. Die Kurve zeigt verschiedene Abschnitte. Innerhalb der ersten 5 h sinkt die Spannung durchschnittlich mit 23 mV/h , in den nachfolgenden 10 h mit nur 6 mV/h . Nach 21 h Entladung bricht die Spannung abrupt ein. Es folgt dann aber ein weiterer Abschnitt mit geändertem Entladungsverhalten. Es darf vermutet werden, dass unterschiedliche Redox-Systeme die einzelnen Abschnitte dominieren (vgl. auch [Con59]). Welche Reaktionen die Spannung dominierten, kann aus einer einfachen Entladekurve nicht ermittelt werden. Nach Erreichen der Entladespannung von $0,1 \text{ V}$ wird die elektronische Last abgetrennt. Die Spannung beginnt daraufhin zu steigen, obschon der Akku entladen ist. Bei dem vorliegenden Nickel-Eisen-Akkumulator ist es schwierig, den Ladezustand nur anhand der Spannung zu erkennen.

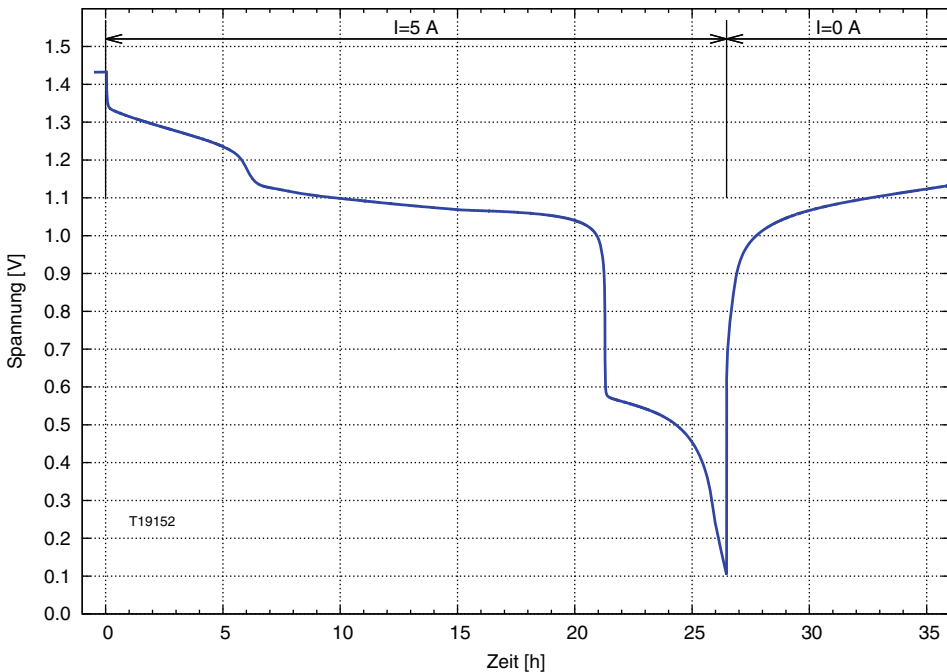


Abb. 9.21 Entladung eines Nickel-Eisen-Akkumulators. $K_{10} = 100 \text{ Ah}$. $I = 5 \text{ A}$

Aus praktischer Sicht interessiert die Frage, wie viel Energie sich einem Akkumulator entnehmen lässt. Die Angabe eines Wertes ist an dieser Stelle nicht einfach, da zahlreiche Randbedingungen (Alter des Akkumulators, Betriebstemperatur, Entladestrom, usw.) diese Größe beeinflussen. Da die Spannung mit fortschreitender Entladung abnimmt, ist zur Kapazitätsangabe stets auch die Entladeschlussspannung anzugeben. Aus den Daten des Vorversuchs kann diese Angabe ermittelt werden. Da die Leistung von Strom und Spannung abhängt, ergibt sich die Arbeit, die während einer Entladedauer τ entnommen wird aus

$$W(\tau) = \int_0^{\tau} U(t) \cdot I(t) dt \quad (9.85)$$

Jedem Zeitpunkt τ kann die bis dahin entnommene Arbeit $W(\tau)$ in Abhängigkeit von der aktuellen Spannung $U(\tau)$ zugeordnet werden. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 9.22 dargestellt. Die Leerlaufspannung vor Beginn der Entladung beträgt 1,43 V. Diesem Wert ist die Arbeit null zugeordnet. Die Arbeit, die bis zum Erreichen der empfohlenen Ladeschlussspannung 1,0 V entnommen werden kann, beträgt etwa 110 Wh. Dies korrespondiert sehr gut mit den Herstellerangaben (100 Ah, 1 V). Auch in diesem Diagramm können drei verschiedene Bereiche identifiziert werden, die offenbar auf das Ablaufen unterschiedlicher chemischer Reaktionen zurückzuführen sind.

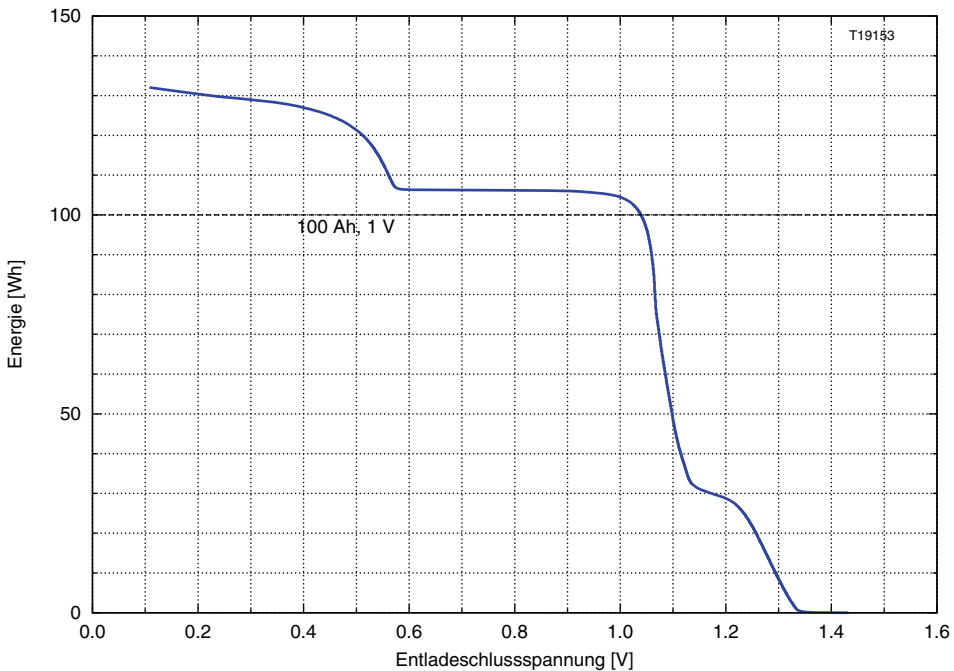


Abb. 9.22 Abgegebene Arbeit in Abhängigkeit von der Entladeschlussspannung. Entladestrom $I=5\text{ A}$

Nachteilig an diesem Vorversuch ist die extrem lange Versuchsdauer von ca. 36 h. Derartige Messungen sind daher automatisiert auszuführen. Serien von Messungen dieser Art sind zwar für Anwender solcher Akkumulatoren hilfreich. Speziell für Lernende ist aber eine zeitsparende Untersuchung mit selbst gebautem Equipment anregender. Hierzu dient die nachstehende Untersuchung einer selbstformierten Edisonzelle.

Versuchsdurchführung

Zwei Elektroden mit den Abmessungen 40×38 mm werden mit einem Abstandshalter aus einem Polypropylengewebe versehen und in eine etwa 20 %ige Kalilauge gebracht. Eine der Elektroden besteht aus Nickel, die andere aus Eisen.

In einem ersten Schritt wird die Oberfläche der Nickelelektrode mit NiOOH beschichtet. Die bereits von Jungner und Edison verwendete Methode, poröses Nickelmaterial zunächst mit wässrigen Lösung eines kobaltfreien Nickelsalzes zu imprägnieren und dann mit Kalilauge zu behandeln (vgl. [Con59, S.293]) kann aus Sicherheitsgründen nicht empfohlen werden. Nickelsalze sind als krebserregend eingestuft. Nach einer Erfindung von Stutts [Stu84] kann die Oberfläche der Nickelelektrode elektrochemisch mit NiOOH beschichtet werden. Hierzu wird die Elektrode mehrfach anodisch und kathodisch im Wechsel elektrolysiert. Abb. 9.23 zeigt eine Schaltung zur Formierung und Vermessung einer einfachen Nickel-Eisen-Zelle. Während der Ladung der Zelle kann die Bildung des NiOOH auf der Oberfläche der Nickelelektrode an der Schwarzfärbung festgestellt werden. Die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff kann ebenfalls visuell festgestellt werden.

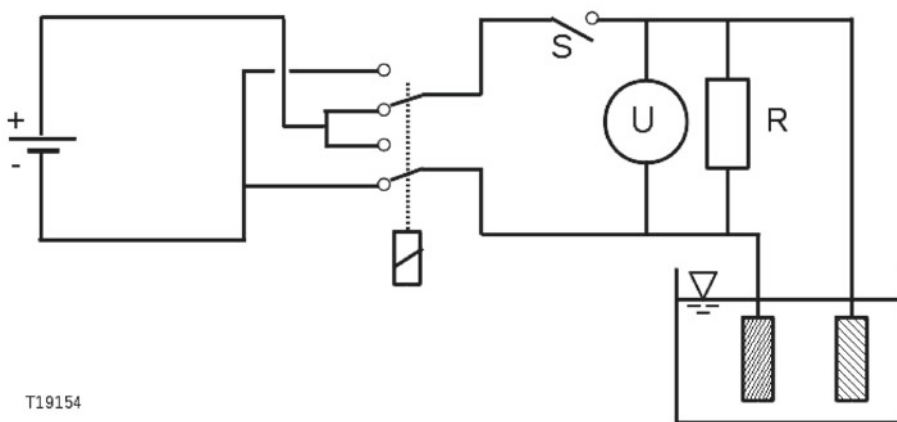


Abb. 9.23 Schaltung zur Formierung und Vermessung einer Nickel-Eisen-Zelle. Die Entladung erfolgt über den Widerstand R, der Entladevorgang wird durch Öffnen des Schalters S initiiert. In der Schaltung befindet sich ein elektromechanischer Polwender

Angelegt wird eine Spannung von etwa 2,1 V, was zu einem Strom in der Größenordnung von 0,5 A führt. Zwischen der Spannungsquelle und der Elektrolysezelle befindet sich in der Zuleitung ein Polwender, Hiermit wird die Polarität im Wechsel von z. B. 10 s umgeschaltet. Nach etwa 50 Wechseln wird der Schalter S geöffnet, wodurch ein Entladevorgang initiiert wird. Der Spannungsabfall über den Widerstand R wird erfasst und dient der Charakterisierung der Nickel-Eisen-Zelle. Abb. 9.24 zeigt den zeitlichen Verlauf zweier unabhängiger Entladevorgänge.

Nach etwa 100 Polaritätswechseln, von denen die letzten zwei in Abb. 9.24 dargestellt sind, erfolgt eine Trennung von der Spannungsquelle ($t=0$) und es beginnt der Entladevorgang über den $100\ \Omega$ Widerstand. Die Spannung beträgt zunächst 2,08 V, fällt dann innerhalb von 30 s auf 1,39 V ab. Bei diesem Spannungswert stabilisiert sich die Entladespannung. Zum Zeitpunkt $t=75,4\text{ s}$ jedoch bricht die Spannung ein und klingt innerhalb von weiteren 120 s auf praktisch 0 V ab.

Wenn die Daten während des Plateaus ($U=1,39\text{ V}$) herangezogen werden, fließt eine Strom in der Größenordnung von $I=14\text{ mA}$, die Leistung beträgt etwa $P=20\text{ mW}$, die übertragene Energie beträgt etwa $W=1,44\text{ Js}$. Qualitativ besitzt die Entladekurve Ähnlichkeit mit derjenigen, die für den 100 Ah-Akku erzielt wurde.

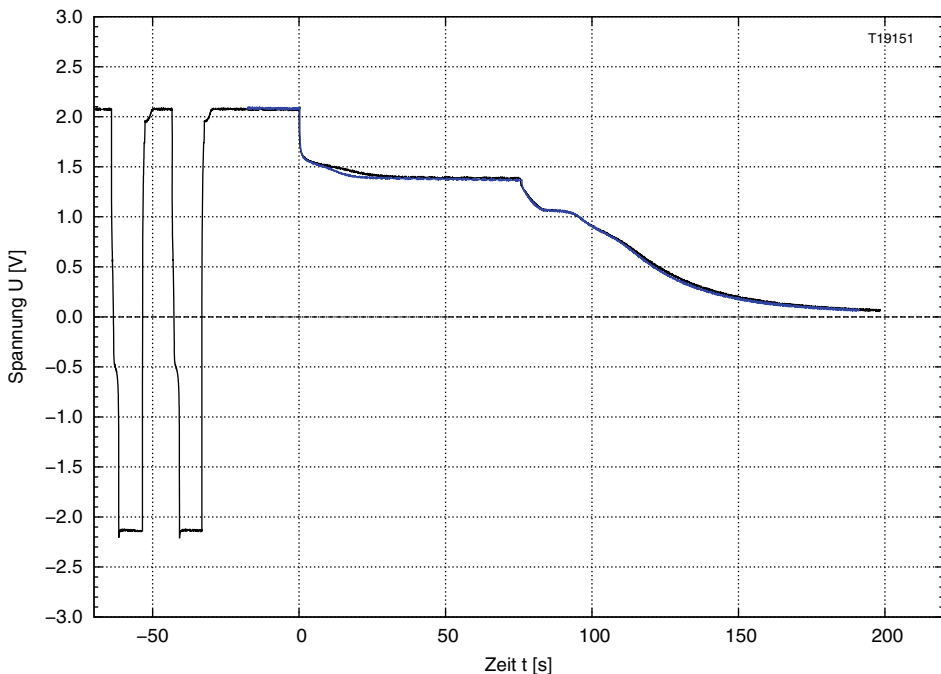


Abb. 9.24 Zeitlicher Verlauf der Entladung der Test-Nickel-Eisen-Zelle. Dargestellt sind die Daten zweier Entladevorgänge

9.6 Zink-Kohle/Luft-Batterie

9.6.1 Theorie der Zink-Kohle/Luft-Batterie

Eine Zink-Kohle/Luft-Batterie besteht wie die Mehrzahl der elektrochemischen Spannungsquellen aus zwei Halbzellen, von denen eine Halbzelle eine Zink-Elektrode enthält, die andere eine Graphitelektrode, die auch als Kohleelektrode bezeichnet wird. Der Graphitelektrode wird Luftsauerstoff als Oxidationsmittel zugeführt. Beide Elektroden sind durch ein Diaphragma von einander getrennt. In beiden Halbzellen wird z. B. eine höher konzentrierte Natronlauge NaOH oder Kalilauge KOH verwendet.

Eine mögliche experimentelle Anordnung ist in Abb. 9.25 dargestellt. Die Graphitelektrode wird in dieser Anordnung mit Luftblasen umspült. Dabei wird in einem ersten Schritt Luftsauerstoff im Elektrolyten gelöst. Nach kurzer Zeit stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration gelösten Sauerstoffs in der flüssigen Phase ein, die dem Partialdruck des Sauerstoffs in der Luft proportional ist. In gewöhnlicher Umgebungsluft beträgt der Anteil des Sauerstoffs etwa 21 Volumenprozent. Bei einem Gesamtdruck von etwa 1 bar beträgt der Partialdruck 0,21 bar. Die Konzentration des gelösten Sauerstoffs steht über das Henry-Gesetz mit diesem Partialdruck in einer proportionalen Beziehung. Die Proportionalitätskonstante hängt hauptsächlich von der Temperatur, aber auch in geringerem Umfang auch von der Elektrolytzusammensetzung ab. Im folgenden Schritt erfolgt ein Transport des Sauerstoffs aus der flüssigen Phase in Richtung der Oberfläche der Graphitelektrode. Es handelt sich dabei um einen diffusiven Transport. In unmittelbarer Nähe der Graphitelektrode besteht eine sog. Diffusionsgrenzschicht, in der eine Stoffstromdichte j [mol/s m²] auftritt, die dem Konzentrationsgradienten proportional ist.

$$j = -D \frac{dc}{dy} \quad (9.86)$$

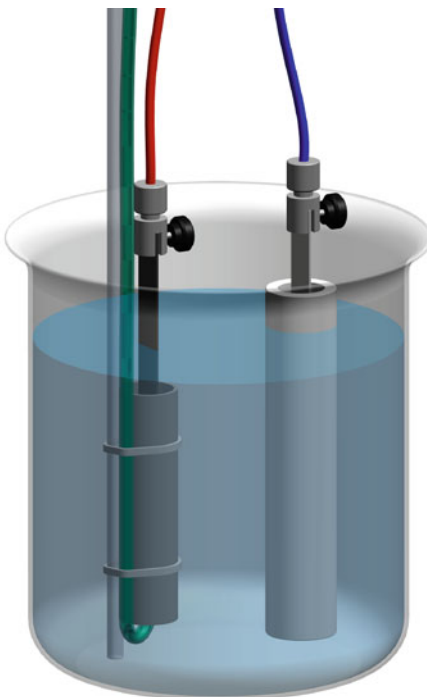
y ist darin eine Ortskoordinate, die senkrecht zur Wand steht. Die enthaltene Konstante D wird als Diffusionskonstante bezeichnet. Diese fundamentale Gleichung für den Stofftransport wird als Ficksches Gesetz bezeichnet.

Wird unterstellt, dass in unmittelbarer Nähe der Oberfläche der Graphitelektrode die Konzentration den Wert null annimmt, da eine chemische Reaktion den Sauerstoff in dieser Position abreichert, und in einer Entfernung δ die Konzentration den Wert c besitzt, so folgt für die Stoffstromdichte

$$j = D \frac{c}{\delta} \quad (9.87)$$

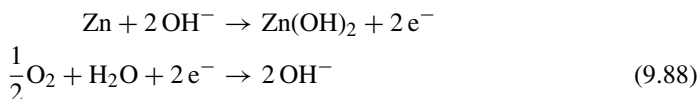
Die Entfernung δ wird als Dicke der Diffusionsgrenzschicht bezeichnet. Diese Größe hängt von zahlreichen Parametern ab, insbesondere vom Strömungszustand des Elektrolyten in unmittelbarer Nähe der Elektrode. Bei einer intensiven turbulenten Strömung werden geringe Grenzschichtdicken erreicht, was den Stofftransport intensiviert.

Abb. 9.25 Versuchsaufbau einer Zink-Kohle/Luft-Batterie. Die Graphitelektrode (links) befindet sich in einem Hüllrohr und wird mit Luftsauerstoff versorgt. Die Zinkelektrode befindet sich in einer porösen Tonzelle und stellt den Minus-Pol der Zelle dar

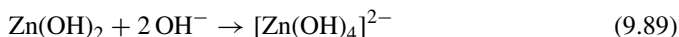


Der nachfolgende Schritt besteht in der Adsorption des Sauerstoffs an der Graphitoberfläche. Diese Adsorption entspricht einer Anlagerung an die Oberfläche. Neben dem Angebot an Sauerstoff spielen auch Eigenschaften der Elektrodenoberfläche eine Rolle. Beispielsweise kann an porösen Elektrodenoberflächen, die Zerklüftungen aufweisen, mehr Sauerstoff adsorbiert werden als an glatten oder gar beschichteten Oberflächen. Erst diese Adsorption ermöglicht den nachfolgenden Reaktionsschritt zur Bildung von Hydroxid-Ionen, bei dem der Sauerstoff verbraucht wird.

Die Zellreaktionen sind im Einzelnen (vgl. [Ham15, S. 555])



In basischer Lösung tritt eine erwünschte Folgereaktion ein, bei der das gebildete schwer lösliche Zinkhydroxid in das lösliche Zinkat umgewandelt wird und damit in Lösung geht bzw. eine Ausfällung auf der Anodenoberfläche verhindert wird (vgl. [Wes88, S. 661 f.], [Rie88, S. 666]):



Die zu dieser Reaktion benötigten Hydroxidionen entstammen nicht der elektrochemischen Reaktion sondern dem Elektrolyten. Aus diesem Grund wird in der Literatur eine sehr hohe Konzentration an Alkali-Hydroxiden (z. B. 3 mol/L KOH) für den Elektrolyten empfohlen (vgl. [Jan94, S. 169]). Nach einer längeren Belastung lassen sich im Elektrolyten Zn^{2+} -Ionen nachweisen (vgl. [Jan94, S. 169]). Die Zehrung an der Zinkanode kann auch gravimetrisch festgestellt werden.

Die Reaktion von Sauerstoff mit Wasser ist in den obigen Reaktionsgleichungen etwas vereinfacht dargestellt. Tatsächlich treten einige Zwischenprodukte wie z. B. H_2O_2 auf. Unabhängig von Einzelheiten ist aber entscheidend, dass mit der Reaktion das Edukt O_2 auf der Graphitoberfläche abgebaut wird. Damit stehen erneut freie Reaktionszentren zur adsorptiven Aufnahme neuer O_2 -Moleküle zur Verfügung. Es stellt sich im Betrieb ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Abbaureaktion des Sauerstoffs ein.

Wie an den Reaktionsgleichungen abgelesen werden kann, nimmt die Graphitelektrode selbst an der Reaktion nicht teil, d. h. sie verbraucht sich nicht. Die Zink-Elektrode hingegen geht bei dem Vorgang in Lösung. Bei der Reaktion entstehen an der Graphit/Luft-Seite Hydroxid-Ionen, die durch das Diaphragma zur Zink-Halbzelle wandern.

Der Transfer der Elektronen erfolgt über einen äußeren Leiter, weshalb sich dieser Zelltyp als elektrochemische Spannungsquelle einsetzen lässt. Es bestehen auch Varianten, die sich für technische Anwendungen eignen (vgl. [Ham15]), etwa als Batterien für Weidezaungeräte. Ein Vorteil besteht darin, dass das Oxidationsmittel Sauerstoff in Form von Luftsauerstoff von außen während der Benutzung zugeführt wird. Dies stellt einen wichtigen Unterscheidungsmerkmal dar gegenüber anderen Batterietypen, deren Redox-Partner bereits im Moment der Herstellung vorliegen müssen.

Hamann und Vielstich [Ham15, S. 555] teilen Leerlaufspannungen in der Größenordnung von 1,45 bis 1,50 V mit. Jansen [Jan94, S. 168] hingegen berichtet von Spannungen in der Größe von 1,1 V. Die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse hängt von vielen Faktoren ab. Denkbar sind Einflüsse durch die Qualität des verwendeten Graphits oder auch der Reinheit des verwendeten Zinks und möglichen Vorbelastungen einer Zinkelektrode. Bei eigenen Versuchen ist zu beobachten, dass die Oberfläche der Zinkelektrode sich leicht dunkel färbt, ohne dass dies sofort interpretierbar ist. Dies lädt zu eigenen Experimenten ein, bei denen die Zinkelektroden gezielt vorbehandelt werden, etwa durch Ätzung mit starken Säuren, mechanischer Reinigung, elektrolytischer Beschichtung mit Zink, Wärmebehandlung im Muffelofen usw.. Lehrreich kann auch die Senkung des pH-Wertes des Elektrolyten sein oder die Kontamination mit löslichen Zinksalzen. Ebenso lässt sich die Zelle verändern durch Variation des Sauerstoffgehaltes in der Gasphase, durch Auslagerung der Graphitelektrode in Reinsauerstoff usw.

9.6.2 Versuchsanleitung Zink-Kohle/Luft-Batterie

Versuchsaufbau

In ein Becherglas (500 mL) wird ein poröser Tonzylinder platziert, in dem sich ein Streifen aus einem technischen Zinkblech (45 mm Breite, 70 mm Eintauchtiefe) befindet. Außerhalb des Zylinders befindet sich eine Elektrode in Form einer Graphitplatte (20 mm Breite, 90 mm Eintauchtiefe). Diese ist von einem Kunststoffhüllrohr umgeben. Am unteren Ende des Hüllrohrs endet eine Schlauchleitung, über die ein kontinuierlicher Luftstrom eingebracht wird. Luftbläschen überstreichen während des Betriebs der Zelle die Graphitoberfläche. Die Luftbläschen erzeugen Auftrieb und es entsteht eine konvektive Strömung entlang der Graphitoberfläche.

Diese Spannungsquelle kann mit verschiedenen Ohmschen Widerständen belastet werden. Im vorliegenden Fall wurde eine Präzisionswiderstandsdekade verwendet. Diese gestattet es Widerstandswerte von 1 Ω bis 10 k Ω zu variieren. Der Aufbau wird ergänzt durch ein Voltmeter zur Messung der Zellspannung.

Versuchsdurchführung

Eine Belastungskurve wird aufgenommen durch Variation des angelegten Widerstandes. Eine Messreihe beginnt mit hohen Widerständen und endet mit kleinen. Anschließend wird die Messreihe in umgekehrter Reihenfolge wiederholt.

In einer zweiten Experimentalreihe wird ein periodischer Lastwechsel zwischen 106 Ω und 6 Ω durchgeführt.

9.6.3 Versuchsergebnisse Zink-Kohle/Luft-Batterie

Ergebnisse

Abb. 9.26 zeigt den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Klemmspannung der Anordnung. Für $U = 0$ V kann durch Extrapolation die Kurzschluss-Stromdichte abgelesen werden. Sie beträgt etwa 7,5 A/m². Dem Diagramm lässt sich auch die Leerlaufspannung durch Extrapolation entnehmen. Hier ist zu festzustellen, dass diese im Bereich von 1,3 V liegt. Die Leerlaufspannung unterliegt offenbar Einflüssen, die zu einer Streuung führt. Den Daten ist ebenfalls zu entnehmen, dass im mittleren Spannungsbereich von 500–600 mV nur eine geringe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auftritt. Dies zeigt sich auch in der Berechnung des Innenwiderstands der Zelle, der in Abb. 9.27 in Abhängigkeit von der Klemmspannung dargestellt ist.

Der Innenwiderstand wird bestimmt durch

$$R_i = \left(\frac{U_{LL} - U_a}{U_a} \right) R_a \quad (9.90)$$

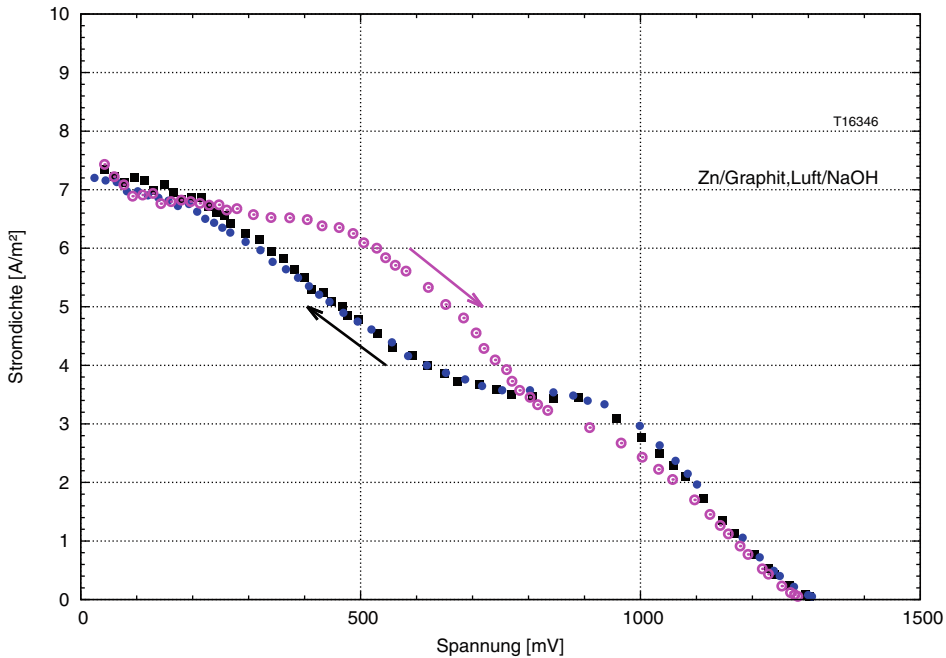


Abb. 9.26 Stromdichte-Potential-Kurve einer Zink-Kohle/Luft-Batterie. Elektrolyt: 1 M NaOH

In Abb. 9.27 zeigt sich, dass in diesem mittleren Spannungsbereich der Innenwiderstand offenbar vom Durchlaufsinne der Versuchsdurchführung abhängig ist und im mittleren Spannungsbereich unterschiedlich ist. Es treten Werte zwischen $45 < R_i < 60 \, \Omega$ auf. Wenn hohe Vorbelastungen bestanden, ist der Innenwiderstand höher als bei niedrigen Vorbelastungen. Dies kann mit der Akkumulation von Produkten oder der lokalen Verarmung von Edukten begründet werden. An der Anode geht Zink in Lösung. Dies bedeutet, dass schwerlösliche Zinkverbindungen ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) für den Anstieg des Innenwiderstandes verantwortlich gemacht werden können.

An der Kathode wird Sauerstoff unter Bildung von Hydroxidionen umgesetzt. Diese verfügen über eine hohe Beweglichkeit und sind im Elektrolyten (1 M NaOH) reichlich vorhanden. In Frage kommt aber noch der Sauerstoff. Der wird durch die Luftblasen und die Löslichkeit im Elektrolyten angeboten, es bedarf aber eines Adsorptionsschrittes auf der Graphitoberfläche. Diese Adsorption kann bei hohen Belastungen geschwindigkeitsbestimmend sein und damit den Strom bei einer bestimmten Spannung senken. Dies würde sich makroskopisch im Anstieg des Innenwiderstandes bemerkbar machen.

Zu bemerken sind die sehr geringen Innenwiderstandswerte im Spannungsbereich nahe der Leerlaufspannung. Hier sind die Daten nicht signifikant, da die Differenz zwischen

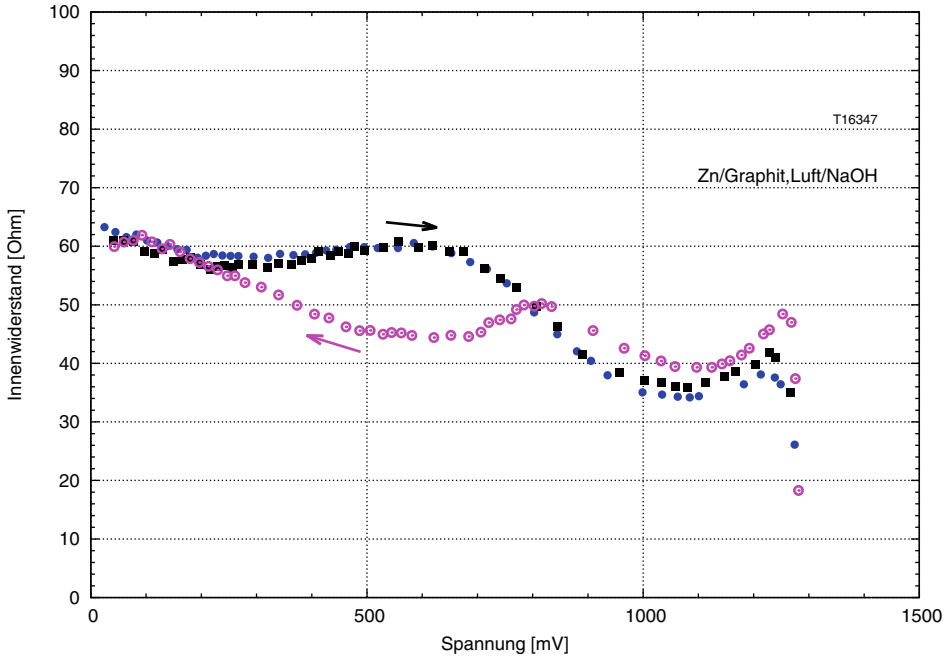


Abb. 9.27 Innenwiderstand einer Zink-Kohle/Luft-Batterie. Elektrolyt: 1 M NaOH

Klemmspannung und Leerlaufspannung eingeht. Letztere verändert sich aber in geringem Umfang mit der Messdauer und Vorbelastung.

Abb. 9.28 zeigt die Leistungsdichte. Zur Bestimmung der Leistungsdichte wird zunächst die elektrische Leistung der äußeren Last bestimmt aus der Spannung am Lastwiderstand und dem Wert des Lastwiderstandes

$$P = \frac{1}{R_A} \cdot U_a^2 \quad (9.91)$$

Die Leistungsdichte als Quotient zwischen der Leistung P und der Kathodenoberfläche A bestimmt. Im vorliegenden Fall wurde die Graphitelektrode wesentlich kleiner ausgeführt als die Zinkanode. Es werden Leistungsdichten von $3,3 \text{ W/m}^2$ erreicht. Die Lage des Maximum-Power-Points verschiebt sich mit der Vorbelastung. Die Leistung einer Zelle ließe sich erhöhen, wenn statt einer glatt polierten Graphitplatte eine Graphitsorte mit hoher spezifischer Oberfläche verwendet würde. Letztendlich ist die Anzahl der für die Adsorption geeigneten Positionen auf dem Graphit ein leistungsbestimmendes Merkmal.

Die Anreicherung bzw. Abreicherung von Stoffen auf den Elektrodenoberflächen kann durch einen periodischen Lastwechsel erreicht werden. Im vorliegenden Fall wurde die durch Umschalten der äußeren Last von $106 \text{ } \Omega$ auf $6 \text{ } \Omega$ erreicht. Entsprechend der Strom-Spannungs-Kennlinie würde jedem Widerstandswert genau ein Wertepaar für Strom und

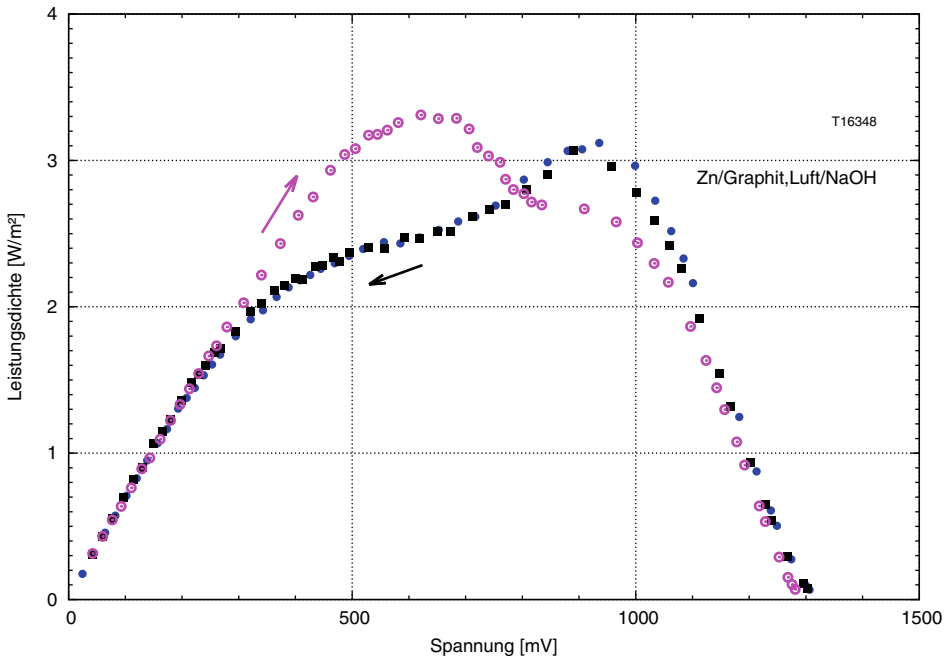


Abb. 9.28 Leistungsdichte einer Zink-Kohle/Luft-Batterie. Elektrolyt: 1 M NaOH

Spannung entsprechen. Abb. 9.29 weist aus, dass der Übergang von einem Spannungswert zum anderen nicht abrupt erfolgt, sondern mit einer Art Übergangsfunktion, etwa vom Typ

$$U(t) = U_1 + (U_0 - U_1) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (9.92)$$

Dabei ist U_0 ein Spannungswert zu Beginn eines Lastwechsels. Der Wert U_1 wird asymptotisch im Laufe der Zeit erreicht. Die Konstante τ wird als Zeitkonstante bezeichnet und gibt Auskunft, wie schnell der Ausgleich erfolgt. An der Darstellung fällt auf, dass sich der Wechsel bei Belastung schneller vollzieht als die Erholung bei der Entlastung. Offenbar ist die Bildung schlecht löslicher Zinksalze schneller als die Auflösung des Zn(OH)_2 unter Bildung des löslichen Hydroxokomplexes $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$, die im basischen Milieu möglich ist (vgl. [Rie88, S. 666]).

Verfahren, die z. B. einen Lastwechsel einer Zelle vollziehen, werden in der Elektrochemie als wissenschaftliches Instrument verwendet, um die kinetischen Vorgänge an Elektroden zu untersuchen.

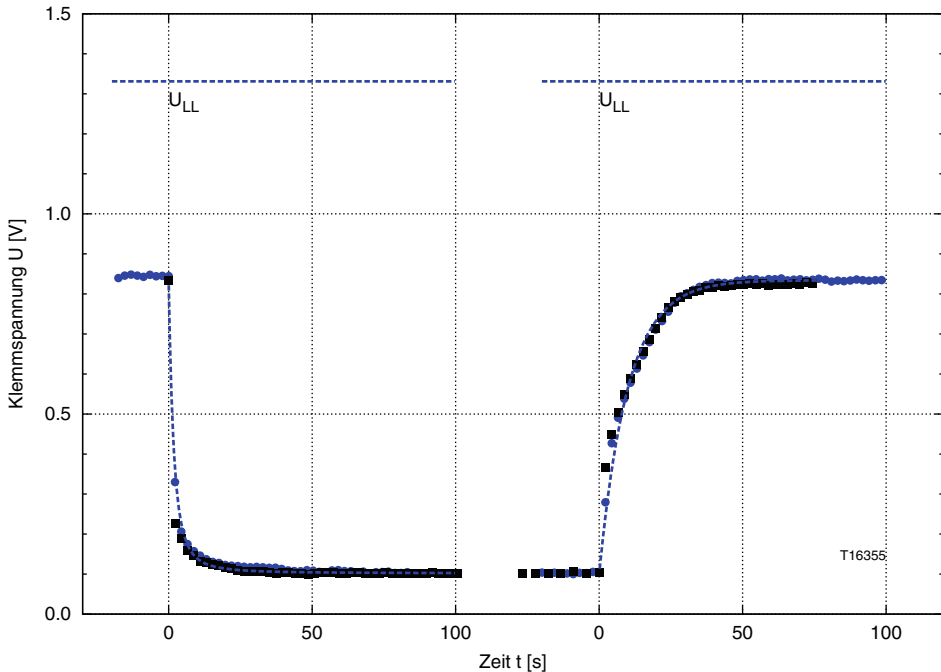


Abb. 9.29 Dynamisches Verhalten einer Zink-Kohle/Luft-Batterie. Dargestellt ist die Klemmspannung nach einem Wechsel der äußeren Last von $106\ \Omega$ auf $6\ \Omega$ und umgekehrt

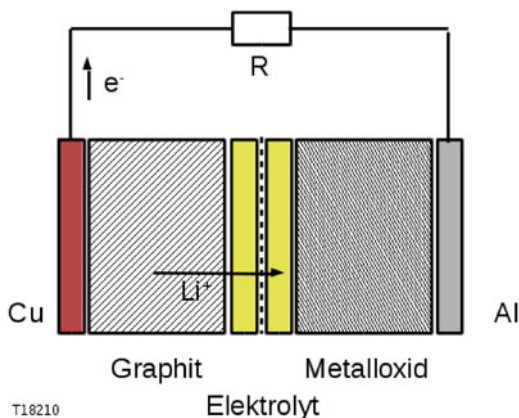
9.7 Lithium-Ionen-Akkumulator

9.7.1 Funktionsprinzip

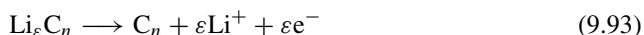
Lithium-Ionen-Zellen zählen zu den elektrochemischen Spannungsquellen, in denen Massenelektroden verwendet werden. Die elektrochemischen Reaktionen vollziehen sich nicht nur auf einer Elektrodenoberfläche, sondern im Inneren eines Volumens, das mit einem Elektrodenmaterial gefüllt ist. Die an den Reaktionen beteiligten Ladungsträger müssen innerhalb der Materialien über eine gute Beweglichkeit verfügen. Der vorliegende Zelltyp nutzt neben den Elektronen als Ladungsträger auch Lithium-Ionen Li^+ .

Abb. 9.30 zeigt den schematischen Aufbau einer Lithium-Ionenzelle. Eine der Massenelektroden besteht aus Graphit. Der geschichtete Aufbau des Graphitgitters erlaubt zum einen die Wanderung von Elektronen zur negativen Ableitung, die z. B. aus Kupfer besteht. Zum anderen können Lithium-Ionen in dem Elektrodenmaterial wandern und nach einer Entladung in Zwischengitterplätze des Graphits eingelagert werden. Ein solcher Vorgang wird als Interkalation bezeichnet. Der mit Lithium beladene Graphit stellt eine Interkalationsverbindung dar (vgl. [Ham15, S. 510]). Das Kristallgitter des Graphits spielt bei dem

Abb. 9.30 Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle. Die Massenelektroden aus Graphit und einem Nebengruppenmetalloxid sind von einem Elektrolyt mit eingebettetem Separator getrennt. Eine Kupfer- bzw. Aluminiumschicht dient als Elektronensammler. Dargestellt ist eine Entladung des Akkus



Interkalationsvorgang eine wichtige Rolle. Der entscheidende Reaktionsschritt aber ist, dass es innerhalb der Graphitphase zu einer Umladung der Lithium-Ionen kommen kann. Die Entladereaktion der negativen Massenelektrode lautet

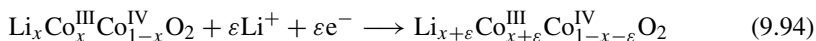


Das Verhältnis ε/n gibt an, wie viel Lithium im Graphit gespeichert werden kann. Nach Hamann [Ham15, S. 509] existieren Kohlenstoffqualitäten, die Maximalwerte von $\varepsilon/n = 12$ zulassen. Durch dieses Verhältnis wird die Kapazität der Zelle bestimmt. Beim Entladen speichern die Lithium-Kationen aus der Graphitphase aus und wandern durch den Elektrolyten zur positiven Elektrode, die während einer Entladung als Kathode fungiert. Diese positive Elektrode besteht aus einem Oxid eines Nebengruppenmetalls, wie z. B. Cobalt, Mangan oder Nickel. Der heute häufigste Typ ist eine Elektrode aus Cobaltoxid, das z. B. in der Oxidationsstufe +IV vorliegt. In diesem Fall lautet die Verbindung CoO_2 . Bei der elektrochemischen Reaktion wird das Nebengruppenmetall reduziert und erreicht die Oxidationsstufe +III. Ein entladenes Lithium-Atom der Oxidationsstufe +I wird zeitgleich in das Oxid eingebaut. Die Verbindung lautet damit LiCoO_2 . In der Realität tritt ein Mischoxid vor, bei dem beide Oxidationsstufen +III und +IV vorliegen. Sei x der Anteil des +III-wertigen Cobalts in der Verbindung, so lautet die zugehörige Formel des Mischoxids

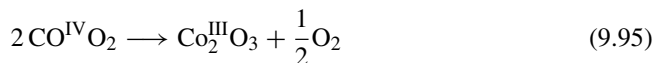


In dieser Verbindung darf das Verhältnis Li/Co nicht kleiner werden als 0,5, da die Kristallstruktur bei zu geringem Lithiumanteil instabil wird (vgl. [Flo04, S. 245] sowie [Kur15, S. 184]).

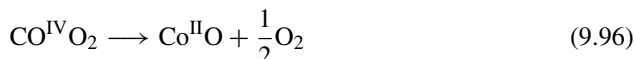
Die Entladereaktion der positiven Elektrode lautet damit



Zu beachten ist, dass beim Entladen der Lithiumanteil im Mischoxid durch die Einwanderung von Lithium-Ionen größer wird. Dies führt z. B. zu einer Änderung von Stoffdaten. Die elektrische Leitfähigkeit der Verbindung Li_xCoO_2 besitzt für $x = 1$ den Wert 10^{-3} S/cm, für $x = 0,6$ den Wert 10 S/cm (vgl. [Cho14]). Es tritt also eine Änderung um etwa 4 Zehnerpotenzen auf. Dies trägt während eines Entladevorgangs zu einer Änderung des Innenwiderstands bei. Die Reaktionen beim Laden der Zelle verlaufen entgegengesetzt. Dies birgt die Gefahr einer sehr unerwünschten Nebenreaktion. Bei Laden wird der Lithiumanteil in der Mischoxidphase reduziert. Bei Ladespannungen oberhalb von 5,2 V (vgl. [Kur15, S. 185]) kann der Anteil des Lithiums einen kritischen Wert unterschreiten und sich das verbleibende Co-IV-Oxid bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffabspaltung zersetzen. Cobalt nimmt dabei geringere Oxidationsstufen an. Denkbar sind die hypothetischen Reaktionen



oder



Der entstehende Sauerstoff vermag eine Verbrennungsreaktion der Graphitphase herbeizuführen, was einen Brand oder eine Explosion eines Akkus verursachen kann.

Als Elektrolyte werden Lösungsmittelgemische aus Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat und anderen verwendet. Als Leitsalze kommen LiPF_6 oder LiBF_4 zum Einsatz (vgl. [Ham15, S. 510]).

Die am Aufbau von Lithium-Ionen-Akkus beteiligten Stoffe sind im Umgang problematisch, da sowohl Mischmetalloxide als auch die Elektrolytverbindungen eine Giftigkeit aufweisen. Die Elektrolytlösungen verdampfen bei einer Temperaturüberschreitung. Einige Elektrolyte sind zudem brennbar.

Wie bei allen elektrochemischen Quellen treten die Fragen, wie viel Energie gespeichert werden kann, wie groß die elektrische Klemmenspannung ist, wie groß sind Lade- und Entladezeiten sind und wie groß der entnehmbare Strom werden darf. Im Vordergrund des vorliegenden Versuchs hingegen steht die experimentelle Bestimmung des Innenwiderstand eines kommerziellen Lithium-Ionen-Akkumulators mit einfachen Mitteln, nämlich einer kalorimetrischen Untersuchung.

9.7.2 Kalorimetrie

Zur Ermittlung des Innenwiderstands des Lithium-Ionen-Akkumulator wird ein aus zwei Thermosflaschen gebautes Kalorimeter (vgl. Abb. 9.31) verwendet. Wenn beim Entladen eines Akkus ein Strom fließt, so tritt am Innenwiderstand ein Spannungsabfall auf. Die zugehörige Leistung $P = U_i \cdot I$ stellt eine Dissipationsleistung dar. Wird diese für einen

Zeitraum aufrechterhalten, so wird in dieser Zeit eine Dissipationsenergie frei. Ziel der Untersuchung ist die quantitative Erfassung dieser Wärme.

In einer der Thermosflaschen (Abb. 9.31) befindet sich ein Akku, ein Heizwiderstand R_H sowie ein Thermoelement zur Erfassung der Temperatur. Die Thermosflasche ist mit Wasser knapp gefüllt. Das Experiment wird eingeleitet durch einen vollständigen Temperatúrausgleich zwischen den beteiligten Stoffen. Nach Erreichen des Temperatúrausgleichs wird der Akku zu einem Zeitpunkt t_1 mittels einer künstlichen elektronischen Last belastet. Die Entladung wird für eine kurze Zeitspanne $\tau_1 = t_2 - t_1$ aufrechterhalten. Während der Entladung setzt der Akku die Verlustleistung $\overline{P_V}$ frei. Zunächst heizt sich das Innere des Akkus auf, im weiteren Verlauf gibt der Akku die Wärme an das Wasserbad ab. Zu einem späteren Zeitpunkt t_3 möge der Temperatúrausgleich festgestellt werden. Wärme und Temperaturanstieg stehen dabei im Zusammenhang

$$Q_V = \overline{P_V} \cdot \tau_1 = C_p \cdot (\vartheta_3 - \vartheta_1) \quad (9.97)$$

C_p [J/K] ist die Wärmekapazität des Kalorimeters und setzt sich aus den Wärmekapazitäten aller beteiligten Materialien additiv zusammen:

$$C_p := \sum_i m_i \cdot c_{p,i} \quad (9.98)$$

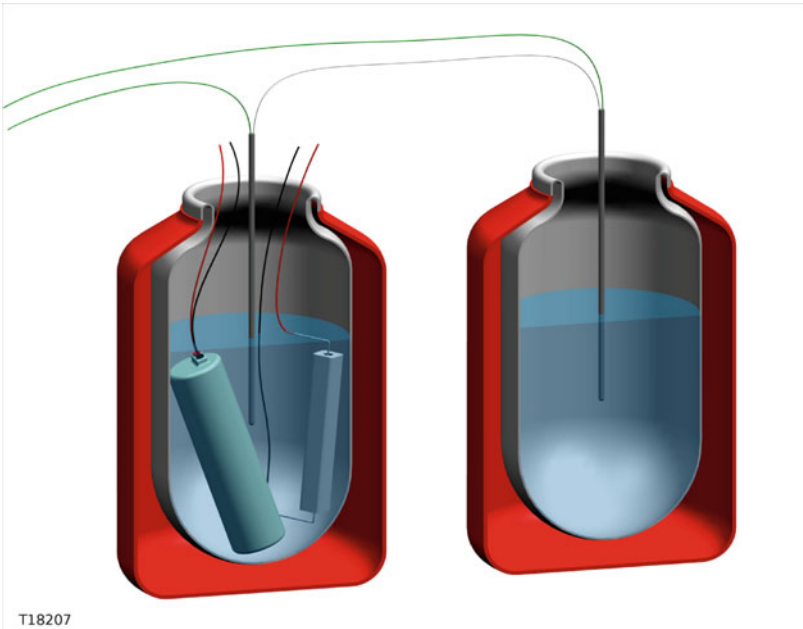


Abb. 9.31 Aufbau zur kalorimetrischen Bestimmung des Innenwiderstandes eines kleinen Lithium-Ionen-Akkumulators

Darin bedeuten m_i [kg] die Masse und $c_{p,i}$ [J/kgK] die spezifische Wärmekapazität der jeweiligen Materialien. Die Gleichung kann leider nicht direkt verwendet werden, da die Wärmekapazität der Anordnung nicht bekannt ist. Stattdessen wird die Wärmekapazität durch eine ergänzende Messung ermittelt. Hierzu dient ein Heizwiderstand R_H , der in der Anordnung verbaut ist. In einer zweiten Versuchsphase mit der Dauer $\tau_2 = t_4 - t_3$ wird der Heizwiderstand mit einer konstanten Spannung U_H versorgt. Der Heizwiderstand gibt die Wärme

$$Q_H = \frac{U_H^2}{R_H} \cdot \tau_2 \quad (9.99)$$

ab und erzeugt damit einen Temperaturanstieg entsprechend

$$Q_H = C_p (\vartheta_4 - \vartheta_3) \quad (9.100)$$

Die Gl. 9.100 und 9.97 können kombiniert werden zu

$$\overline{P_V} = \frac{U_H^2}{R_H} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_1} \cdot \frac{\vartheta_3 - \vartheta_1}{\vartheta_4 - \vartheta_3} \quad (9.101)$$

Hierdurch kann die Verlustleistung des Akkus während der Entladung experimentell ermittelt werden. Verlustleistung und Innenwiderstand stehen in einem direkten Zusammenhang:

$$\overline{P_V} = U_i \cdot I = R_i \cdot I^2 \quad (9.102)$$

Da der Entladestrom in der Versuchsanordnung konstant ist gilt:

$$R_i = \frac{\overline{P_V}}{I^2} \quad (9.103)$$

Der Innenwiderstand kann offenbar kalorimetrisch ermittelt werden.

Im Versuch ist die Temperaturmessung durch eine Thermoelementschaltung realisiert, bei der sich eine Messstelle innerhalb der in Abb. 9.31 dargestellten linken, die Vergleichsstelle sich innerhalb der rechten Thermosflasche befindet. Die Thermoelemente liefern eine sehr kleine Spannung, die der Differenz der beiden Temperaturen proportional ist. Bei einem Temperaturunterschied von 1 K wird eine Spannung von $42 \mu\text{V}$ gemessen. Die Spannung ist zwar niedrig, lässt sich aber mit einem μV -Meter messen.

9.7.3 Messung des Innenwiderstands

Bei Belastung eines Akkus tritt am Innenwiderstand ein Spannungsabfall auf. Die Folge ist, dass die über einen Akku messbare Potentialdifferenz im Belastungsfall sinkt. Bei geringen Strömen ist diese Senkung allerdings gering. Walcher [Wal94] schlägt zur genaueren Messung die in Abb. 9.32 dargestellte Schaltung vor.

T18208

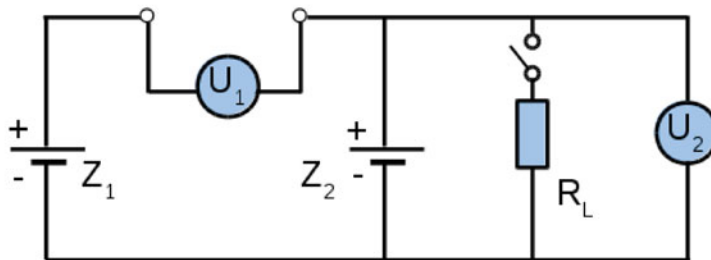


Abb. 9.32 Schaltung zur Messung des Innenwiderstands nach Walcher [Wal94]

Die Zelle Z_2 wird über einen Lastwiderstand R_L belastet. Ein Voltmeter dient zur Messung des Stroms. Bei hohen Lastwiderständen fällt dieser gering aus, entsprechend hierzu nimmt die Klemmspannung nur gering von der Leerlaufspannung abweichende Werte auf. Diese geringe Spannungsdifferenz gegenüber der Leerlaufspannung kann über ein Voltmeter U_1 direkt gemessen werden, wenn die Differenz der Spannungen zwischen den +Polen der unbelasteten Zelle Z_1 und der belasteten Zelle Z_2 gemessen wird. Hier ist es möglich, sehr kleine Messbereiche eines Multimeters zu wählen. Ein einfaches Multimeter U_2 hingegen ist in der Regel nicht imstande, die Klemmspannung mit ausreichender Genauigkeit zu messen. Durch Einbau verschiedener Lastwiderstände werden verschiedene Wertepaare für Laststrom I und Spannung U_1 erhalten. Der Innenwiderstand entspricht der Steigung der Kennlinie.

9.7.4 Auswertung

Abb. 9.33 zeigt den Temperaturverlauf der kalorimetrischen Untersuchung eines Lithium-Ionen-Akkus. Beginnend mit dem Zeitpunkt t_1 wurde eine Entladung des Akkus mit einem konstanten Strom I vorgenommen. Nach einer Zeitspanne $\tau_1 = t_2 - t_1$ wurde die Entladung abgeschaltet. Nach Erreichen eines Temperatúrausgleichs (Zeitpunkt t_3) wurde ein Heizwiderstand R_H mit einer Heizspannung versorgt und diese für eine Dauer $\tau_2 = t_4 - t_3$ gehalten. Die im Experiment erzielten Daten sind in Tab. 9.5 zusammengestellt.

Mit den angegebenen Daten kann unter Verwendung von Gl. 9.101 die Verlustleistung berechnet werden. Diese beträgt

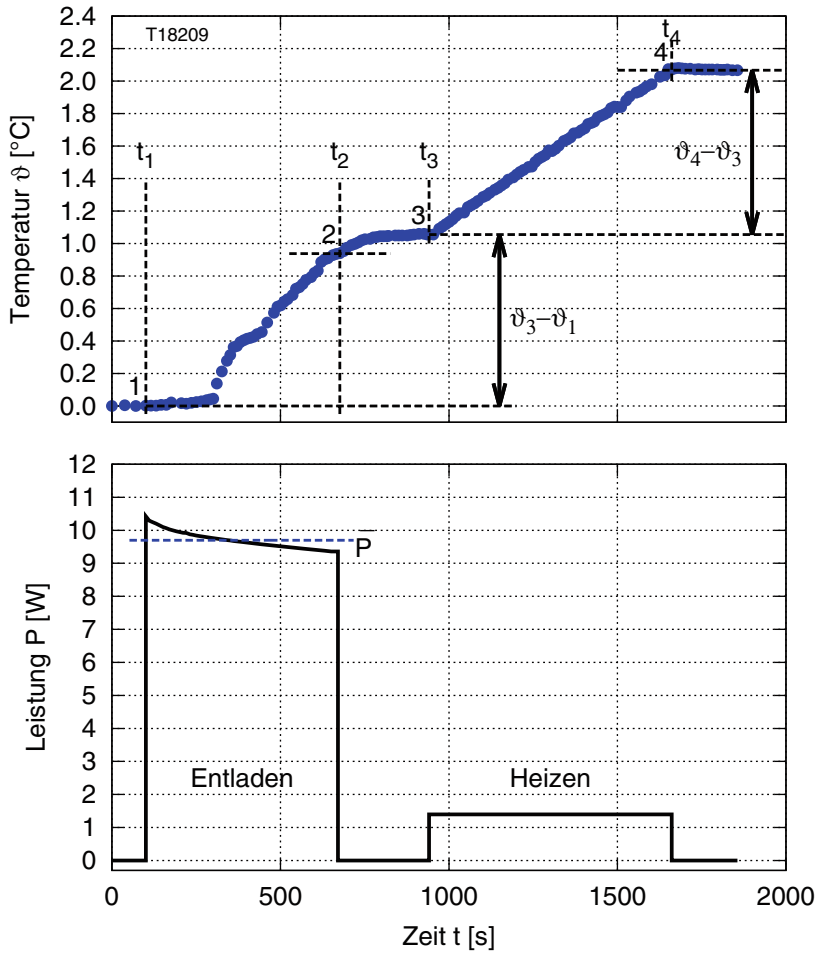


Abb. 9.33 Temperatur- und Lastzyklus der kalorimetrischen Untersuchung eines Lithium-Ionen-Akkus

$$\begin{aligned}
 \overline{P_V} &= \frac{U_H^2}{R_H} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_1} \cdot \frac{\vartheta_3 - \vartheta_1}{\vartheta_4 - \vartheta_3} \\
 &= \frac{(3,767 \text{ V})^2}{10,18 \, \Omega} \cdot \frac{720 \text{ s}}{570 \text{ s}} \cdot \frac{1,055 \text{ K}}{1,012 \text{ K}} \\
 &= 1,84 \text{ W}
 \end{aligned} \tag{9.104}$$

Der Innenwiderstand folgt aus Verlustleistung und Entladestrom

$$R_i = \frac{P_V}{I^2} = \frac{1,84 \text{ W}}{(3 \text{ A})^2} = 0,204 \, \Omega \tag{9.105}$$

Tab. 9.5 Daten der Kalorimetrischen Untersuchung

Li-Ionen-Akku	
48 [g]	Masse
3,7 [V]	Nennspannung
2,6 [Ah]	Nennkapazität
9,7 [W]	$\overline{P}$ Mittlere Entladeleistung
3,0 [A]	Entladestrom
Heizwiderstand	
3,767 [V]	Heizspannung
10,18 [Ω]	Widerstand
Temperatur-Zeit-Verlauf	
1,055 [K]	$\vartheta_3 - \vartheta_1$ Temperaturanstieg Entladen
1,012 [K]	$\vartheta_4 - \vartheta_3$ Temperaturanstieg Heizen
570 [s]	$\tau_1 = t_2 - t_1$ Entladedauer
720 [s]	$\tau_2 = t_4 - t_3$ Heizdauer

In Abb. 9.33 ist ferner der Zusammenhang $\overline{P}(t)$ dargestellt. Die elektrische Leistung des Akkus fällt innerhalb der kurzen Entladedauer von 10,5 W auf 9,3 W. Da der Entladestrom während der Entladung konstant gehalten wurde, bedeutet dieser Leistungsabfall einen Abfall der Klemmspannung. Dies entspricht einer zeitlichen Veränderung des Innenwiderstandes der Zelle und ist auf die Änderung der stofflichen Zusammensetzung der Elektroden infolge des Transports von Li-Ionen zurückzuführen.

Zur elektrische Messung des Innenwiderstandes wurden zwei identische Lithium-Ionen-Akkus gleichen Alters und Ladezustandes gemäß Abb. 9.32 verschaltet. Bei geöffnetem Schalter betrug die Spannung $U_1 = 0,2$ mV. Dieser Wert sollte bei absolut identischen Akkus null sein. Die ermittelte Abweichung ist vernachlässigbar klein. Als Lastwiderstand wurden Widerstände mit verschiedenen Werten im Bereich 177 Ω bis 5,7 Ω eingesetzt, wobei die Messreihe in Richtung fallender Werte durchgemessen wurde. Die Messreihe wurde unmittelbar wiederholt. Bei dieser Wiederholung betrug die Spannung bei geöffnetem Schalter 9,8 mV, was durch die Vorbelastung der Zelle durch die erste Messreihe zustande kommt. Die Ergebnisse der Messreihen ist in Abb. 9.34 dargestellt.

Beide Messreihen werden gut durch eine lineare Funktion approximiert. Die Steigung stellt den Innenwiderstand dar und kann mit $R_i = 0,22$ Ω angegeben werden. Dieses Ergebnis stimmt mit dem der kalorischen Messung zufriedenstellend überein. Zu beachten ist, dass es sich um phänomenologisch grundsätzlich verschiedene Messmethoden handelt, die zu vergleichbaren Ergebnissen führen.

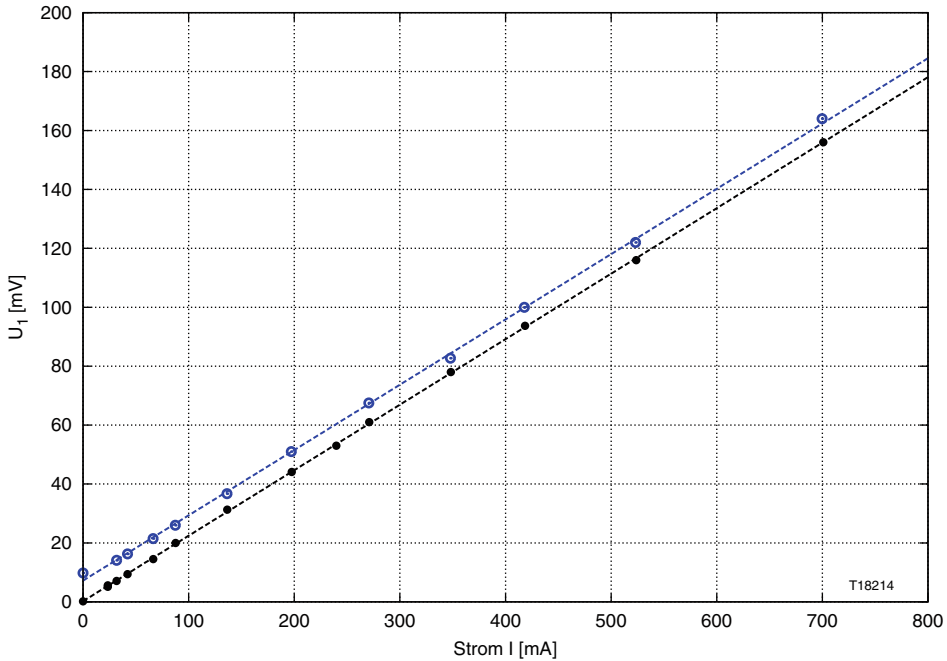


Abb. 9.34 Elektrische Messung des Innenwiderstandes eines Lithium-Ionen-Akkus. 1. Messreihe geschlossene Symbole, 2. Messreihe offene Symbole

9.8 Redox-Flow-Batterie

9.8.1 Theorie der Redox-Flow-Batterie

Eisen-Cer-Zelle

Die Redox-Flow-Batterie ist die Grundlage eines Verfahrens zur Speicherung elektrischer Energie. Der Name deutet bereits an, dass hier ebenfalls chemische Redox-Systeme genutzt werden, mit denen chemische Reaktionen ausgeführt werden. Diese Reaktionen müssen umkehrbar sein, um Lade- und Entladevorgänge zu realisieren. Die Besonderheit besteht darin, dass die Speicherung der Energie nicht in einer chemischen Wandlung der Elektroden vollzogen wird, sondern in einer chemischen Veränderung der verwendeten Elektrolyten. Da Redox-Systeme stets aus einer Kombination einer Reduktion und einer Oxidation bestehen, bedeutet dies, dass auch zwei verschiedene Stoffe bzw. Stoffsysteme beteiligt sein müssen, von denen eines oxidiert wird während das andere reduziert wird. Abb. 9.35 zeigt einen Aufbau zur Realisierung des Verfahrens.

Herzstück ist ein Redox-Flow-Reaktor. Dieser besteht aus zwei Halbräumen, die durch eine Ionenaustauscher-Membran getrennt sind. Jeder Halbraum enthält eine Elektrode, die

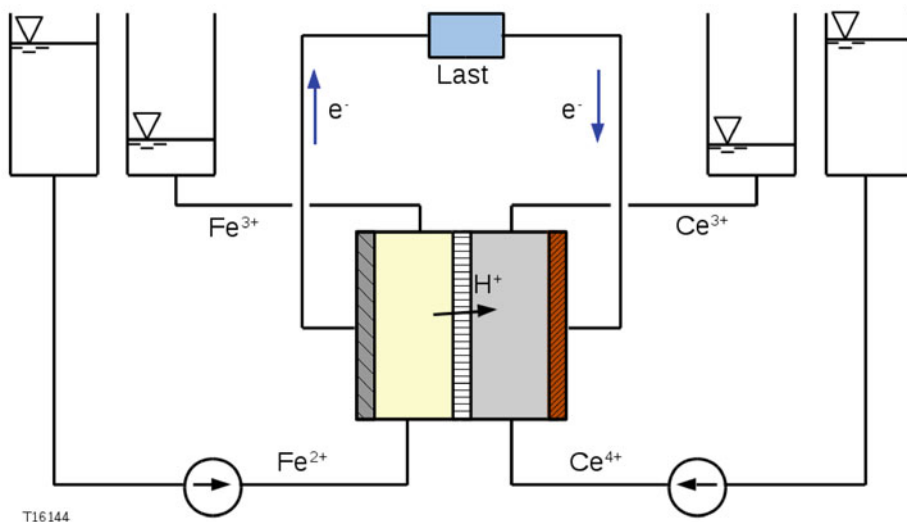
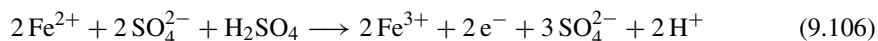


Abb. 9.35 Schematischer Aufbau einer Redox-Flow-Zelle. Dargestellt ist der Entladevorgang

beide über einen äußeren elektrischen Leiter miteinander verbunden sind. Durch diese Halbräume wird jeweils ein flüssiger Elektrolyt gepumpt. Entsprechend der Vereinbarung, dass eine Elektrode als Anode bzw. als Kathode geschaltet ist, wird der Elektrolyt als Anolyt oder als Katholyt bezeichnet. Diese Begriffe führen regelmäßig zu Missverständnissen, da die Anode diejenige Elektrode ist, an der die Oxidation eines Redox-Partners stattfindet. Beide Elektroden übernehmen diese Aufgabe, die eine beim Laden und die andere beim Entladen.

In Abb. 9.35 ist eine Redox-Flow-Zelle dargestellt, die als Eisen-Cer-Zelle bezeichnet werden kann. In einem Halbraum strömt eine Lösung von Eisensulfat in Schwefelsäure, im anderen Halbraum Cersulfat in Schwefelsäure. In beiden Halbräumen befindet sich eine Elektrode, im konkreten Fall eine Graphitelektrode.

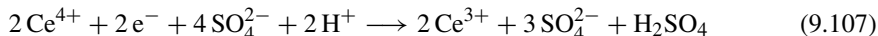
Entladungsvorgang: Im Anodenraum, exakt bezeichnet auf der Oberfläche der Elektrode im Anodenraum, wird zweiwertiges Eisen Fe^{2+} zu dreiwertigem Eisen Fe^{3+} oxidiert. Beide Salze liegen in der dissoziierten Form des Sulfats vor, nämlich als FeSO_4 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Die Anoden-Reaktion kann notiert werden als



Die Schreibweise lässt sich sicherlich verkürzen, bietet aber den Vorteil zu erklären, dass die für den Ladungsausgleich benötigten Protonen aus der Dissoziation der Schwefelsäure stammen.

Die beiden beteiligten Elektronen fließen über den äußeren elektrischen Leiter zum Kathodenraum. Die beiden H^+ -Ionen wandern im Gegenzug zum Ladungsausgleich über

die Ionenaustauschermembran in den Kathodenraum. Die Ionenaustauschermembran wird daher als „Proton-Exchange-Membrane“ bzw. mit dem Kürzel PEM bezeichnet. In der Kathodenreaktion wird Cer der Wertigkeit 4+ bis zur Wertigkeit 3+ reduziert. Die Kathodenreaktion lautet



Die Herkunft der Protonen aus der Dissoziation ist wichtig, da ohne diese Protonen der Ladungsausgleich nur über die Diffusion von Sulfationen durch die Membran erfolgen könnte. Die Membran lässt aber aufgrund des Aufbaus nur kleine Kationen und möglichst weder Wasser noch Anionen durch. Protonen sind die kleinsten Kationen und werden von der Membran leicht durchgelassen. Sulfationen sind Anionen mit einem vergleichsweise großen Durchmesser und können die Membran im Idealfall nicht passieren. Die Eigenschaft der Semipermeabilität der Membran hängt von den funktionellen Gruppen ab, die am Aufbau der Membran beteiligt sind.

Die Gesamtreaktion der Entladung lautet



Die Gesamtgleichung offenbart leider weder die Beteiligung der Schwefelsäure an der Reaktion noch Angaben über die transferierten Elektronen.

Die Standardpotentiale der beiden Halbzellen gemessen gegenüber der Standardwasserstoffelektrode betragen +0,77 V für die Anodenreaktion und +1,72 V für die Kathodenreaktion. Bei einer Konzentration des Elektrolyten in Höhe von 1 M beträgt die Leerlaufspannung der Zelle theoretisch 0,95 V. Bei diesem Wert sind die an den Elektroden möglicherweise auftretenden Überspannungen nicht berücksichtigt.

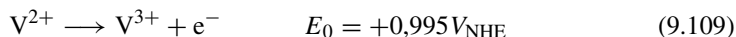
Ladevorgang: Während des Ladevorgangs sind alle Stoffströme, Ionenströme und elektrischen Ströme gegenüber dem Entladevorgang von umgekehrtem Vorzeichen. Die chemischen Reaktionen verlaufen im Wesentlichen rückwärts. Allerdings besteht auf Grund der hohen Zellspannung die grundsätzliche Gefahr der Elektrolyse von Wasser. Ob Wasserspaltung als Parallelreaktion auftritt oder nicht hängt vom wahren Wert der angelegten Spannung und von den Überspannungen an den Elektroden ab. Im Falle der Eisen-Cer-Zelle können Graphitelektroden eingesetzt werden, bei denen die Überspannungen hinreichend groß sind, um die Wasserspaltung zu vermeiden.

Die tatsächliche Leistung der Redox-Flow-Zelle hängt von verschiedenen Parametern ab. Zum einen spielen die Stromdichten an den Elektroden eine Rolle, die ja ebenfalls einen Einfluss auf die Überspannungen besitzen, zum anderen spielt die Ionenstromdichte an der Membran eine Rolle. Die Ionenstromdichte der Protonen hängt vom Konzentrationsunterschied (pH-Wert) an der Membran, aber auch vom elektrischen Feld ab. Letztlich existiert im Bereich der Membran ein elektrisches Feld, das den Transport je nach Feldrichtung hemmen oder beschleunigen kann. Ein weiterer Parameter liegt in den Volumenströmen

der Elektrolyten. Hierdurch werden die Konzentrationen der verschiedenen Ionen am Ausgang der Halbräume beeinflusst. Da die Konzentrationen über die Nernst-Gleichung mit den Zellspannungen verknüpft sind, lassen sich auch durch die Pumpenvolumenströme die Zellspannungen beeinflussen.

Vanadium-Redox-Flow-Zelle

Die Verwendung des Systems Eisen-Cer in Redox-Flow-Zellen ist weder verbreitet noch sehr bekannt. Eine gewisse technische Reife hat die „All-Vanadium-Cell“ erreicht. Dabei handelt es sich um eine Redox-Flow-Zelle, bei der sowohl der Anolyt als auch der Katholyt auf dem Element Vanadium basieren. Die Entladereaktion lautet hier



bzw.



In einer der Halbzellen ändert sich die Oxidationszahl von +2 auf +3, in der anderen Halbzelle von +5 auf +4. Die Standardzellspannung beträgt 1,25 V. Alle beteiligten Ionen liegen als Sulfat vor: VOSO_4 , $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$, $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ und VSO_4 . Dies hat den Vorteil, dass im Falle einer Imperfektion der Membran von einem Halbraum zum anderen nur Sulfatanionen oder aber Vandadium-Abkömmlinge gelangen können. In anderen Zelltypen würde die Vermischung der Elektrolyten zu einer signifikanten Herabsetzung der Zellspannung führen. Eine Zellvergiftung dieser Art wird als Cross-Over-Mixing bezeichnet. Im Fall der All-Vanadium-Redox-Flowzelle tritt diese Art der Inhibierung nicht auf, was zu einer besseren Langzeitstabilität der Zelle führt. Dies stellt einen guten Grund dar, dass dieser Batterietyp möglicherweise eine kommerzielle Bedeutung gewinnen wird.

Die Zellspannung kann durch Anwendung der Nernst-Gleichung berechnet werden. Nach Tübke et al. [Tue15] beträgt diese

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \left(\frac{c(\text{VO}_2^+) \cdot c(\text{H}^+)^2}{c(\text{VO}^{2+})} \right) \cdot \left(\frac{c(\text{V}^{2+})}{c(\text{V}^{3+})} \right) \right\} \quad (9.111)$$

Übersicht über Zelltypen

Eine Systematisierung möglicher Zelltypen wurde von Shiokawa et al. (vgl. [Shi00]) angegeben. In Redox-Flow-Zellen können Elektrolyte eingesetzt werden, die während der Passage durch die Halbzelle ihren Oxidationszustand ändern. Es ist erforderlich, dass alle Komponenten während der Redox-Reaktion löslich bleiben. Einige Elemente, die sich als Redox-Partner potentiell eignen, sind in Tab. 9.6 angegeben.

Die Auswahl an Elementen zur Benutzung in Redox-Flow-Zellen ist begrenzt. Zink lässt sich nur bedingt in Redox-Flow-Zellen einsetzen, und zwar dann, wenn z. B. die Abscheidung elementaren Zinks in einer der Halbzellen erlaubt wird. Hier sind nur Ionen der

Wertigkeit +2 bekannt. Im Fall des Kupfers treten zwar zwei Oxidationsstufen auf, Cu^+ -Ionen sind aber in wässriger Lösung nicht stabil, es käme zur Disproportionierung, d. h. es würde sich elementares Kupfer bilden. Theoretisch denkbar ist die Verwendung von Manganverbindungen, hier ist allerdings zu bedenken, dass Mangandioxid, auch als Braunstein bezeichnet, nicht wasserlöslich ist.

Die Besonderheit des Elementes Cer ist die Zugehörigkeit zur Gruppe der Lanthanoiden, die auch als Gruppe der Seltenen Erden bezeichnet wird. Die Elemente dieser Gruppe treten in der Natur mengenmäßig nicht häufig auf. Auch weitere Elemente der Lanthanoidengruppe lassen sich aus elektrochemischer Sicht verwenden, vermutlich wird der Preis dieser Elektrolyten aber zu hoch sein. Cer besitzt den Vorteil einer hohen Zellspannung.

Die Autoren um Shiokawa erwägen, Elemente der Gruppe der Actiniden zu verwenden, also Elemente wie z. B. Thorium, Uran, Neptunium und Plutonium. Es handelt sich dabei um radioaktive Elemente, weshalb sich ein praktischer Einsatz aus Gründen der Strahlungssicherheit von allein verbietet. Es kann aber sinnvoll sein, verdünnte wässrige Lösungen dieser Elemente mit niedrigen Oxidationsstufen in Redox-Flow-Zellen mit dem Ziel einzusetzen, die Oxidationsstufe zu erhöhen, um sie dann in Ionenaustauschern effektiver abscheiden zu können.

Weber et al. [Web11] listen in einem Übersichtsartikel mögliche Elektrolytpaare auf (vgl. Tab. 9.7) es sind nicht nur Systeme aufgeführt, in denen eine Protonen-Austauschmembran zum Einsatz kommen, sondern auch solche, die mit Membranen ausgestattet sind, die z. B. für Na^+ - oder Cl^- -Ionen selektiv durchlässig sind. Weitere Angaben über bekannte und potentielle Redox-Systeme für den Einsatz in Redox-Flow-Zellen sowie Einzelheiten zu Reaktionen und Nebenreaktionen werden von Noack et al. [Noa15] mitgeteilt. In dieser Übersichtsarbeit werden auch Redox-Flow-Batterien auf Basis organischer Lösungsmittel sowie Einzelheiten zur Komplexchemie diskutiert.

Aufbau der Membranen

Der Aufbau der Membranen ist der Schlüssel zur Verwendung dieser Technologie. Die ersten Patente wurden um 1988 von einer Arbeitsgruppe um M. Skyllas-Kazacos, Universität New South Wales, Australien, angemeldet (vgl. [Pri12], U.S. Patent 4.786.567). Die Membranen bestehen z. B. aus langkettigen Polymeren, die mit dem Kunststoff PTFE Teflon verwandt sind (siehe Abb. 9.36). Zahlreiche $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2-$ -Monomere bilden ein sehr langkettiges Molekül. Die Anzahl der Monomere bestimmt die späteren mechanischen Eigenschaften des Polymers. In kürzeren Abständen, z. B. nach 10 Monomeren, sind an der Hauptkette kleinere Seitenketten gebunden, an deren Ende sich jeweils eine Sulfonsäure-Gruppe $-\text{SO}_3\text{H}$ befindet. Diese Sulfonsäuregruppen besitzen trotz der Bindung an das langkettige Polymer stark saure Eigenschaften, d. h. die Bindung zwischen dem Schwefelatom und dem Proton entspricht der Bindung einer starken Säure. Das Proton kann über Dissoziation leicht abgespalten werden. Damit besteht eine strukturelle Ähnlichkeit zum Aufbau mit Ionenaustauscherharzen. Die Gesamtkettenlänge des Polymers und die Häufigkeit der Nebenkette bestimmen das Verhalten des Membranwerkstoffs.

Abb. 9.36 Chemischer Aufbau eines Membranwerkstoffs für Redox-Flow-Zellen. Dargestellt ist der Werkstoff Nafion. (Nach [Gie81], DuPont)

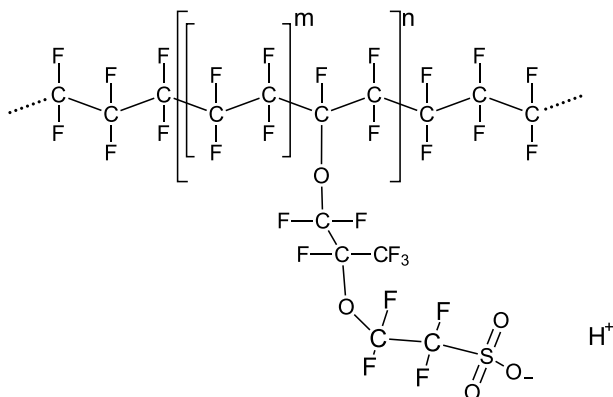


Abb. 9.36 zeigt den chemischen Aufbau eines Werkstoffs zum Aufbau von Membranen für Redox-Flow-Zellen. Der Parameter m bewegt sich im Bereich zwischen $5 < m < 15$ und kennzeichnet die Häufigkeit der reaktiven Gruppe, der Parameter n kennzeichnet die Polymerlänge. Diese Zahl wird mit etwa $n = 1000$ angegeben. Nicht verzeichnet sind Vernetzungen zwischen den Polymerketten, die die mechanische Stabilität des Polymermaterials beeinflussen. Das Material ist eine mechanisch feste Folie, die hydraulisch dicht für Flüssigkeiten ist. Es besteht eine diffusive Durchlässigkeit für H^+ -Ionen und in geringem Maße auch für Wassermoleküle, evtl. auch in Kombination beider Spezies. Kommerziell sind eine Vielzahl von Membranen mit unterschiedlichem chemischen Aufbau und daraus resultierenden Eigenschaften verfügbar.

9.8.2 Versuchsanleitung Redox-Flow-Batterie

Versuchsaufbau

Die in Abb. 9.35 dargestellte Schaltung lässt sich in einem Labor nur mit vergleichsweise hohen Kosten realisieren. Wegen des korrosiven Verhaltens des Elektrolyten sind bestehen hohe Anforderungen an Pumpen, Durchflussmesser und Ventile. Aus diesem Grund wurde ein Aufbau gewählt, der vollständig auf bewegliche Teile verzichtet.

Abb. 9.37 zeigt schematisch diesen einfachsten Aufbau einer Redox-Flow-Batterie. Kernstück ist eine aus PVC-Halbzeugen hergestellte offene Zelle, die aus zwei identischen Halbzellen besteht. Die Verbindung der beiden Halbzellen gelingt durch zwei Rohrstücke, die jeweils mit einer Halbzelle verklebt ist. Eines dieser Rohre verfügt über eine Muffe. Diese dient zur Aufnahme eines kreisförmigen Ausschnitts der Membran (Durchmesser 40 mm, Fläche $12,5 \text{ cm}^2$), die beidseitig mit O-Ringen abgedichtet ist. In jeder Halbzelle werden zwei Graphitelektroden (Durchmesser 8 mm, Eintauchtiefe 50 mm) platziert. Jede Halbzelle vermag 50 cm^3 Elektrolytlösung aufzunehmen.

Tab. 9.6 Oxidationszustände möglicher Elektrolyte (Auswahl) für Redox-Flow-Zellen

Oxidationsstufe								
–1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
	C		CO		CO ₂			
Cl [–]	Cl ₂	HOCl		HClO ₂	ClO ₂	ClO ₃ [–]		ClO ₄ [–]
	Ti		Ti ²⁺	Ti ³⁺	TiO ²⁺			
	V		V ²⁺	V ³⁺	VO ²⁺	VO ₂ ⁺		
	Cr		Cr ²⁺	Cr ³⁺			Cr ₂ O ₇ ^{2–}	
	Mn		Mn ²⁺	Mn ³⁺	MnO ₂		MnO ₄ ^{2–}	MnO ₄ [–]
	Fe		Fe ²⁺	Fe ³⁺			FeO ₄ ^{2–}	
	Co		Co ²⁺	Co ³⁺	CoO ₂			
	Ni		Ni ²⁺					
	Cu	Cu ⁺	Cu ²⁺					
	Zn		Zn ²⁺					
	Ce			Ce ³⁺	Ce ⁴⁺			
	An			An ³⁺	An ⁴⁺	AnO ₂ ⁺	AnO ₂ ²⁺	

An: Element der Actiniden-Gruppe. Quelle: [Shi00]

Tab. 9.7 Redox-Systeme zum Einsatz in Redox-Flow-Zellen

Redox-System		U [V]	Membran-Typ
$\text{VO}^{2-}, \text{VO}_2^-$	$\text{V}^{2+}, \text{V}^{3+}$	1,2	H^+
$\text{Cl}^- + 2\text{Br}^-, \text{ClBr}_2^-$	$2\text{VCl}_2 + 2 \text{Cl}^-, 2 \text{VCl}_3$	1,1	H^+
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Cr}^{2-}, \text{Cr}^{3-}$	1,2	Cl^-
Fe-II-EDTA, FE-III-EDTA	Br^-, Br_2	1,0	Na^+
$\text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}$	$\text{Zn}^0, \text{Zn}^{2+}$	2,6	H^+
$\text{Br}^-, \text{Br}_3^-$	$\text{S}_4^{2-}, \text{S}_2^{2-}$	1,5	Na^+

Quelle: [Web11]

Zum Einsatz kommt der Membrantyp VANADion-20. Dabei handelt es sich um ein Komposit-Material. Die ionenleitende Schicht wird darin durch das Membranmaterial Nafion gebildet (vgl. [Zho16]).

Für die Zufuhr und Abfuhr der beiden Elektrolyte kann auf Pumpen verzichtet werden. Die Elektrolyte werden in sog. Infusionsflaschen gefüllt und über die standard Schlauchleitungen den Halbzellen zugeführt. Die Durchflussrate wird durch Schlauchklemmen und Tropfenzählung eingestellt bzw. kontrolliert. Die Halbzellen verfügen jeweils über ein eingeklebtes Überlaufröhrchen. Die überlaufende Flüssigkeit fließt in ein Becherglas, sodass die durchschnittliche Durchflussrate gravimetrisch oder volumetrisch ermittelt werden kann.

T19138

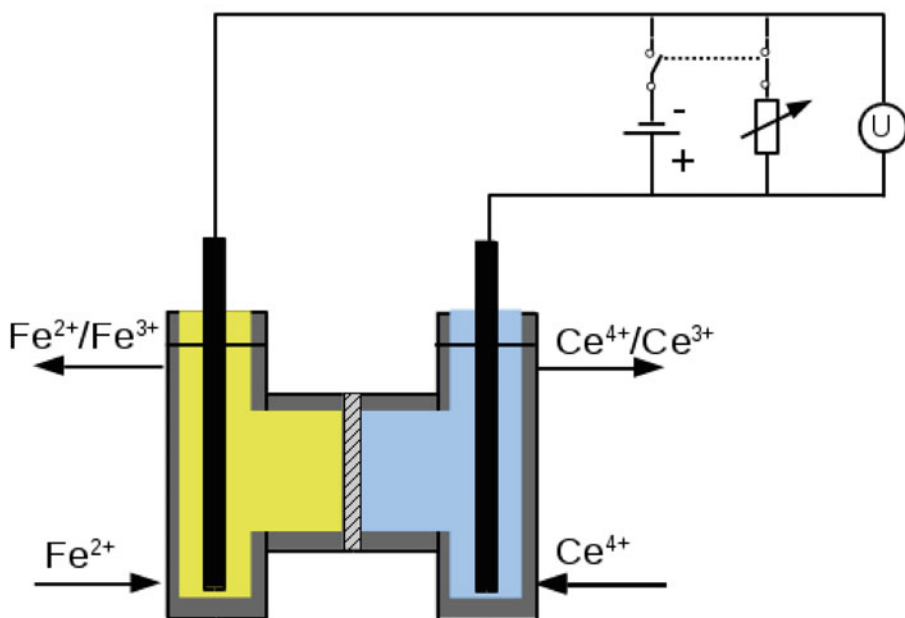


Abb. 9.37 Aufbau einer Fe/Ce-Redox-Flow-Batterie (Entladung)

Versuchsdurchführung

Im konkreten Experiment wurden 0,1 mol/L Lösungen von Eisen-II-sulfat bzw. Cer-IV-Sulfat in 0,5 mol/L Schwefelsäure verwendet. Das Volumen beider Lösungen betrug 1 L. Der Volumenstrom wurde auf ca. 0,5 L/h eingestellt.

Das Einbringen von zwei Elektroden in jede Halbzelle erlaubt, dass ohne Änderung des Strömungszustands die Oberfläche verdoppelt werden kann, in dem die jeweils zweite Elektrode elektrisch zugeschaltet wird. Das Verhalten der Redox-Flow-Zelle wird zunächst durch ein Entladeexperiment untersucht. Als äußere Last fungiert ein variabler Widerstand, der im Bereich zwischen 10 k Ω und 3 Ω verändert wird. Das Entladungsexperiment wird unter Verdopplung der Elektrodenoberfläche wiederholt.

Im Nachgang der Messreihe wird ein Lastwechsel von 3 Ω auf 103 Ω vollzogen, um einen Eindruck von der (geringen) Dynamik der Zelle zu erhalten.

Ergänzende Versuche

Eine derartige Versuchszelle lädt zur Durchführung sehr verschiedener Experimente ein. Beispielsweise kann der Durchfluss des Elektrolyten gestoppt werden. Hier ist zu erwarten,

dass die Leistungsfähigkeit der Zelle absinkt, und zwar hinsichtlich der Zellspannung sowie hinsichtlich der entnehmbaren Leistung. Das Übergangsverhalten hängt von der Anfangskonzentration der Elektrolytlösungen ab.

Bei der Entladung der Redox-Flow-Zelle werden Fe^{2+} -Ionen zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert. Eisen-III-Ionen können mittels Ammoniumthiocyanat-Lösung als intensiv roter Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$ nachgewiesen werden. Als Indikator ist eine Lösung von 5 g Ammoniumthiocyanat $\text{NH}_4(\text{SCN})$ in 100 mL Lösung geeignet. Bei der Untersuchung ist zu beachten, dass auch handelsübliches Eisen-II-Sulfat ca. 0,02 % Eisen-III-Ionen enthalten kann. Es ist möglich, den Umsatz der Redox-Flow-Zelle während der Entladereaktion mittels eines Photometers zu untersuchen. Eisen-Thiocyanat-Komplexe sind im Wellenlängenbereich um 460 nm gut nachweisbar. Es treten allerdings einige Querempfindlichkeiten auf, die eine quantitative Analyse erschweren. Im Photometer lässt sich auch die Abnahme der Fe^{3+} -Konzentration beim Laden der Zelle nachweisen. Aber auch ohne Photometer ist der Effekt leicht visuell festzustellen (vgl. [Qual7]). Ähnliche photometrische Untersuchungen wurden von le Plat et al. (vgl. [Pla18]) an farbigen Chrom-Komplexen in Fe/Cr-Redox-Flow-Batterien ausgeführt.

Materialien Eisen-II-Sulfat-Heptahydrat ($M=278 \text{ g/mol}$), Cer-IV-Sulfat-Tetrahydrat ($M=404 \text{ g/mol}$), Schwefelsäure 0,1 mol/L, Ammoniumthiocyanat (als Indikator für Fe – III-Ionen), Redox-Flow-Zelle mit VANADion-Membran, verstellbarer Lastwiderstand (Widerstandsdekade), Multimeter, Netzteil (für Ladevorgang).

9.8.3 Versuchsergebnisse Redox-Flow-Batterie

In Abb. 9.38 sind Strom bzw. Leistung in Abhängigkeit von der Zellspannung dargestellt. Im Leerlaufpunkt ist naturgemäß der Strom null. Die Leerlaufspannung U_{LL} beträgt 0,87 V und erreicht damit in etwa die theoretische Leerlaufspannung. Der grundsätzliche Kurvenverlauf ist ungewöhnlich für elektrochemische Spannungsquellen, erwies sich aber als reproduzierbar. Im Spannungsbereich zwischen 0,6 V und dem Leerlaufpunkt tritt etwa ein linearer, fallender $I(U)$ -Verlauf auf. Dies deutet auf einen konstanten Innenwiderstand R_i hin. Ein Strom I verursacht einen Spannungsabfall $U(I)$ am Lastwiderstand und einen Spannungsabfall U_i am Innenwiderstand. Beide Spannungsabfälle addieren sich zur Leerlaufspannung. Somit folgt

$$U(I) = U_{\text{LL}} - R_i \cdot I \quad (9.112)$$

In einem linear fallenden Kurventeil kann der Innenwiderstand als Steigung abgelesen werden. Ferner tritt ein Betriebspunkt mit maximaler Leistung auf, der etwa bei 0,6 V beobachtet wird. Bei Verwendung von zwei Elektroden hat sich die Lage des Maximums zum Wert 0,55 V verschoben.

Die jeweils linken Seiten der Kennlinien sind nur schwer verständlich, da die auftretenden Ströme unterhalb des Maximalstroms liegen. Zur Erklärung kann aus den Messdaten der

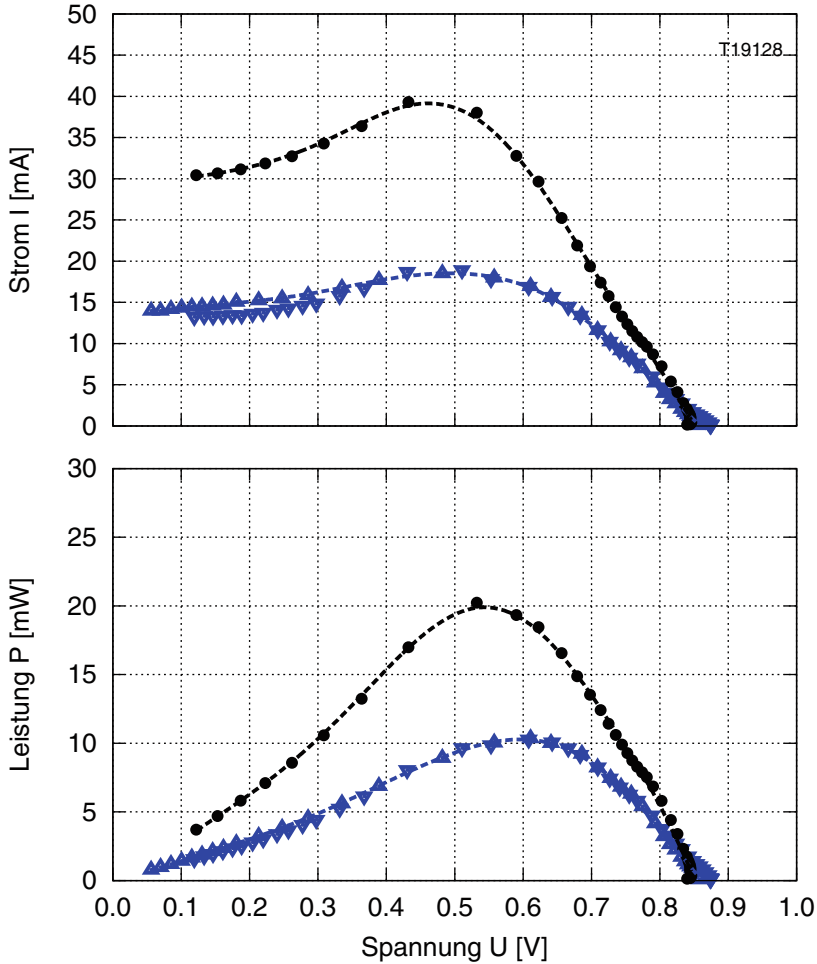


Abb. 9.38 Entladekurven einer Fe/Ce-Redox-Flow-Batterie. Die Elektrodenoberfläche beträgt 12 cm^2 bzw. durch Zuschalten eines zweiten Elektrodensatzes 24 cm^2 . Die jeweils untere Kurve umfasst zwei unabhängige Messungen

Innenwiderstand berechnet werden. Für im Experiment vorgewählte Lastwiderstände R_a wurde jeweils die Zellspannung U ermittelt. Der Innenwiderstand R_i beträgt damit

$$R_i = \left(\frac{U_{LL}}{U} - 1 \right) \cdot R_a \quad (9.113)$$

Die so berechneten Werte des Innenwiderstands sind in Abb. 9.39 in Abhängigkeit von der jeweiligen Zellspannung dargestellt:

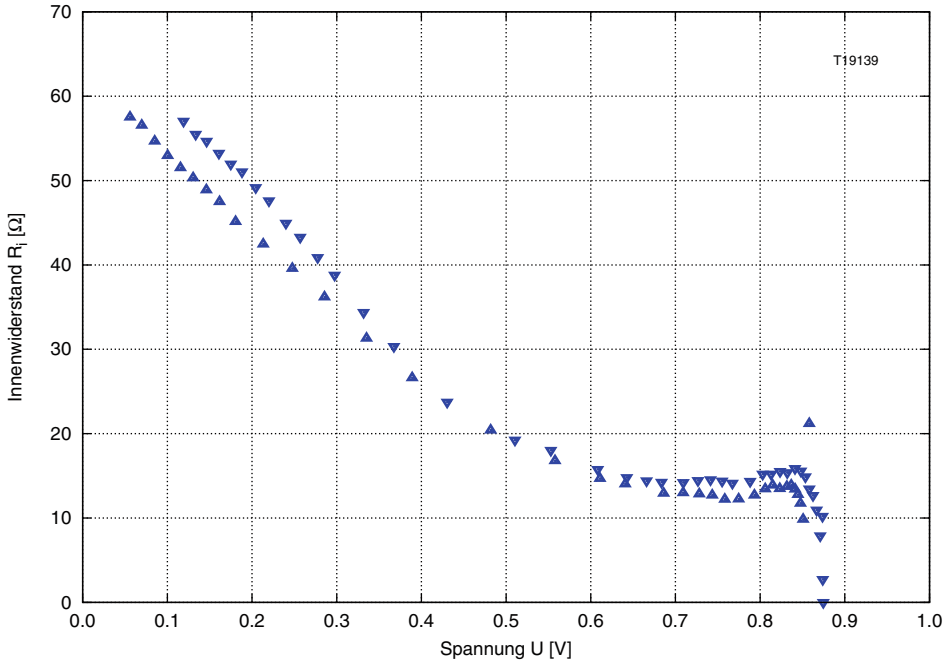


Abb. 9.39 Innenwiderstand der Redox-Flowzelle in Abhängigkeit von der Zellspannung

Im Spannungsbereich von oberhalb 0,85 V sind die berechneten Werte nicht signifikant, da die Leerlaufspannung der Zelle zeitlich nicht konstant bleibt und sehr von der Vorbelastung der Zelle abhängig ist. Im Spannungsbereich von 0,6 bis 0,8 V beträgt der Innenwiderstand etwa 14 Ohm. Bei stärkerer Belastung der Zelle, d. h. mit geringeren äußeren Lastwiderständen steigt der Innenwiderstand der Zelle stetig an und erreicht Werte von 60 Ohm. Die Ursachen für dieses atypische Verhalten kann anhand dieser einfachen Messung nicht ergründet werden. Sicher spielen aber Akkumulationsvorgänge innerhalb der Membran und diffusive Ausgleichsvorgänge eine Rolle.

Eine weitere Auffälligkeit zeigt das Verhalten bei einem Lastwechsel. Im Experiment wurde für längere Zeit eine Entladung gegen einen 3 Ω -Widerstand vorgenommen, was einer Art Kurzschluss entspricht. Die Last wurde sodann schlagartig auf 103 Ω geschaltet und die Zellspannung als Funktion der Zeit aufgezeichnet (vgl. Abb. 9.40):

Nach 200 s wird eine Spannung von 0,70 V erreicht. Bei einem Lastwiderstand von 103 Ω bestimmt sich der Strom zu ca. 7 mA. Der Spannungsabfall am Innenwiderstand beträgt $0,87 \text{ V} - 0,70 \text{ V} = 0,17 \text{ V}$. Der Innenwiderstand beträgt damit 24 Ω . Dieser Wert des Innenwiderstand ist deutlich höher als der aus Abb. 9.39 mit 14 Ω ablesbaren Wert. Eine Vorbelastung scheint bei diesem Typ von Zelle den Innenwiderstand anzuheben.

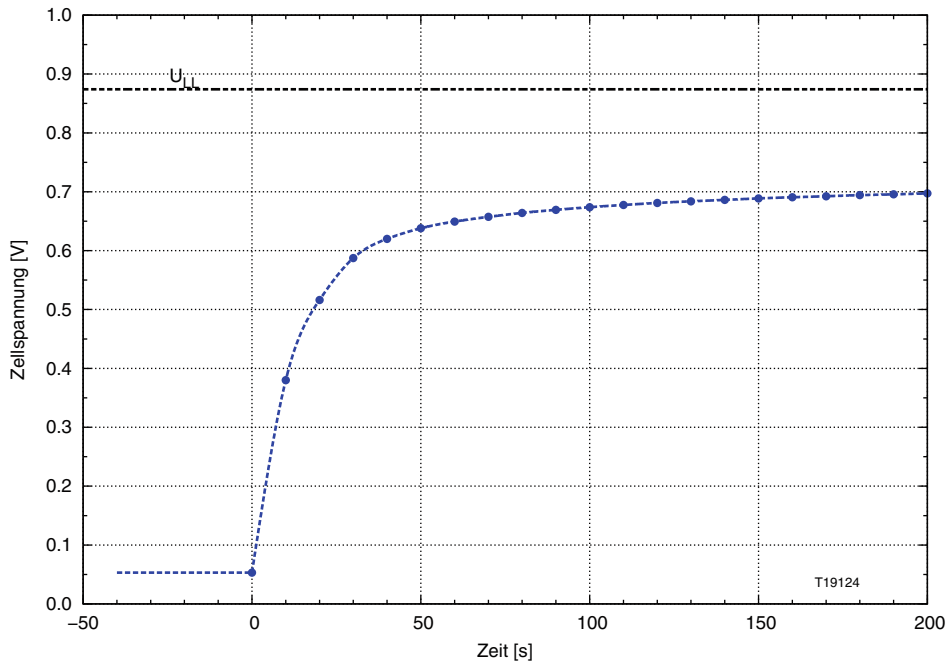


Abb. 9.40 Klemmenspannung der Redox-Flowzelle bei einem Lastwechsel. Die Klemmenspannung erholt sich vom Kurzschluss nur sehr langsam

Eine Verdopplung der Elektrodenoberfläche verdoppelt auch den Strom der Zelle und damit auch die Leistung, was einer Halbierung des Innenwiderstands entspricht. Die Leistungsfähigkeit der Redox-Flow-Zelle ist direkt an die Oberfläche gekoppelt. Technisch wird daher angestrebt, Graphit-Filze oder sehr poröse Graphitmaterialien zu verwenden. Es sei darauf hingewiesen, dass die Zusammensetzung und Oberflächenstruktur der Elektroden einen starken Einfluss auf das Betriebsverhalten einer Redox-Flow-Zelle besitzt. Graphitmaterialien sind daher Gegenstand der aktuellen Forschung.

9.9 Einfache Wasserstoff-Brennstoffzelle

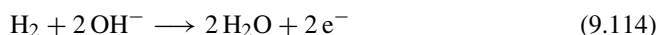
9.9.1 Theorie der H_2 - O_2 -Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind elektrochemische Spannungsquellen, bei denen die Edukte kontinuierlich zugeführt und die Reaktionsprodukte abgeführt werden. Als Edukte sind z. B. Wasserstoff, Methanol, Methan und andere Stoffe bekannt. Da diese Edukte in Verbrennungssystemen als Brennstoff bezeichnet werden, werden diese elektrochemischen Reaktoren auch

als Brennstoffzellen bezeichnet. Diese Brennstoffe werden unter Einsatz eines Oxidationsmittels oxidiert. Hier kommt zumeist Luftsauerstoff, Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid (vgl. Hamann, Vielstich und Vogel. In: [Sch78, S. 81 ff.]) zum Einsatz. Obwohl die Edukte als Brennstoffe bezeichnet werden, stellen die ablaufenden chemischen Vorgänge keine Verbrennungsreaktionen dar. Hervorhebenswert ist, dass einige Typen von Brennstoffzellen bereits bei Umgebungstemperatur arbeiten. Eine starke Wärmefreisetzung oder gar Leuchteerscheinungen, wie sie in einer Flamme beobachtet werden, bleiben aus. Bei Anwendung dieser Begriffe kann auch eine Redox-Flow-Zelle als Brennstoffzelle aufgefasst werden.

Neben der kontinuierlichen Zu- und Abfuhr der Reaktanden ist es ein weiteres Merkmal, dass die übertragenen Elektronen – wie bei anderen elektrochemischen Spannungsquellen auch – über einen äußeren elektrischen Leiter geführt werden. Hierdurch kann Arbeit außerhalb der Brennstoffzelle verrichtet werden.

In der sog. alkalischen Brennstoffzelle (AFC: alkaline fuel cell) wird an der Anode Wasserstoff und an der Kathode Sauerstoff bzw. Luft und als Elektrolyt konzentrierte (ca. 30 %) Kalilauge eingesetzt. An der Anode wird Wasserstoff oxidiert:



Die Hydroxid-Ionen entstammen dem Elektrolyten. An der Kathode wird Sauerstoff reduziert



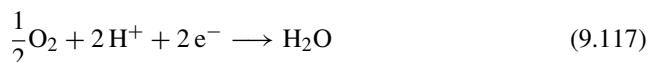
was die Neubildung der anodisch verbrauchten Hydroxidionen gewährleistet. Zwischen der Kathode und der Anode tritt ein stetiger Strom von Hydroxidionen auf.

Als Elektroden kommen Raney-Nickel oder platinierter Metalle zum Einsatz. Ein Problem stellen mögliche Verunreinigungen der Edukte dar. Bei Einsatz von Luft als Sauerstofflieferant ist zu beachten, dass diese CO_2 enthält, was zum Verbrauch des Hydroxids unter Bildung von Karbonationen führt. Je nach Herkunft kann der eingesetzte Wasserstoff Spuren von Kohlenstoffmonoxid CO enthalten. Dieser vergiftet die katalytisch wirkenden Metalloberflächen. Ein Zusatz von Ruthenium verbessert die CO -Toleranz des Elektrodenmaterials (vgl. [Kur03, S. 74]). Sowohl Platin als auch Ruthenium sind ausgesprochen teure Materialien.

Eine ähnliche Reaktion findet auch bei Verwendung eines sauren Elektrolyten statt. Wasserstoff wird auch hier oxidiert



An der Kathode lautet die Reaktion vereinfacht



Bei saurem Elektrolyten wandern von der Anode H^+ -Ionen zur Kathode. In diesem Fall bietet es sich an, eine Membran zur Trennung der Reaktionsräume zu verwenden, die den Transfer der H^+ -Ionen zulässt. Derartige Membranen werden als Proton-Exchange-Membrane bezeichnet, was auch zur Bezeichnung PEMFC für diesen Brennstoffzellentyp führte. Die Gleichungen für die alkalische und die saure Zelle können formal ineinander überführt werden, in dem z. B. für die saure Zelle auf beiden Seiten der Gl. 2 Hydroxidionen addiert werden.

Die Verwendung von Brennstoffzellen ist keineswegs auf den Einsatz des Brennstoffs Wasserstoff beschränkt. Beispielsweise sind sog. Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) bekannt, die eine Umsetzung von flüssigem Methanol mit Luft unter Bildung von CO_2 und Wasser nutzen (vgl. Waldhas, M. In: [Led95, S. 137 ff.]). Diese haben inzwischen kommerzielle Reife erreicht. Ihr Einsatz bleibt aber wegen des hohen Preises noch auf Nischenanwendungen beschränkt. Eine Übersicht über einige Brennstoffzellentypen ist in Abb. 9.41 dargestellt.

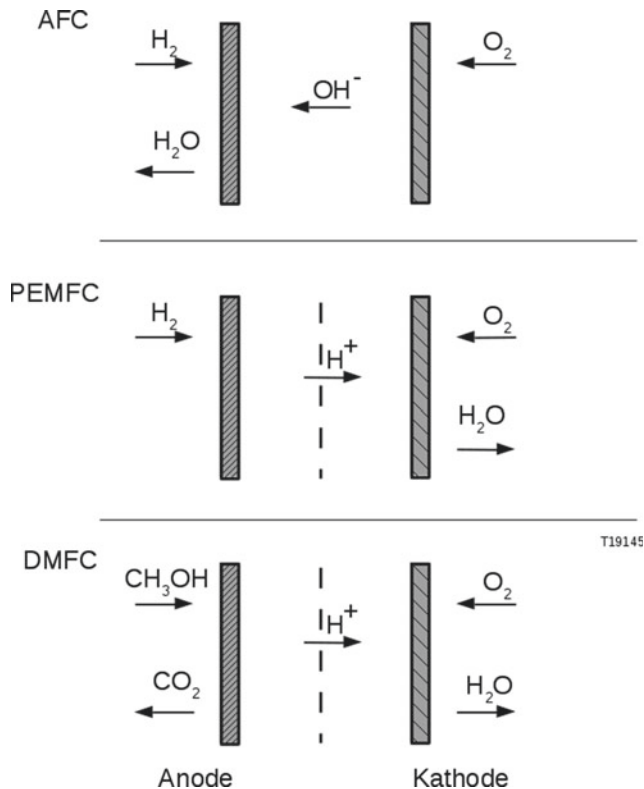


Abb. 9.41 Transportvorgänge verschiedener Brennstoffzellentypen (vgl. [Led95, S. 29])

Abb. 9.42 zeigt einen schematischen Aufbau einer Brennstoffzelle. An der Anode wird gasförmiger Wasserstoff in einen flüssigen Elektrolyten eingeleitet. Das Gas geht in Lösung und diffundiert aufgrund von Konzentrationsunterschieden in Richtung der Elektrodenoberfläche. Hier erfolgt die Oxidation, deren Reaktionsgeschwindigkeit von der Beschaffenheit des Katalysators entscheidend beeinflusst wird. Entsprechendes gilt für die Kathode, an der der Sauerstoff reduziert wird.

Die theoretische Zellspannung der Brennstoffzelle kann unter Anwendung der Nernst-Gleichung berechnet werden. Für die Anodenreaktion

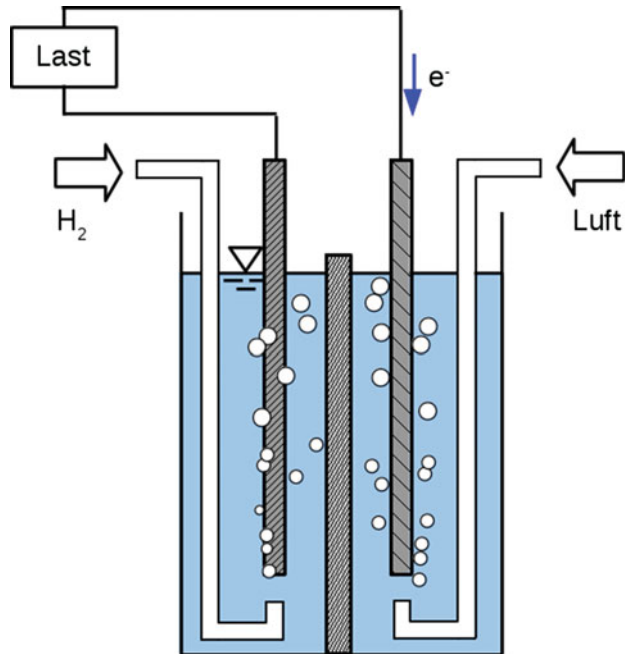


wird erhalten (vgl. [Ham15, S. 79])

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{c(\text{H}^+)^2} \right) \quad (9.119)$$

Darin bedeutet p_{H_2} [bar] den Partialdruck des Wasserstoffs im Brennstoff. R ist die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und F die Faraday-Konstante. Die Konzentrationen der Hydroxoniumionen wird durch den pH -Wert ausgedrückt. Die Standardzellspannung dieser Halbzelle besitzt definitionsgemäß den Wert null, da es sich um die Standardwasserstoffelektrode handelt. Der Ausdruck vereinfacht sich mit weiteren Umformungen zu

Abb. 9.42 Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle



$$\begin{aligned}
 E_{\text{H}_2} &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}{c(\text{H}^+)} \\
 &= -\frac{RT}{F} (\ln(\sqrt{p_{\text{H}_2}}) - \ln(c(\text{H}^+))) \\
 &= -\frac{RT}{F} \ln(10) \left(\text{pH} + \frac{1}{2} \log(p_{\text{H}_2}) \right)
 \end{aligned} \tag{9.120}$$

Für die Kathodenreaktion



lautet die Nernst-Gleichung

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{c(\text{OH}^-)^4}{p_{\text{O}_2}} \right) \tag{9.122}$$

Die Standardspannung der Sauerstoffelektrode folgt prinzipiell aus Messungen und ist in Tabellen der Spannungsreihe mit $E_{\text{O}_2}^0 = 0,401 \text{ V}$ gelistet. Die Konzentration der Hydroxidionen (OH^-) lässt sich unter Anwendung des Ionenprodukt des Wassers über die Konzentration der Hydroxoniumionen (H_3O^+) berechnen. Aus

$$k_{\text{W}} := c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \quad (\text{bei } 25^\circ \text{C}) \tag{9.123}$$

folgt

$$c(\text{OH}^-) = \frac{k_{\text{W}}}{c(\text{H}^+)} \tag{9.124}$$

Durch Einsetzen lässt sich auch diese Zellspannung durch den pH-Wert und den Partialdruck des Sauerstoffs ausdrücken:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{O}_2} &= E_{\text{O}_2}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{k_{\text{W}}^4}{c(\text{H}^+)^4 \cdot p_{\text{O}_2}} \right) \\
 &= E_{\text{O}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{k_{\text{W}}}{c(\text{H}^+) \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4}} \right) \\
 &= E_{\text{O}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln(10) \left(\log k_{\text{W}} - \log(\text{H}^+) - \frac{1}{4} \log p_{\text{O}_2} \right) \\
 &= E_{\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln(10) \cdot 14 - \frac{RT}{F} \ln(10) \left(\text{pH} - \frac{1}{4} \log p_{\text{O}_2} \right)
 \end{aligned} \tag{9.125}$$

Bei 25°C wird der numerische Ausdruck

$$E_{\text{O}_2} = 1,229 - 0,0592 \left(\text{pH} - \frac{1}{4} \log p_{\text{O}_2} \right) \tag{9.126}$$

erhalten (vgl. [Kur13, S. 21] sowie [Kor72, S. 582]). Die Spannung der Brennstoffzelle ergibt sich aus der Spannungsdifferenz der Halbzellen zu

$$E = E_{\text{O}_2} - E_{\text{H}_2} \quad (9.127)$$

In Abb. 9.43 sind die Spannungen der beiden Halbzellen gegenüber der Standardwasserstoffelektrode in Abhängigkeit vom pH-Wert des Elektrolyten dargestellt. Das Diagramm wird auch als Pourbaix-Diagramm bezeichnet. Der Abb. ist zu entnehmen, dass die Spannungsdifferenz nicht vom pH-Wert abhängig ist und etwa 1,23 V beträgt. Eine Vergrößerung des Drucks erhöht in sehr geringem Umfang die Zellspannung. Der Wert der Zellspannung stimmt mit der Zersetzungsspannung von Wasser überein, was nicht verwundert, da die Brennstoffzellenreaktion die Umkehrung der Wasserelektrolyse darstellt. Für genauere Berechnungen zum Einfluss der Temperatur ist zu beachten, dass die Nernst-Gleichung zwar die Temperatur als Parameter enthält, das Ionenprodukt des Wassers aber ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit aufweist (vgl. [Bin16, S. 249]).

Praktisch werden allerdings geringere Spannungen erhalten. Die Leerlaufspannungen realer Brennstoffzellen betragen etwa 1,0 V, die sich unter Last weiter auf Werte im Bereich 0,6 V ... 0,9 V verringern (vgl. [Led95, S. 26]). Diese Minderspannungen unter Last sind z. B. auf verschiedene Hemmungen bei den Transportvorgängen zurückzuführen. Es ist

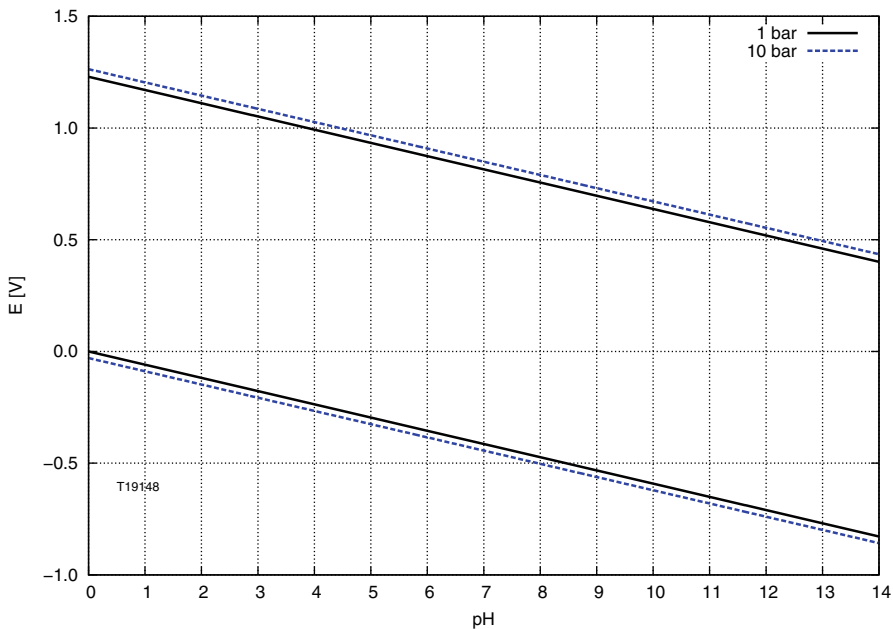


Abb. 9.43 Pourbaix-Diagramm des Wassers. Spannungen der Sauerstoffhalbzelle (oben) und der Wasserstoffhalbzelle (unten) der Brennstoffzelle

Ziel aktueller Forschungen, diese Minderspannungen z. B. durch Nanostrukturierung der Elektrodenoberflächen zu mindern.

9.9.2 Versuch mit der H₂-Brennstoffzelle

Versuchsaufbau

Ein sehr einfacher Versuchsaufbau gelingt durch Verwendung gewöhnlicher Platinelektroden in einem Aufbau gemäß Abb. 9.44. Bei den Elektroden handelt es sich jeweils um ein sehr dünnes Platinblech mit einer Fläche von etwa 1 cm², dass zum Schutz vor mechanischen Einwirkungen in einem offenen Glasröhrchen positioniert ist. Über Schläuche werden den Elektroden jeweils Wasserstoff aus einer Stahlflasche bzw. Luft mittels einer Aquarienpumpe zugeführt. Elektroden und Schläuche werden durch ein Stativ fixiert. Zur Ausbildung einer gleichmäßigen Elektrolyt-Strömung befinden sich beide Elektroden jeweils in einem Kunststoffhüllrohr. Aufsteigende Gasblasen erzeugen eine Sprudelschicht, die ihrerseits für einen stetigen Flüssigkeitsumlauf sorgt. Die Intensität der Strömung kann durch die Gasmenge und durch Verstellen der Eintauchtiefe der Hüllrohre per Hubtisch verändert werden. Der Anodenraum wird vom Kathodenraum mittels eines porösen, unten verschlossenen Tonbechers in der Funktion eines Diaphragmas getrennt.

Beide Elektroden sind im äußeren Leiterkreis an einen verstellbaren Widerstand angeschlossen. Gemessen wird der Spannungsabfall an diesem Widerstand. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass die am Widerstand abfallende Spannung zeitlichen Schwankungen unterliegt. Zur Erfassung der Schwankungsbreite der Spannung wird eine elektronische Messwerterfassung aufgebaut, die 120 Werte U im Abstand von 1 s aufzeichnet. Berechnet werden Mittelwert $\bar{U}$ und die Standardabweichung $U_{\text{r.m.s.}}$ der Spannung mit

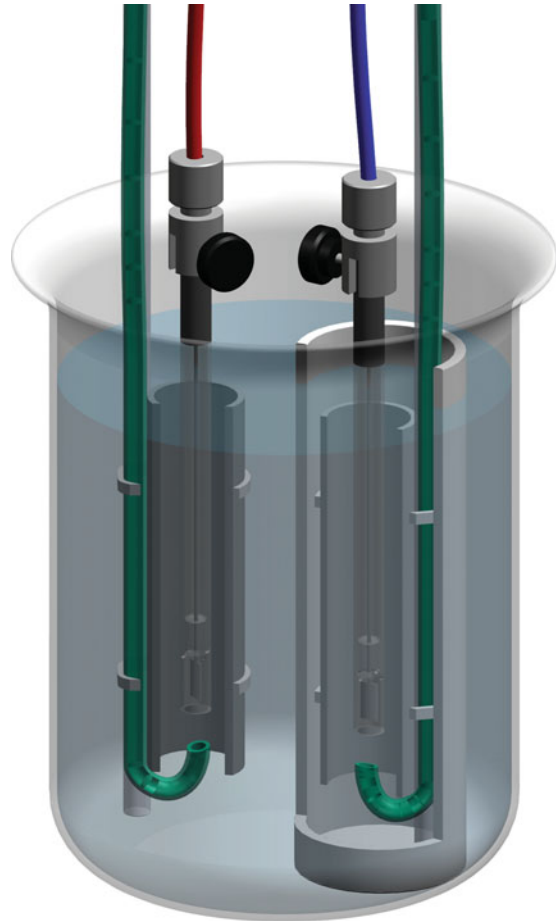
$$U_{\text{r.m.s.}} := \sqrt{(U(t) - \bar{U})^2} \quad (9.128)$$

Als Elektrolyt wird eine 0,1 mol/L technische Natronlauge verwendet. Der äußere Widerstand wird im Bereich zwischen 50 Ω und 12 kΩ variiert. Das Ergebnis zweier unabhängiger Messungen ist in Abb. 9.45 dargestellt.

Die Messwerte weisen einen „diagonal“ verlaufenden Fehlerbalken auf. Dies basiert darauf, dass Spannungen gemessen wurden und mit bekanntem Lastwiderstand auf den jeweiligen Strom geschlossen wurde. Bei Schwankungen der Spannung folgt der Strom jeweils der Kennlinie des Widerstandes. Diese Kennlinie ist stets eine Ursprungsgerade durch den Datenpunkt.

Auffallend an den Messwerten ist, dass die Datenpunkte bei großen Spannungen, also niedrigen Belastungen, dem Verlauf einer idealen Spannungsquelle folgen, bei höheren Belastungen aber praktisch konstante Stromdichten aufweisen. Dies kann die Ursache darin haben, dass die beteiligten Gase an den Blasenoberflächen in Lösung gehen und zwischen einer Blasen- und der Elektrodenoberfläche ein diffusiver Transport stattfindet.

Abb. 9.44 Einfachste
Wasserstoff-Sauerstoff-
Brennstoffzelle vom AFC-Typ



Die Konzentrationsgradienten limitieren in diesem Fall den Stoffstrom und damit auch den Strom, den die Brennstoffzelle zu liefern vermag. Die auftretenden Schwankungsbreiten hängen von den Eigenschaften der Strömung ab. Insbesondere, wenn eine Gasblase an den Elektrodenoberflächen haftet, geht für den Stofftransport wirksame Fläche temporär verloren, was zu einem vorübergehenden Abfallen von Strom und Spannung sorgt.

An den Messwerten ist ebenfalls auffallend, dass die Leistung der Zelle ausgesprochen gering ist. Angegeben ist die Stromdichte in der Größenordnung von 1 A/m^2 bzw. $0,1 \text{ mA/cm}^2$. Dieser Wert liegt etwa 3 Zehnerpotenzen hinter technischen bzw. kommerziellen Brennstoffzellen zurück, deren Stromdichte Werte im Bereich 100 mA/cm^2 bis 1000 mA/cm^2 erreicht (vgl. [Ham15, S. 537 ff.]). Die Ursache liegt darin, dass die verwendeten Elektrodenoberflächen blanke Metalle sind. Eine erste Leistungserhöhung könnte durch (teures) Platinieren der Platinoberfläche erfolgen. Die Herstellung effektiver Oberflächen ist eine der Schlüsseltechnologien zur Herstellung kommerzieller Brennstoffzellen.

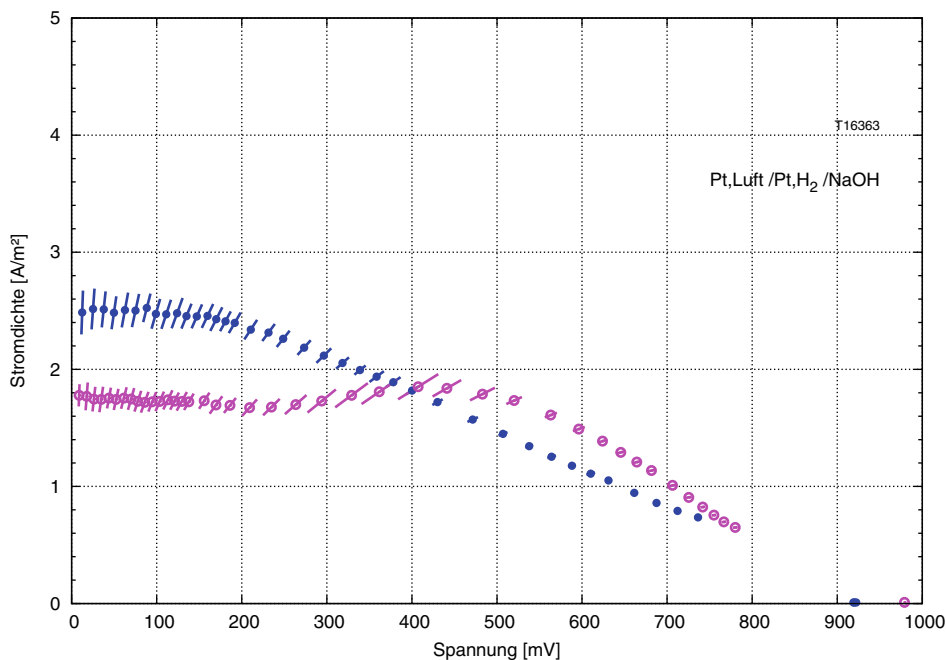


Abb. 9.45 Stromdichte-Potentialkurven einer Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle vom AFC-Typ

9.10 Übungsaufgaben

Aufgaben

Aufgabe 9.10.1 Maximum-Power-Point

In einem Daniell-Element kommt eine 1 M CuSO_4 -Lösung und eine 1 M ZnSO_4 -Lösung zum Einsatz. Der Kurzschlussstrom beträgt 0,5 A. Bestimmen Sie die maximale Leistung und den Innenwiderstand.

Aufgabe 9.10.2 Ionenstromdichte

Ein Daniell-Element wird mit einem Strom von 0,5 A betrieben. Die Querschnittsfläche des Diaphragmas beträgt 2 dm^2 . Berechnen Sie die Ionenstromdichte durch das Diaphragma.

Aufgabe 9.10.3 Konzentrationsänderung

Ein Daniell-Element wird mit einem Strom von 0,5 A betrieben. Wie lange dauert es, bis sich die Konzentration der Kupferionen in der Lösung von 1 mol/L auf 0,99 mol/L verringert hat? Nehmen Sie an, das Volumen der Flüssigkeit betrage 1 L.

Aufgabe 9.10.4 Zinkverbrauch

Eine Alkali-Manganzelle der Größe AA wird mit einem $5,7\text{-}\Omega$ -Widerstand belastet. Die Spannung betrage $1,1\text{ V}$ und sei innerhalb eines Zeitintervalls von 1 h als konstant angenommen. Wie hoch ist der Verbrauch an Zink in der Anode der Zelle?

Aufgabe 9.10.5 Batterielast

Die Lastkurve eines $2\text{-}\Omega$ -Widerstands an einer Alkali-Manganzelle der Größe AA beginnt mit einer Leistung von $0,77\text{ W}$ und endet am Ende eines 6700 s -Intervalls mit $0,42\text{ W}$. Es sei angenommen, dass sich die Leistung innerhalb dieser Zeit linear ändert. Wie groß ist die abgegebene Arbeit in der Einheit $[\text{mWh}]$?

Aufgabe 9.10.6 Lastpunkt

In Abb. 9.9 sind Betriebspunkte einer Alkali-Mangan-Batterie nach einer 600 s -Belastung verzeichnet. Ermitteln Sie den Betriebspunkt, der sich unter Verwendung eines $1,5\text{ }\Omega$ -Lastwiderstands ergibt. Geben Sie die zu erwartenden Werte für Spannung, Strom und Leistung an.

Aufgabe 9.10.7 Bleiakku-Entladung

Während eines Entladevorgangs eines Bleiakkumulators wird durch Auswertung des Strom-Zeitverlaufs $I(t)$ ermittelt, dass $1,8 \cdot 10^4\text{ C}$ übertragen wurden. Der Entladestrom beträgt 5 A . Berechnen Sie die Entladedauer sowie die während der Entladung umgesetzte Stoffmenge an PbO_2 .

Aufgabe 9.10.8 Integrale Zyklenspannung

Ein fiktiver Ladevorgang eines Akkumulators beginne zum Zeitpunkt $t=0$ mit einer Anfangsspannung von $12,2\text{ V}$. Nach $t=2\text{ h}$ endet der Ladevorgang mit einer Spannung $13,6\text{ V}$. Es wird ein zeitlich linearer Verlauf angenommen. Der Strom betrage konstant 5 A . Berechnen Sie

- die während des Ladevorgangs übertragene Energie,
- die während des Ladevorgangs übertragene Ladung, sowie
- die integrale Zyklenspannung.

Aufgabe 9.10.9 Entladevorgang einer Ni-Zn-Zelle

Eine Ni-Zn-Zelle wird gegen einen Festwiderstand von $R=1\text{ }\Omega$ entladen. Der Zeitverlauf ist in Tab. 9.8 dargestellt. Berechnen Sie die abgegebene Energie bis zur Entladeschlussspannung von $1,30\text{ V}$. Wie ändert sich Ihr Ergebnis, wenn stattdessen bis $1,20\text{ V}$ ($1,1\text{ V}$) entladen würde?

Tab. 9.8 Entladedaten einer Ni-Zn-Zelle gegen einen Konstantwiderstand $R = 1 \, \Omega$

Nr.	t [s]	U [V]
0	0	1,50
1	64	1,50
2	1026	1,45
3	2286	1,40
4	2669	1,35
5	2831	1,30
6	2934	1,25
7	3014	1,20
8	3053	1,15
9	3074	1,10

Aufgabe 9.10.10 Maximalladung einer Ni-Zn-Zelle

Eine Ni-Zn-Zelle möge 4,0 g Nickel und 6,0 g Zink enthalten. Berechnen Sie, welche Ladung und Energie der Zelle maximal erwartet werden darf. Die Klemmenspannung betrage während der Entladung durchschnittlich 1,6 V.

Aufgabe 9.10.11 Nickelmasse

Ein Nickel-Eisen-Akkumulator verfügt über eine Kapazität von 100 Ah. Wie groß ist die Masse an Nickel, die an der chemischen Reaktion teilnimmt?

Aufgabe 9.10.12 Ni-Schichtdicke

Eine Nickel-Eisen-Testzelle besitzt eine Nickelelektrode mit einer Oberfläche von $A = 3 \cdot 10^{-3} \, \text{m}^2$. Sie liefert für 75 s einen Strom $I = 15 \, \text{mA}$. Geben Sie die Belegung der Oberfläche der NiOOH-Beschichtung zu Beginn der Entladung an.

Die Schicht hat sich während der Formierung aus metallischem Nickel gebildet. Welche Dicke besaß die während des Formierungsvorgangs umgesetzte Nickelschicht? Stoffdaten von Nickel: Dichte $\rho = 8910 \, \text{kg/m}^3$, Molmasse $M = 58,693 \, \text{g/mol}$

Aufgabe 9.10.13 Sauerstoffangebot der Zink-Kohle-Luft-Zelle

Die Kathode einer Zink-Kohle-Luft-Zelle wird mit Umgebungsluft versorgt, dessen Sauerstoffanteil vereinfacht 20 Vol% betrage. Bei einer Zellspannung von 1 V möge die Zelle einen Strom von 400 mA liefern. Die Leerlaufspannung betrage 1,33 V. Angenommen, der Strom sei durch einen Sauerstoff-Diffusionsvorgang an der Kathode begrenzt, dann würde eine Erhöhung des Sauerstoffanteils auf 100 % zu einer Erhöhung des Diffusionsstoffstroms führen. Wie ändert sich unter diesen Voraussetzungen der Strom der Zelle? Die Zellspannung sei konstant 1 V.

Aufgabe 9.10.14 Zinkverbrauch

Eine Zink-Kohle-Luft-Zelle mit einer Anodenfläche von $0,5 \text{ m}^2$ möge einen Strom von 2 A liefern. Die Schichtdicke des Elektrolyten im Anodenraum sei 4 mm dick. Wie hoch ist der Verbrauch an Zink, wenn die Betriebsdauer 50 h beträgt, wie hoch die Konzentration des gelösten Zinks im Elektrolyten?

Aufgabe 9.10.15 Zellkapazität

Ein Lithium-Ionenakku (Masse 48 g) enthalte 14 g Graphit. Im geladenen Zustand besitze das Verhältnis der Stoffmenge des Lithiums und des Kohlenstoffs nach Hamann [Ham15] den Wert $\varepsilon/n = 1/12$. Wie hoch ist die Kapazität des Akkus [Ah]?

Aufgabe 9.10.16 Kobaltbedarf

In einem Li-Ionen-Akku soll die Ladung $Q = 2,6 \text{ Ah}$ geladen werden. Das Kobaltmischoxid liegt in der Form



vor. Während des Entladens möge sich der Parameter vom Wert $x_1 = 0,55$ bis zum Wert $x_2 = 0,95$ erhöhen. Berechnen Sie die mindestens erforderliche Masse des Kobalts zur Herstellung des Akkus.

Aufgabe 9.10.17 Eigenerwärmung

Ein Lithium-Ionen-Akku (Masse $m = 42 \text{ g}$, spez. Wärmekapazität $c_p \approx 1 \text{ kJ/kgK}$, Innenwiderstand $R_i = 0,222 \text{ }\Omega$) wird mit einem Strom $I = 4 \text{ A}$ entladen. Die Kapazität ist mit $2,6 \text{ Ah}$ angegeben. Wie lange darf die Entladung betrieben werden, bis die Temperatur des Akkus von $\vartheta_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $\vartheta_2 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ angestiegen ist? Reicht die Kapazität aus, um diese zulässige Betriebstemperatur zu überschreiten? Der Innenwiderstand sei vereinfachend als unabhängig von der Belastung und der Temperatur angenommen.

Aufgabe 9.10.18 Volumenstrom einer Redox-Flow-Zelle

Eine kleine Eisen-Cer-Redox-Flow-Zelle wird mit einem Strom $I = 0,08 \text{ A}$ entladen. Die Konzentration des Eisen-Elektrolyten beträgt $0,1 \text{ mol/L}$. Bestimmen Sie den theoretisch mindestens erforderlichen Volumenstrom des Elektrolyten.

Aufgabe 9.10.19 Maximalleistung einer Redox-Flow-Batterie

Von einer Entladekennlinie einer kleinen Redox-Flow-Batterie seien zwei konkrete Betriebspunkte bekannt. Die Leerlaufspannung betrage $U_{\infty} = 0,9 \text{ V}$, der Kurzschlussstrom $I_{SC} = 80 \text{ mA}$. Berechnen Sie die maximale Leistung, die von der Zelle abgegeben werden kann.

Aufgabe 9.10.20 Umsatz einer Redox-Flow-Batterie

Der im Experiment beschriebenen Eisen-Cer-Redox-Flowzelle wird ein Endladestrom von 40 mA entnommen (vgl. Abb. 9.38). Der Eisen-II-Elektrolyt fließt mit einer Konzentration

$c_1 = 0,1 \text{ mol/L}$ und einem Volumenstrom von $0,5 \text{ L/h}$ zu. Wie hoch ist die Ablaufkonzentration und der Umsatz?

Aufgabe 9.10.21 Brennstoffbedarf einer Wasserstoffbrennstoffzelle

Eine stationär betriebene Brennstoffzelle liefert eine Leistung von 50 kW . Die Klemmenspannung der Einzelzellen betrage 1 V . Berechnen Sie den Bedarf an Wasserstoff und geben Sie diesen in der Einheit mol/s an. Wie lange kann der Betrieb dauern, wenn der Wasserstoff einem Behälter ($V = 0,2 \text{ m}^3$, 20°C) entnommen wird und der Druck in dieser Zeit von 100 bar auf 50 bar fällt. Randbedingungen: Nehmen Sie näherungsweise für den Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und Volumen des Wasserstoffs die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes an.

Aufgabe 9.10.22 Verlustwärmestrom

Eine mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzelle mit einer Leistung von 50 kW besitze eine Klemmenspannung von $0,8 \text{ V}$. Wie hoch ist der Verlustwärmestrom?

Aufgabe 9.10.23 Druckänderung

Eine Brennstoffzelle soll mit reinem Wasserstoff und reinem Sauerstoff bei $\vartheta = 25^\circ \text{C}$ betrieben werden. Wie hoch ist die theoretische Klemmenspannung bei einem Betriebsdruck von 1 bar bzw. bei 20 bar ?

Lösungen

Lösung 9.10.1 Maximum-Power-Point

Das Verhalten eines Daniell-Elements ist durch den Kurzschlussstrom I_{SC} und die Leerlaufspannung U_{LL} bestimmt. Die Leerlaufspannung kann unter Verwendung der Nernst-Gleichung bestimmt werden. Im Fall der Verwendung 1 M Lösungen besitzt die Leerlaufspannung den Wert $1,0998 \text{ V}$. Die Kennlinie $I(U)$ besitzt damit die Gleichung

$$I(U) = I_{\text{SC}} - \frac{I_{\text{SC}}}{U_{\text{LL}}} \cdot U = I_{\text{SC}} \cdot \left(1 - \frac{U}{U_{\text{LL}}}\right) \quad (9.129)$$

Die Maximalleistung entsteht für $U = \frac{1}{2} \cdot U_{\text{LL}} = 0,5499 \text{ V}$. Der Strom entspricht dem halben Kurzschlussstrom $I_{\text{MPP}} = 0,25 \text{ A}$. Damit ergibt sich die Leistung

$$P_{\text{MPP}} = U_{\text{MPP}} \cdot I_{\text{MPP}} = 0,5499 \cdot 0,25 = 0,137 \text{ W} \quad (9.130)$$

Der Innenwiderstand entspricht der Steigung der Strom-Spannungskennlinie:

$$R_I = \frac{U_{\text{MPP}}}{I_{\text{MPP}}} = \frac{1,0998/2}{0,50/2} = 2,12 \, \Omega \quad (9.131)$$

Lösung 9.10.2 Ionenstromdichte

Im laufenden Betrieb fließt über den äußeren Leiter ein Elektronenstrom von 0,5 A der Kupferelektrode zu. Dies führt zur Entladung von Kupferionen und der Abscheidung elementaren Kupfers auf der Elektrode. Die Lösung verarmt stetig an Cu^{2+} -Ionen. Der Stoffstrom beträgt

$$\dot{n} = \frac{I}{zF} = \frac{0,5}{2 \cdot 96.485} = 2,59 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s} \quad (9.132)$$

Je abgeschiedenem Cu^{2+} -Ion entsteht in der Zink-Halbzelle ein Zn^{2+} -Ion, dessen Ladung mit einem SO_4^{2-} -Anion ausgeglichen werden muss. Dieses wandert von der Cu-Halbzelle durch das Diaphragma in die Zn-Halbzelle. Der Stoffstrom an Sulfationen ist ebenso hoch wie der Stoffstrom an Kupferionen. Die Ionenstromdichte ist das Verhältnis aus Ionenstrom und der Bezugsfläche

$$j = \frac{\dot{n}}{A} = \frac{2,59 \cdot 10^{-6}}{0,01} = 2,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \quad (9.133)$$

Lösung 9.10.3 Konzentrationsänderung

Der Stoffstrom beträgt $\dot{n} = 2,59 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$. Die instationäre Stoffmengenbilanz lautet

$$\dot{n} = \frac{dn}{dt} = \frac{dc}{dt} V \quad (9.134)$$

woraus folgt

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \dot{n} \quad (9.135)$$

Trennung der Variablen und Integration liefert

$$c_2 - c_1 = \frac{1}{V} \dot{n} \cdot (t_2 - t_1) \quad (9.136)$$

Die Dauer beträgt damit

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{c_2 - c_1}{\dot{n}} V = \frac{(1 - 0,99)}{\dot{n}} V = \frac{0,01}{2,59 \cdot 10^{-6}} \cdot 1 = 3862 \text{ s} \quad (9.137)$$

Innerhalb von ca. 1 h Dauer ändert sich die Konzentration in der Kupferlösung um etwa 1 %.

Lösung 9.10.4 Zinkverbrauch

Die übertragene Ladung lässt sich aus dem Strom berechnen

$$Q = I \cdot (t_2 - t_1) = \frac{U}{R} \cdot (t_2 - t_1) \quad (9.138)$$

Ferner steht diese mit der umgesetzten Stoffmenge n in Beziehung

$$Q = z \cdot n \cdot F \quad (9.139)$$

Durch Gleichsetzung der beiden Ausdrücke wird die Stoffmenge erhalten

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{zF} \cdot \frac{U}{R} \cdot (t_2 - t_1) \\ &= \frac{1}{2 \cdot 96.485 \text{ C/mol}} \cdot \frac{1,1 \text{ V}}{5,7 \Omega} \cdot 3600 \text{ s} \\ &= 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.} \end{aligned} \quad (9.140)$$

Die Masse des verbrauchten Zink-Metalls ($M = 65,4 \text{ g/mol}$) beträgt etwa $0,23 \text{ g}$.

Lösung 9.10.5 Batterielast

Die mittlere Leistung im Intervall $t_1 < t < t_2$ beträgt

$$\bar{P} = \frac{P_1 + P_2}{2} = \frac{0,77 + 0,42}{2} = 0,595 \text{ W} \quad (9.141)$$

Für die Arbeit gilt

$$W = \int P(t) dt = \bar{P} \cdot (t_2 - t_1) = 0,595 \text{ W} \cdot 6700 \text{ s} = 3986 \text{ Ws} \quad (9.142)$$

Dies entspricht einer Arbeit $W = 1107 \text{ mWh}$.

Lösung 9.10.6 Lastpunkt

Für die 600-s-Betriebslinie wird folgende Gleichung ermittelt:

$$U(I) = 1,57 - 0,4896 \cdot I \quad (9.143)$$

Diese Geradengleichung wurde aus dem Leerlaufpunkt ($U = 1,57 \text{ V}$; $I = 0$) sowie dem Punkt ($U = 1,054 \text{ V}$, $I = 1,054 \text{ A}$) ermittelt. Die Kennlinie des Widerstands ist durch das Ohmsche Gesetz gegeben

$$U(I) = 1,5 \cdot I \quad (9.144)$$

Gleichsetzen und Auflösen nach dem Strom liefert

$$I = \frac{1,57 \text{ V}}{1,5 + 0,4896 A} = 0,789 \text{ A} \quad (9.145)$$

Es folgt die Spannung mit $U = 1,5 \Omega \cdot 0,789 \text{ A} = 1,183 \text{ V}$ sowie die Leistung mit $P = 0,934 \text{ W}$. Damit ist der Lastpunkt bestimmt.

Lösung 9.10.7 Bleiakku-Entladung

Ladung und Strom stehen im allgemeinen Zusammenhang

$$Q = I \Delta t \quad (9.146)$$

Die Entladedauer beträgt damit

$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{1,8 \cdot 10^4}{5} = 3600 \text{ s} \quad (9.147)$$

Ladung und Stoffmenge stehen im allgemeinen Zusammenhang

$$Q = n z F \quad (9.148)$$

Je PbO_2 -Molekül werden $z = 2$ Elektronen übertragen. Die Stoffmenge beträgt damit

$$n = \frac{Q}{z F} = \frac{1,8 \cdot 10^4}{2 \cdot 96.485} = 0,0932 \text{ mol} \quad (9.149)$$

Mit der Molmasse $M(\text{PbO}_2) = 239,2 \text{ g/mol}$ ergibt sich hieraus eine Masse von $m = 22,3 \text{ g}$.

Lösung 9.10.8 Integrale Zyklenspannung

Der Spannungsverlauf kann durch die Funktion $U(t) = 112,2 + 0,7 \cdot t$ beschrieben werden. Die übertragene Energie wird durch den Ansatz

$$W = \int U(t) \cdot I(t) dt \quad (9.150)$$

$$= I \int U(t) dt \quad (9.151)$$

$$\begin{aligned} &= 5 \cdot \left[12,2t + \frac{0,7}{2} t^2 \right]_0^2 \\ &= 5 \cdot (24,4 + 1,4) \\ &= 129 \text{ VAh} \end{aligned} \quad (9.152)$$

wobei die Einheit auch als [Wh] gelesen werden kann. Für die übertragene Ladung gilt

$$Q = \int I(t) dt = I \int dt = I [t]_0^2 = 5 \cdot 2 = 10 \text{ Ah} \quad (9.153)$$

Die Ladung 10 Ah entspricht 36.000 As bzw. 36.000 C. Die integrale Zyklenspannung folgt aus der Definition

$$\tilde{U} = \frac{\int U(t) I(t) dt}{\int I(t) dt} = \frac{129 \text{ VAh}}{10 \text{ Ah}} = 12,9 \text{ V} \quad (9.154)$$

Im Falle der angenommenen linearen Verlaufs der Spannungs-Zeit-Kurve entspricht die integrale Zyklenspannung dem Mittelwert aus Ladebeginn- und Ladeschlussspannung.

Lösung 9.10.9 Entladevorgang einer Ni-Zn-Zelle

Die Aufgabe lässt sich durch eine numerische Integration unter Anwendung des Trapezverfahrens lösen. In einem vorbereitenden Schritt wird zu den angegebenen Zeitpunkten

die Momentanleistung P_i berechnet. Der Index i kennzeichnet die Nummer des jeweiligen Zeitpunkts:

$$P_i = \frac{1}{R} \cdot U_i^2 \quad (9.155)$$

Der Entladeverlauf wird durch k Stützstellen beschrieben, es treten damit $k - 1$ Zeitintervalle auf. Jedes Intervall liefert einen Beitrag W_i zur abgegebenen Energie. Für jedes Zeitintervall wird die mittlere Leistung berechnet und mit der Dauer des Zeitintervalls multipliziert.

$$W_i = \frac{P_i + P_{i-1}}{2} \cdot (t_i - t_{i-1}) \quad (9.156)$$

Die insgesamt abgegebene Leistung wird durch Summation über alle Intervalle bestimmt. Diese Summation ist in Tab. 9.9 als „auflaufende“ Summation dargestellt. Bei der Entladung bis 1,3 V wurden 5806 Ws entnommen. Dieser Wert vergrößert sich bei Entladung bis 1,2 V um 288 Ws, das entspricht nur etwa 5 % Zuwachs. Eine weitere Absenkung der Entladeschlussspannung auf 1,1 V bringt nur zusätzliche 80 Ws Ausbeute.

Lösung 9.10.10 Maximalladung einer Ni-Zn-Zelle

Zunächst werden die Stoffmengen berechnet und entschieden, welches der beiden Materialien die Kapazität der Zelle begrenzt.

$$n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{6}{65,409} = 91,73 \text{ mmol} \quad (9.157)$$

$$n(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})} = \frac{4}{58,693} = 68,15 \text{ mmol} \quad (9.158)$$

Tab. 9.9 Auswertung der Entladung einer Ni-Zn-Zelle

Nr.	t [s]	U [V]	$\overline{P}_i$ [W]	$\overline{W}_i$ [Ws]	$\sum \overline{W}_i$ [Ws]
0	0	1,50	2,25		
1	64	1,50	2,25	144	144
2	1026	1,45	2,10	2094	2238
3	2286	1,40	1,96	2559	4797
4	2669	1,35	1,82	724	5521
5	2831	1,30	1,69	285	5806
6	2934	1,25	1,56	168	5973
7	3014	1,20	1,44	120	6093
8	3053	1,15	1,32	54	6147
9	3074	1,10	1,21	27	6174

Gl. 9.73 offenbart, dass je mol Zink 2 mol Nickel benötigt wird. Für die Umsetzung von 68,1 mmol Ni werden 34,05 mmol Zink benötigt. Zink liegt demnach mit einem 2,69fachen Überschuss vor. Die übertragbare Ladung beträgt

$$Q = znF = 1 \cdot 68,15 \cdot 10^{-3} \cdot 96.485 = 6575 \text{ C} = 1,827 \text{ Ah} \quad (9.159)$$

Die theoretische Energie beträgt

$$W = U \cdot Q = 1,6 \text{ V} \cdot 1,827 \text{ Ah} = 2,92 \text{ Wh} \quad (9.160)$$

Praktisch wird etwa 2/5 dieser Größe erhalten, was etwa 1,2 Wh entspricht.

Lösung 9.10.11 Nickelmasse

Da 1 Ah einer Ladung von 3600 As = 3600 C entspricht, beträgt die während der Entladung übertragenen Ladung $Q = 360.000 \text{ C}$. Hieraus folgt die Stoffmenge zu

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{360.000 \text{ C}}{96.485 \text{ C/mol}} = 3,731 \text{ mol} \quad (9.161)$$

Dabei ist berücksichtigt, dass bei der Entladung Nickel die Oxidationsstufe von +III auf +II ändert, also 1 Elektron übertragen wird ($z = 1$). Die beteiligte Masse beträgt damit

$$m = M \cdot n = 58,693 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} \cdot 3,731 \text{ mol} = 0,219 \text{ kg} \quad (9.162)$$

Es handelt sich dabei nur um den Nickelanteil, der an der Reaktion beteiligt ist. Weiteres Nickelmetall befindet sich im Strukturmaterial der Akkumulatorplatten.

Lösung 9.10.12 Ni-Schichtdicke

Die während des Entladevorgangs übertragene Ladung beträgt

$$Q = I \cdot \tau = 15 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 75 \text{ s} = 1,125 \text{ C} \quad (9.163)$$

Die Stoffmenge n folgt zu

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{1,125 \text{ C}}{96.485 \text{ C/mol}} = 1,166 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (9.164)$$

Die Belegung stellt das Verhältnis aus Stoffmenge und Fläche dar und beträgt

$$\frac{n}{A} = \frac{1,166 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2} = 3,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \quad (9.165)$$

Die Masse des umgesetzten Nickels wird einerseits über die Stoffmenge n ausgedrückt, andererseits über das Produkt aus Dichte und Volumen. Sei s die Schichtdicke, so gilt für die Masse

$$m = \varrho \cdot A \cdot s = M \cdot n \quad (9.166)$$

Für die Schichtdicke wird erhalten:

$$\begin{aligned} s &= \frac{MQ}{\varrho AF} \quad (9.167) \\ &= \frac{58,693 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} \cdot 1,125 \text{ C}}{8910 \text{ kg/m}^3 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot 96.485 \text{ C/mol}} \\ &= 2,39 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 23,9 \cdot 10^3 \text{ pm} \end{aligned}$$

Der Atomdurchmesser eines Nickelatoms beträgt etwa 249 pm. Die Schichtdicke entspricht damit etwa der Länge von 103 Atomdurchmessern. Stutts [Stu84] ermittelt in einer vergleichbaren Anordnung eine Schichtdicke von etwa 110 Atomdurchmessern, was mit den eigenen Messergebnissen korrespondiert.

Lösung 9.10.13 Sauerstoffangebot der Zink-Kohle-Luft-Zelle

Der Sauerstoffanteil kann auf 100 Vol% gebracht werden, was einer Steigerung um einen Faktor 5 bedeutet. Da die Löslichkeit im Elektrolyten dem Sauerstoffpartialdruck proportional ist (Henry-Gesetz), steigt dieser ebenfalls um einen Faktor 5. Die Ficksche Diffusionsgleichung sagt aus, dass der Stoffstrom dem Konzentrationsgradienten in der Nähe der Elektrodenoberfläche proportional ist. Bei einer Steigerung der Konzentration in Kern des Elektrolyten um einen Faktor 5 nimmt auch der Gradient um diesen Faktor zu. Der elektrische Strom ist der umgesetzten Stoff proportional. Strom und Leistung steigen demnach auf um einen Faktor 5.

Entsprechendes würde sich auch im Fall der Senkung der Sauerstoffkonzentration ergeben. Diese Überlegungen sollten zur Planung eines eigenen Experimentes anregen.

Lösung 9.10.14 Zinkverbrauch

Die Stoffmenge ist der übertragenen Ladung $Q = I \cdot t$ proportional:

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF} = \frac{2 \cdot 50 \cdot 3600}{2 \cdot 96.485} = 1,87 \text{ mol} \quad (9.168)$$

Zur Berechnung der Konzentration wird diese Stoffmenge auf das Volumen des Elektrolytraums bezogen, das zu 2 L bestimmt wird.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{1,87 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,93 \text{ mol/L} \quad (9.169)$$

Die Konzentration der erzeugten Zinkverbindung ist recht hoch. Die Bildung von unlöslichem Zinkhydroxid würde die Reaktion zum Erliegen bringen. In Alkalilaugen kann sich das Zinkoxid unter Bildung von Zinkationen auflösen [Wes88, S. 661 f.].

Lösung 9.10.15 Zellkapazität

Die Stoffmenge des Graphits beträgt $n = 14 \text{ g} / 12 \text{ g/mol} = 1,16 \text{ mol}$, die des Lithiums ($z = 1$) entsprechend $1/12$ davon, also rund $0,0972 \text{ mol}$. Die Kapazität beträgt damit

$$Q = znF = 1 \cdot 0,0972 \text{ mol} \cdot 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = 9380 \text{ C} = 2,6 \text{ Ah} \quad (9.170)$$

Die Kapazität entspricht damit der Nennkapazität der im beschriebenen Experiment verwendeten Lithium-Ionen-Zelle.

Lösung 9.10.16 Cobaltbedarf

Die Differenz $x_2 - x_1 = 0,4$ bedeutet, dass $0,4 \text{ mol Li}$ je mol Co in das Mischoxid eingelagert werden können. Die real einzuspeichernde Menge ergibt sich aus

$$n(\text{Li}) = \frac{Q}{zF} = \frac{2,6 \text{ Ah} \cdot 3600 \text{ s/h}}{96.485 \text{ C/mol}} = 0,097 \text{ mol} \quad (9.171)$$

Die Stoffmenge des Cobalts bzw. des Cobalhydroxids beträgt

$$n(\text{Co}) = \frac{n(\text{Li})}{x_2 - x_1} = \frac{0,097 \text{ mol}}{0,4} = 0,245 \text{ mol} \quad (9.172)$$

Mit der Molmasse $M(\text{Co}) = 58,9 \text{ g/mol}$ folgt

$$m(\text{Co}) = M \cdot n = 58,9 \text{ g/mol} \cdot 0,245 \text{ mol} = 14,4 \text{ g} \quad (9.173)$$

Bei einem massiven Einsatz der Lithium-Ionen-Technologie z. B. in der Elektromobilität ergibt sich ein enormer Bedarf am Rohstoff Cobalt, dessen Deckung eine große Herausforderung darstellt. Es ist nicht sicher, dass der zukünftige Bedarf tatsächlich gedeckt werden kann.

Lösung 9.10.17 Eigenerwärmung

Die Verlustleistung P_V am Innenwiderstand beträgt

$$P_V = R_i \cdot I^2 = 0,222 \cdot 4^2 = 3,552 \text{ W} \quad (9.174)$$

Aus der instationären Enthalpiebilanz

$$\frac{dH}{dt} = P_V - \dot{Q}_{\text{ab}} \quad (9.175)$$

und $H = m \cdot c_p \cdot \vartheta$ und der Randbedingung, dass der Akku bei kurzzeitiger Belastung keine Wärme an die Umgebung abgeben kann/abgibt

$$m \cdot c_p \cdot \frac{d\vartheta}{dt} = P_V \quad (9.176)$$

Die Aufheizgeschwindigkeit (Temperaturtransient) beträgt damit

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{P_V}{m \cdot c_p} = \frac{3,552 \text{ W}}{42 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 1000 \text{ J/kgK}} = 0,0846 \text{ K/s} \quad (9.177)$$

Da die Aufheizrate unter den Randbedingungen konstant ist, gilt

$$\frac{\Delta\vartheta}{\Delta t} = \frac{d\vartheta}{dt} \quad (9.178)$$

Die zulässige Aufheizdauer ergibt sich daraus zu

$$\Delta t = \frac{\Delta\vartheta}{d\vartheta/dt} = \frac{60 - 20 \text{ K}}{0,0846 \text{ K/s}} = 472 \text{ s} \approx 8 \text{ min} \quad (9.179)$$

Nach etwa 8 min wird die maximal zulässige Temperatur erreicht. Unter der konstanten Randbedingungen beträgt die maximale Entladedauer von 2,6 Ah/4 A = 0,65 h = 39 min. Die maximal zulässige Temperatur kann bei einer Entladung also erreicht werden. Die Schlussfolgerung ist, dass ein Akku bei einer Hochstromentladung gekühlt werden muss.

Bei einer genaueren Betrachtung ist die tatsächliche Belastung, die Temperaturverteilung im Inneren des Akkus und die Stoffdaten detaillierter zu erfassen.

Lösung 9.10.18 Volumenstrom einer Redox-Flow-Zelle

Während der Entladung werden Fe^{2+} -Ionen zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert. Während der Reaktion wird ein einzelnes Elektron übertragen ($z = 1$). Die übertragene Ladung und die beteiligte Stoffmenge sind über das Faraday-Gesetz miteinander verknüpft (vgl. Gl. 7.46, S. 277):

$$Q = n \cdot z \cdot N_A \cdot e^- = n \cdot z \cdot F \quad (9.180)$$

Der Strom I ist die je Zeiteinheit übertragene Ladungsmenge $I := Q/\Delta t$. Es gilt

$$I = \frac{Q}{\Delta t} = \dot{n} \cdot z \cdot F \quad (9.181)$$

Der Stoffmengenstrom $\dot{n}$ ist proportional zum Volumenstrom $\dot{V}$, die Proportionalitätskonstante ist die Stoffmengenkonzentration c : $\dot{n} = c \dot{V}$

$$I = c \cdot \dot{V} \cdot z \cdot F \quad (9.182)$$

Damit beträgt der theoretisch erforderliche Volumenstrom

$$\dot{V} = \frac{I}{c \cdot z \cdot F} = \frac{0,08 \text{ C/s}}{0,1 \text{ mol/L} \cdot 1 \cdot 96.485 \text{ C/mol}} = 8,29 \cdot 10^{-6} \text{ L/s} = 0,03 \text{ L/h} \quad (9.183)$$

Dieser Volumenstrom ist ein theoretischer Volumenstrom. Bei vollständigem Reaktionsumsatz ist die Konzentration der Fe^{2+} -Ionen null, was zu einem geänderten Spannungs- und Stromverlauf führt. Praktisch muss ein deutlich höherer Volumenstrom eingesetzt werden.

Lösung 9.10.19 Maximalleistung einer Redox-Flow-Batterie

Aus den zwei gegebenen Betriebspunkten wird der lineare Zusammenhang zwischen Spannung U und Strom I hergestellt (vgl. Abb. 9.46):

$$U(I) = a_0 + a_1 \cdot I \quad (9.184)$$

mit $a_0 = U_{LL} = 0,9 \text{ V}$ und $a_1 = \Delta U / \Delta I = -0,9 \text{ V} / 0,08 \text{ A} = -11,25 \text{ V/A}$. Die Leistung P ergibt sich aus dem Produkt aus Spannung U und Strom I .

$$P = U \cdot I = (a_0 + a_1 \cdot I) \cdot I = a_0 \cdot I + a_1 \cdot I^2 \quad (9.185)$$

Das Maximum folgt aus der Extremwertbedingung

$$\frac{dP}{dI} = a_0 + 2a_1 I = 0 \quad (9.186)$$

Dies ist erfüllt für den Strom I

$$I_{\max P} = -\frac{a_0}{2a_1} = -\frac{0,9}{2 \cdot -(11,25)} = 0,04 \text{ A} \quad (9.187)$$

Im Betriebspunkt maximaler Leistung liefert die Zelle die Spannung

$$U_{\max P} = a_0 + a_1 \cdot I_{\max P} = 0,9 + (-11,25) \cdot 0,04 = 0,45 \text{ V} \quad (9.188)$$

Die Maximalleistung beträgt

$$P_{\max} = U_{\max P} \cdot I_{\max P} = 0,45 \text{ V} \cdot 0,04 \text{ A} = 0,018 \text{ W} \quad (9.189)$$

Am Punkt maximaler Leistung tritt der Strom $I_{\max P} = 0,5 \cdot I_{SC}$ auf, der dem halben Kurzschlussstrom entspricht. Die in diesem Punkt auftretende Spannung entspricht der halben Leerlaufspannung U_{LL} . Beim praktischen Betrieb einer technischen Redox-Flow-Zelle ist die Entladung und die Ladung elektronisch zu überwachen. Das Aufsuchen eines Betriebspunktes mit maximaler Leistung wird als „Maximum-Power-Point-Tracking“ bezeichnet. Diese Funktion wird durch einen der Zelle nachgeschalteten Wechselrichter (DC/AC-Wandler) bereitgestellt. Das „MPPTtracking“ wird auch bei Solar-Wechselrichtern verwendet.

Lösung 9.10.20 Umsatz einer Redox-Flow-Batterie

Strom und der umgesetzte Stoffmengenstrom sind einander proportional:

$$I = \dot{n} z F \quad (9.190)$$

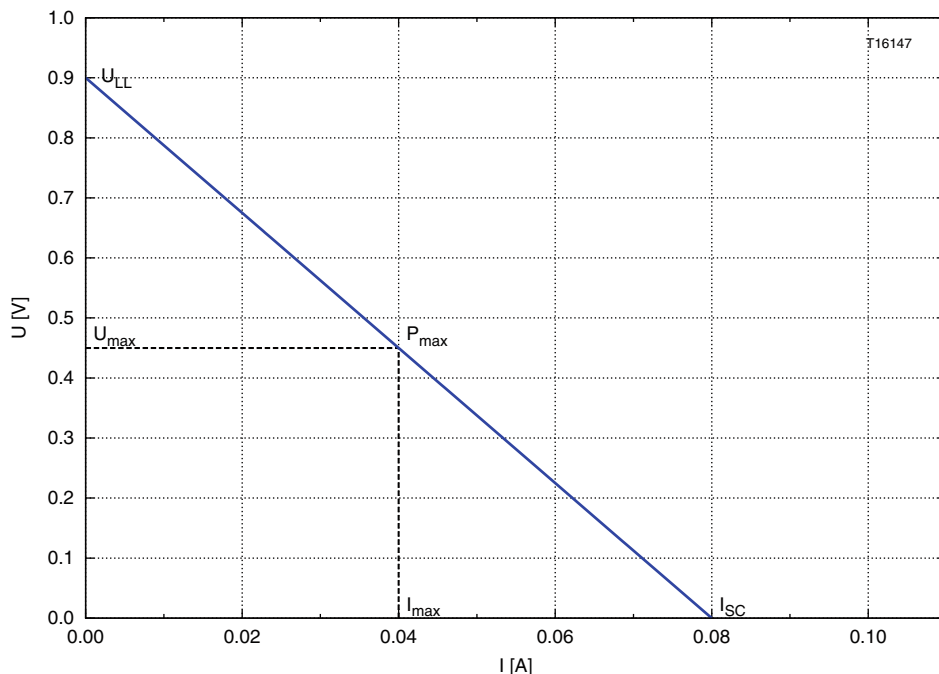


Abb. 9.46 Entladespannung einer idealisierten Test-Redox-Flow-Zelle mit eingezeichnetem Maximum-Power-Point. Reale Zellen können je nach verwendeten Elektroden, Durchflussgeschwindigkeiten und Membranmaterialien Kurvenverläufe wie dargestellt aufweisen

Der Stoffmengenstrom kann durch Volumenstrom $\dot{V}$ und der Differenz Konzentrationen ausgedrückt werden.

$$I = (c_1 - c_2) \cdot \dot{V} \cdot z \cdot F \quad (9.191)$$

darin werden die Konzentrationen in der Einheit mol/L und der Volumenstrom in der Einheit L/s eingesetzt. Die Ladungszahl z besitzt den Wert 1, da sich die Ladung eines Eisenatoms um den Wert 1 erhöht. Der Ausdruck kann direkt nach der unbekannten Konzentration aufgelöst werden:

$$c_2 = c_1 - \frac{I}{\dot{V} z F} = 0,1 - \frac{40 \cdot 10^{-3}}{0,5/3600 \cdot 1 \cdot 96.485} = 0,097 \text{ mol/L} \quad (9.192)$$

Der Umsatz ε ist das Verhältnis von reagierendem Stoffmengenstrom zu zufließendem und wird aus den Konzentrationswerten bestimmt

$$\varepsilon = \frac{c_1 - c_2}{c_1} = 1 - \frac{0,097}{1} = 0,03 \quad (9.193)$$

Die Zelle erreicht lediglich einen Umsatzgrad von 3 %. Der Elektrolyt kann daher für eine zweite Messung verwendet werden. Alternativ bestehen für eigene Experimente die Möglichkeiten, den Volumenstrom weiter zu reduzieren oder sogar ganz darauf zu verzichten. Ohne Durchfluss lassen sich selbstverständlich keine stationären Betriebspunkte realisieren.

Um der Trägheit der Zelle entgegen zu wirken, könnte die Zelle permanent durchmischt werden, z. B. durch ein Rührwerk oder eine durch eine Pumpe angetriebene Umlaufströmung (vgl. [Qua17]).

Lösung 9.10.21 Brennstoffbedarf einer Wasserstoffbrennstoffzelle

Aus $P = U \cdot I$ folgt

$$I = \frac{P}{U} = \frac{50 \cdot 10^3}{1} = 50 \text{ kA} \quad (9.194)$$

Dieser Strom ist als fiktives Ergebnis zu sehen und beschreibt eher die pro Sekunde elektrochemisch umgesetzten Ladungsträger als die reale Stromstärke in einem Leiter. Stoffmenstrom und elektrischer Strom sind einander proportional

$$\dot{n} = \frac{I}{2F} = \frac{50 \cdot 10^3}{2 \cdot 96.485} = 0,259 \text{ mol/s} \quad (9.195)$$

Die Stoffmenge im Behälter folgt aus dem idealen Gasgesetz, die Stoffmenge des verbrauchten Wasserstoffs aus der Differenz vor und nach der Entnahme:

$$n_1 - n_2 = \frac{(p_1 - p_2) V}{RT} = \frac{(100 \cdot 10^5 - 50 \cdot 10^5) 0,2}{8,3145 \cdot 293,15} = 410 \text{ mol} \quad (9.196)$$

Die Drücke werden in der Einheit Pa eingesetzt ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ J/m}^3$), die Temperatur in der Einheit Kelvin. Die Betriebsdauer τ folgt aus dem Verhältnis zwischen Entnahme und Stoffmenstrom

$$\tau = \frac{n_1 - n_2}{\dot{n}} = \frac{410 \text{ mol}}{0,259 \text{ mol/s}} = 1584 \text{ s} \quad (9.197)$$

Die Leistung der Brennstoffzelle entspricht der möglichen Leistung eines PKW. Mit 200 L Volumen ist der Tank bereits groß, dafür die Nutzungsdauer mit etwa 1/2 Stunde sehr klein. Wenn Fahrzeuge Wasserstoff H_2 als Brennstoff mitführen sollen, stellt dies eine echte technische Herausforderung dar.

Lösung 9.10.22 Verlustwärmestrom

Wasserstoff-Brennstoffzellen besitzen eine theoretische Klemmspannung von etwa $U_{\text{theor.}} = 1,23 \text{ V}$. Die Differenz zur realen Klemmspannung ist auf die Verluste durch Transportvorgänge auf atomarer Ebene zurückzuführen:

$$\begin{aligned}
 P_V &= (U_{\text{theor.}} - U_{\text{real}}) \cdot I & (9.198) \\
 &= (U_{\text{theor.}} - U_{\text{real}}) \cdot \frac{P}{U_{\text{real}}} \\
 &= \left(\frac{U_{\text{theor.}}}{U_{\text{real}}} - 1 \right) \cdot P \\
 &= \left(\frac{1,23 \text{ V}}{0,8 \text{ V}} - 1 \right) \cdot 50 \text{ kW} \\
 &= 26,9 \text{ kW}
 \end{aligned}$$

Die Abfuhr der dissipativ erzeugten Wärme stellt bei realen Brennstoffzellen eine technische Herausforderung dar, da diese Wärme in unmittelbarer Nähe zu den Elektrodenmaterialien frei wird. Wie bei anderen Energieumwandlungsprozessen auch treten in der Brennstoffzelle ebenfalls Umwandlungsverluste auf. Die Verringerung der Klemmenspannung ist ein konkretes Erkennungsmerkmal der Verluste.

Lösung 9.10.23 Druckänderung

Die Abhängigkeit der Zellspannung von Temperatur, Druck und pH -Wert folgt aus der Subtraktion der Spannung der beiden Halbzellen, die jeweils durch die Nernst-Gl. 9.120 bzw. 9.125 beschrieben werden. Durch Zusammenfassen wird erhalten:

$$E = 1,229 + 0,05916 \left(\frac{1}{4} \log p_{\text{O}_2} + \frac{1}{2} \log p_{\text{H}_2} \right) \quad (9.199)$$

Bei einem Druck von 1 bar nehmen die logarithmischen Terme den Wert null an und die Klemmspannung resultiert mit 1,229 V. Bei einem Druck von 20 bar wird erhalten:

$$\begin{aligned}
 E &= 1,229 + 0,05916 \left(\frac{1}{4} \log(20) + \frac{1}{2} \log(20) \right) & (9.200) \\
 &= 1,229 + 0,0577 = 1,287 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Die theoretische Zellspannung steigt infolge der Druckerhöhung um 0,0577 V an. Dieser Spannungsgewinn erscheint niedrig, eine Druckerhöhung kann sich aber zusätzlich positiv auf andere Eigenschaften der Brennstoffzelle auswirken, da beispielsweise die Löslichkeit der Gase im flüssigen Elektrolyten deutlich vergrößert wird. Zu beachten ist auch, dass im Experiment diese theoretische Spannung nicht erreicht wird, sondern die Leerlaufspannungen Werte unterhalb von 1 V annehmen.

Literatur

Literatur zu 9.1

- [HCP94] Lide, D. R. et al. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75. ed., 1994. CRC Press Inc.
- [Lin85] Lindner, H.; Brauer, H.; Lehmann C.; Taschenbuch der Elektrotechnik und Elektronik. 1985. Verlag Harry Deutsch. Thun, Frankfurt/Main.
- [Reg87] Regen, O.; Altmann, R.; Schneider, J.; Chemisch technische Stoffwerte – eine Datensammlung. 2. Auflage, 1987. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main.

Literatur zu 9.2

- [Ham15] Hamann, C.H.; Vielstich, W.; Elektrochemie. 4. Auflage, 2015. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Hol98] Holze, R.; Leitfaden der Elektrochemie. 1998. Springer Fachmedien, Wiesbaden.
- [Nae83] Näser, K.-H.; Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure. 16. Auflage, 1983. VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [Rie04] Riedel, E.; Anorganische Chemie. 6. Auflage, 2004. Walter de Gruyter. Berlin, New York.

Literatur zu 9.3

- [Atk96] Atkins, P.W.; Physikalische Chemie. 2. Auflage, 1996. VCH Verlagsgesellschaft.
- [Buk72] Bukatsch, F.; Glöckner, W.; (Hrsg.) Experimentelle Schulchemie. Band 4/1 Physikalische Chemie I (Bader, E.; Braun, M.; Götel, W.) 1972. Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln.
- [Hae10] Häberlin, H.; Photovoltaik. Strom aus Sonnenlicht für Verbundnetz und Inselanlagen. 2. Auflage, 2010. Electrosuisse Verlag, Fehraltorf.
- [HCP94] Lide, D. R. et al. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75. ed., 1994. CRC Press Inc.
- [Nae83] Näser, K.-H.; Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure. 16. Auflage, 1983. VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [Reg87] Regen, O.; Altmann, R.; Schneider, J.; Chemisch technische Stoffwerte – eine Datensammlung. 2. Auflage, 1987. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main.

Literatur zu 9.4

- [Bil86] Biltz, H.; Klemm, W.; Fischer, W.; Experimentelle Einführung in die Anorganische Chemie. 73. Auflage, 1986. Walter de Gruyter, Berlin.
- [Ham15] Hamann, C.H.; Vielstich, W.; Elektrochemie. 4. Auflage, 2015. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Par17] Parker, J.F.; Chervin, C.N.; Pala, I.R. et al. Rechargeable nickel-3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion. *Science* 356 (2017) 415–418.
- [Sch17] Schmid, M.; Entwicklung funktionalisierter Zinkpartikel als Anodenmaterial für wieder-aufladbare Zink-Luft-Batterien. 2017. Dissertation Universität Bayreuth.

Literatur zu 9.5

- [Con59] Conway, B.E.; Bourgault, P.L.; The Electrochemical Behavior of the Nickel-Nickel-Oxide Electrode. *Can. J. Chem.* Vol. 37 (1959) 292–307.
- [Ham15] Hamann, C.H.; Vielstich, W.; Elektrochemie. 4. Auflage, 2015. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Hae10] Häberlin, H.; Photovoltaik. Strom aus Sonnenlicht für Verbundnetz und Inselanlagen. 2. Auflage, 2010. Electrosuisse Verlag, Fehraltorf.
- [Kor72] Kortüm, G.; Lehrbuch der Elektrochemie. 5. Auflage, 1972. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Stu84] Stutts, K.J.; Preparation of Nickel-Oxide Hydroxide Electrode 1984. US Patent 4,462,875

Literatur zu 9.6

- [Ham15] Hamann, C.H.; Vielstich, W.; Elektrochemie. 4. Auflage, 2015. Wiley-VCH.
- [Jan94] Jansen, W. (Hrsg.) et al. Handbuch der Experimentellen Chemie. Sekundarbereich II, Band 6. Elektrochemie. 1994. Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln.
- [Rie88] Riedel, E.; Anorganische Chemie. 1988. Walter de Gruyter. Berlin, New York.
- [Wes88] Westermann, K.; Näser, K.-H.; Brandes, G.; Anorganische Chemie. 14. Auflage, 1988. VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

Literatur zu 9.7

- [Cho14] Cho, J.; Losego, M.; Zhang, H.G. et al. Electrochemically tunable thermal conductivity of lithium cobalt oxide. Nature Communications 5 (2014) 4035 DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms5035>.
- [Flo04] Flottmann, D.; Forst, D.; Roßwang, H.; Chemie für Ingenieure. Grundlagen und Praxisbeispiele. 2. Auflage, 2004. Springer Verlag.
- [Ham15] Hamann, C.H.; Vielstich, W.; Elektrochemie. 4. Auflage, 2015. Wiley-VCH.
- [Kur15] Kurzweil, P.; Dietlmeier, O.K.; Elektrochemische Speicher. 2015. Springer Vieweg.
- [Wal94] Walcher, W.; Praktikum der Physik. 7. Auflage 1994. B.G. Teubner, Stuttgart.

Literatur zu 9.8

- [Gie81] Gierke, T.D.; Munn, G.E.; Wilson, F.C.; The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small-Angle X-Ray Studies. J. of Polymer Science: Polym. Phys. Ed. Vol. 19 (1981) S. 1687–1704
- [Noa15] Noack, J.; Roznyatovskaya, N.; Herr, T.; Fischer, P.; Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie. Die Chemie der Redox-Flow-Batterien. Angew. Chemie, Vol 127, (2015) S. 9912–9947.
- [Pla18] le Plat, D.; Henkel, R.; Hickmann, T.; Tuckermann, R.; Eisen-Chrom-Redox-Flow-Batterie für Schülerversuche. Chemkon 25 (2018) Nr. 7, 269–277.
- [Pri12] Prifti, H.; Parasuraman, A.; Winardi, S. et al. Membranes for Redox Flow Battery Applications. Membranes. Vol. 2 (2012) S. 275–306.
- [Qua17] Quarthal, D.; Novotny, J.; Oetken, M.; Anorganische Redox-Flow-Batterien für den Hochschul- und Schulunterricht. – Leistungsfähige Batterien zeigen ein (didaktisch) beeindruckendes Farbenspiel. Nachrichten aus der Chemie 65 (2017) 672–675.
- [Shi00] Shiokawa, Y.; Yamana, H.; Morijama, H.; An Application of Actinide Elements for a Redox Flow Battery. J. of Nuclear Science and Technology. Vol 37, No. 3, 2000, S. 253–256.
- [Tue15] Tübke, J.; Fischer, P.; Noack, J.; Redox-Flow-Batterien als stationäre Energiespeicher - Stand und Perspektiven. Fraunhofer Institut für chemische Technologie, Pfaffzettel.
- [Web11] Weber, A. Z.; Mench, M. M.; Meyers, J. P. et al. Redox Flow Batteries: a review. J. of Applied Electrochemistry, Vol. 41 (2011) S. 1137.
- [Zho16] Zhou, X.L.; Zhao, T.S.; An, L. et al. Performance of a vanadium redox flow battery with a VANADION membrane. Applied Energy. 180 (2016) 353–359.

Literatur zu 9.9

- [Bin16] Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; et al. Allgemeine und Anorganische Chemie. 3. Auflage, 2016. Springer Spektrum.

- [Ham15] Hamann, C.H.; Vielstich, W.; Elektrochemie. 4. Auflage, 2015. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Kor72] Kortüm, G.; Lehrbuch der Elektrochemie. 5. Auflage, 1972. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Kur03] Kurzweil, P.; Brennstoffzellentechnik. 2003. Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden.
- [Kur13] Kurzweil, P.; Brennstoffzellentechnik. 2. Auflage, 2013. Springer Fachmedien Verlag, Wiesbaden.
- [Led95] Ledjeff, K. (Hrsg.) Brennstoffzellen – Entwicklung, Technologie, Anwendungen. 1995. C. F. Müller Verlag, Heidelberg.
- [Sch78] Schröder, B.; Rudolph, J.; Experimente aus der Chemie. 1978. Verlag Chemie, Weinheim.

Inhaltsverzeichnis

10.1	Berechnung des Shunts	497
10.2	Lineare Interpolation	499
10.3	Anwendung der Nernst-Gleichung	501
10.4	Lösen einiger Differentialgleichungen	503
10.5	Semi-Infinites Fluid	507
10.5.1	Zweites Ficksches Gesetz	507
10.5.2	Diffusionsproblem	509
10.6	Berechnung der Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser	512
10.7	Logarithmen	513
10.8	Linearisierungen	514
Literatur		515

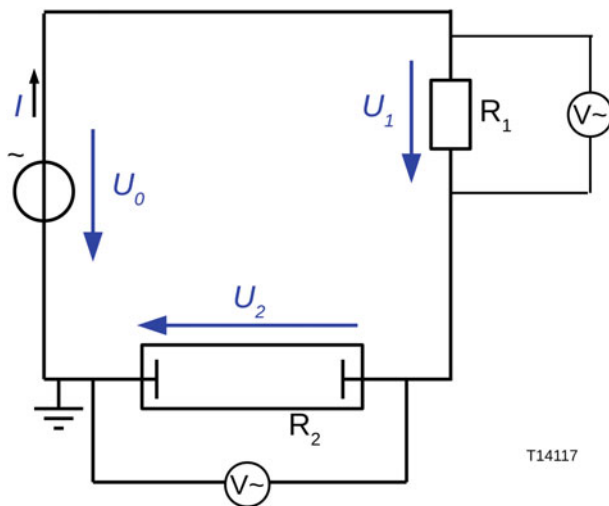
10.1 Berechnung des Shunts

Aufgabe: Der in Abb. 10.1 dargestellte Schaltkreis enthält eine stabilisierte Wechselspannungsquelle $U_0 = 10\text{ V}$, eine Leitfähigkeitsmesszelle und einen Shunt zur Messung des Stroms I . Bei der Benutzung der Zelle ist der Widerstandswert des Shunts R_1 festzulegen. Um unerwünschte Elektrodenreaktionen zu vermeiden, darf die Zellspannung von 2 V nicht überschritten werden.

Lösung: Die Messzelle besitze einen (geschätzten bzw. gemessenen) Wert von Fall A: $R_2 = 20\ \Omega$. Es wird erwartet, dass während der Titration der Widerstand der Messzelle zwischenzeitlich auf den Wert $80\ \Omega$ (Fall B) ansteigt. Shunt und Messzelle stellen einen Spannungsteiler dar. Es gilt

$$U_2 = \frac{R_2}{R_1 + R_2} U_0 \quad (10.1)$$

Abb. 10.1 Schaltkreis zur Messung der Leitfähigkeit



Aus

$$\frac{U_2}{U_0} = \frac{R_2}{R_1 + R_2} \quad (10.2)$$

kann durch Auflösen erhalten werden:

$$R_1 = R_2 \left(\frac{U_0}{U_2} - 1 \right) \quad (10.3)$$

Wenn in diese Gleichung der maximale Zellwiderstand R_2 eingesetzt wird, führt dies zu

$$R_1 = 80 \left(\frac{10}{2} - 1 \right) = 320 \, \Omega \quad (10.4)$$

Der Widerstandswert des Shunts wird auf $320 \, \Omega$ gesetzt. Der Spannungsabfall an der Messzelle beträgt damit maximal

$$U_{2,\max} = \frac{80}{80 + 320} \cdot 10 = 2 \, \text{V} \quad (10.5)$$

und minimal

$$U_{2,\min} = \frac{20}{20 + 320} \cdot 10 = 0,588 \, \text{V} \quad (10.6)$$

Am Shunt wird entsprechend eine Spannung im Bereich zwischen $9,41 \, \text{V}$ maximal und $8 \, \text{V}$ minimal gemessen. Der maximale Strom tritt bei gewähltem Shuntwiderstand bei maximalem Shunt-Spannungsgabfall auf und beträgt $I_{\max} = U/R = 9,41/320 = 0,03 \, \text{A}$. Der Shunt wird dabei maximal mit $P = U \cdot I = 9,41 \, \text{V} \cdot 0,03 \, \text{A} = 0,27 \, \text{W}$ belastet.

Tab. 10.1 Leitfähigkeit κ [S/m] von KCl-Lösungen

Temperatur [°C]	Beladung		
	g/kg	g/kg	g/kg
	76,5829	7,47458	0,745819
0,0	6,514	0,7134	0,07733
18,0	9,781	1,1163	0,12201
25,0	11,131	1,2852	0,14083

Daten: [HCP94, S. 5–86]

10.2 Lineare Interpolation

Stoffdaten werden in der Literatur häufig in Form von Tabellen mitgeteilt. Ein Beispiel ist die elektrische Leitfähigkeit einer KCl-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration, wie sie in Tab. 10.1 wiedergegeben ist.

Wird z. B. bei einer Temperatur von 14 °C der Wert der Leitfähigkeit einer Lösung benötigt, die 7,47458 g KCl je kg Wasser enthält, so ist der Wert nicht direkt ablesbar, sondern kann mittels linearer Interpolation berechnet werden. Hierzu wird ein Ansatz verfolgt, der davon ausgeht, dass die Temperatur +14 °C im Intervall zwischen 0 °C und 18 °C liegt. Für das Verhalten der Leitfähigkeit in diesem Intervall wird ein linearer Zusammenhang $y = mx + b$ angenommen, wobei die Variable x in dem Ansatz mit der Temperatur und die Variable y mit der Leitfähigkeit identifiziert wird.

Eine schnelle Möglichkeit, den Wert zu finden, wird im Folgenden dargestellt¹. Es wird eine Hilfsgröße ε gebildet:

$$\varepsilon = \frac{x - x_L}{x_R - x_L} = \frac{a}{b} \quad (10.7)$$

Diese Zahl gibt den Anteil des Intervalls an, den die Strecke a umfasst im Verhältnis zur Strecke b . x_L kennzeichnet die linke Intervallgrenze, x_R die rechte. Dieses Verhältnis findet sich auf der Ordinate wieder in dem Verhältnis

$$\varepsilon = \frac{y - y_L}{y_R - y_L} \quad (10.8)$$

Der gesuchte Wert beträgt damit

$$y = y_L + \varepsilon \cdot (y_R - y_L) \quad (10.9)$$

Für das Beispiel $\vartheta = x = 14$ °C wird erhalten (Abb. 10.2):

¹Um die Prozedur „lineare Interpolation“ übertragbarer darzustellen, werden die Variablen x und y statt ϑ und κ verwendet.

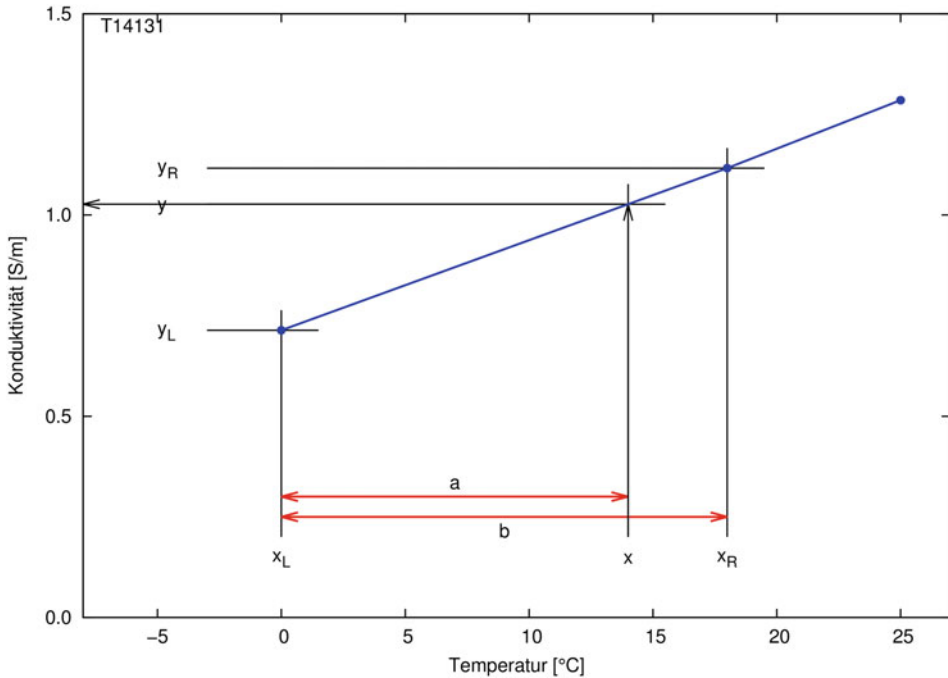


Abb. 10.2 Lineare Interpolation von Tabellenwerten

$$\varepsilon = \frac{14 - 0}{18 - 0} = 0,7777 \quad (10.10)$$

Die Leitfähigkeit ergibt sich damit zu

$$\begin{aligned} y = \kappa &= 0,7134 \text{ S/m} + 0,7777 \cdot (1,1163 \text{ S/m} - 0,7134 \text{ S/m}) \\ &= 1,0267 \text{ S/m} \end{aligned} \quad (10.11)$$

Die Anwendung der linearen Interpolation ist nicht unproblematisch. Wenn beispielsweise die Leitfähigkeit einer Lösung mit einer KCl-Beladung von 25 g/kg gesucht würde, wäre die lineare Interpolation in der anderen Koordinatenrichtung problematisch. Hier fällt auf, dass eine Verzehnfachung der Beladung in etwa zu einer Verzehnfachung der Leitfähigkeit führt. In diesem Fall führt ein Potenzansatz vermutlich zu besseren Ergebnissen.

Bei Anwendung eines Potenzansatzes werden die Zahlenwerte logarithmiert, anschließend linear interpoliert und schließlich wieder delogarithmiert. Das Verfahren bleibt dabei prinzipiell das gleiche, auch wenn einige zusätzliche ungewohnte Rechenschritte dabei „abschreckend“ wirken. Versuchen Sie, den Wert der Leitfähigkeit bei 18 °C und einer Beladung von 7,47 g/kg aus den Daten des Intervalls 76,58 g/kg ... 0,7458 g/kg zu berechnen!

10.3 Anwendung der Nernst-Gleichung

Zur Beschreibung des Potentials einer Zelle wird die Nernst-Gleichung in der nachstehenden Schreibweise² verwendet (siehe [Atk96, S. 313]). Es gilt:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (10.12)$$

Die Größe E° ist das Standardpotential, das in der Regel gegen eine Standardwasserstoffelektrode gemessen wird und in der elektrochemischen Spannungsreihe tabelliert ist. Die enthaltene Größe Q ist der sog. Reaktionsquotient.

$$Q := \prod_j a_j^{\nu_j} \quad (10.13)$$

worin ν_j die Stöchiometrikoeffizienten einer chemischen Gleichung darstellen. Die Stöchiometrikoeffizienten der Produkte sind positiv, die der Edukte negativ. Die in dem Produkt zu multiplizierenden Größen a sind die sog. Aktivitäten der Reaktionspartner. Im Fall verdünnter Elektrolyte läßt sich die Aktivität mit der molaren Konzentration in der Einheit mol/L gleichsetzen. Die Aktivität reiner Metalle und von Feststoffen besitzt den konstanten Wert 1. Für eine fiktive chemische Reaktion (siehe [Atk96, S. 261])



lautet der Reaktionsquotient

$$Q = a_C \cdot a_D^2 \cdot a_A^{-2} \cdot a_B^{-3} = \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3} \quad (10.15)$$

Die Gleichung von Atkins kann sowohl auf Halbzellenreaktionen wie auch Gesamtreaktionen mit gleichem Ergebnis angewendet werden. Dies soll am Beispiel des Daniell-Elements demonstriert werden.

Die Kathodenreaktion des Daniell-Elements lautet



und die Anodenreaktion



²Zu beachten ist das negative Vorzeichen zwischen den Termen.

Das Potential der Kathode lautet in der Atkins'schen Schreibweise

$$E_K = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{z_K F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (10.18)$$

Da die Aktivitäten reiner Metalle und Feststoffe identisch 1 sind, gilt:

$$E_K = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{z_K F} \cdot \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (10.19)$$

Entsprechend gilt für das Anodenpotential

$$E_A = E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{z_A F} \cdot \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (10.20)$$

Die Zellspannung ergibt sich aus der Differenz des Kathoden- und des Anodenpotentials

$$E = E_K - E_A \quad (10.21)$$

$$= \left(E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{z_K F} \cdot \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) - \left(E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{z_A F} \cdot \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) \quad (10.22)$$

$$= \left(E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{z_K F} \cdot \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left(E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{z_A F} \cdot \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right) \quad (10.23)$$

Mit $z_K = +2$ und $z_A = -2$ folgt³

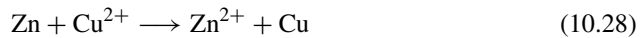
$$E = \left(E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left(E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right) \quad (10.24)$$

$$= \left(E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left(E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) \quad (10.25)$$

$$= E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (10.26)$$

$$= E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (10.27)$$

Ersatzweise kann die Atkins'sche Schreibweise auch auf die Gesamtreaktion angewendet werden:



$$E = E_K - E_A - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (10.29)$$

³Bei den Umformungen wurde von den Rechenregeln für Logarithmen $-\ln(x) = \ln \frac{1}{x}$ und $\ln(a) - \ln(b) = \ln \frac{a}{b}$ Gebrauch gemacht.

mit

$$Q = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (10.30)$$

woraus direkt folgt

$$E = E_K - E_A - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (10.31)$$

$$= E_K - E_A + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (10.32)$$

Mit $z = 2$ und den Standardpotentialen der Halbzellen folgt

$$E = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^\circ - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (10.33)$$

Trotz unterschiedlicher Schreibweisen gelangen verschiedene Ansätze zu übereinstimmenden Ergebnissen.

10.4 Lösen einiger Differentialgleichungen

Lambert-Beersches Gesetz Die Schwächung der Intensität eines Lichtstrahls längs seines Weges sei proportional zur Konzentration c einer absorbierenden Komponente, aber auch proportional zur Intensität I des Lichtstrahls selbst. Dies führt zu dem physikalischen Ansatz

$$\frac{dI}{dx} = -kcI \quad (10.34)$$

Das negative Vorzeichen resultiert aus der Beobachtung, dass die Intensität längs des Weges abnimmt. Die enthaltene Konstante k ist eine physikalisch motivierte problemspezifische Konstante, die als natürlicher Extinktionskoeffizient bezeichnet wird. Das Auffinden der Lösung gelingt durch die Wahl einer mathematischen Ansatzfunktion

$$I(x) = B \cdot \exp(\lambda x) \quad (10.35)$$

Differenzieren liefert

$$\frac{dI}{dx} = B \cdot \lambda \cdot \exp(\lambda x) \quad (10.36)$$

Einsetzen der Ansatzfunktion und ihrer Ableitung in den physikalischen Ansatz liefert:

$$B \cdot \lambda \cdot \exp(\lambda x) = -k \cdot c \cdot B \cdot \exp(\lambda x) \quad (10.37)$$

Der Koeffizientenvergleich offenbart

$$\lambda = -k \cdot c \quad (10.38)$$

Damit ist eine allgemeine Lösung der Differentialgleichung gefunden:

$$I(x) = B \cdot \exp(-kcx) \quad (10.39)$$

Die enthaltene Integrationskonstante B wird durch eine Anfangsbedingung $x = 0 : I(x = 0) = I_0$ bestimmt.

$$I_0 = B \quad (10.40)$$

Die spezielle Lösung der Lichtschwächung lautet damit

$$I(x) = I_0 \exp(-kcx) \quad (10.41)$$

Der enthaltene natürliche Extinktionskoeffizient k ist ein Merkmal der das Licht absorbierenden Substanz und kann durch kalibrierende Messungen experimentell ermittelt werden.

Reaktionsgeschwindigkeit Die Gleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2 \quad (10.42)$$

stellt eine gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung dar. Die Gleichung verknüpft die zeitabhängige Variable c mit ihrer zeitlichen Ableitung. Sie beschreibt den zeitlichen Konzentrationsverlauf einer irreversiblen chemischen Reaktion im Sonderfall äquimolarer Reaktanden. Die Lösung der Differentialgleichung ist eine Funktion $c(t)$. Die Gleichung besitzt unendlich viele Lösungen, die gesuchte Lösung wird daher unter Berücksichtigung einer problemspezifischen Randbedingung gefunden.

Von zahlreichen möglichen Lösungsstrategien wird das Verfahren der sog. „Separation der Variablen“ gezeigt. Der Differentialquotient stellt das Verhältnis dar zwischen einer infinitesimalen Konzentrationsänderung in einer infinitesimalen Zeitspanne. Trennung der Variablen liefert

$$\frac{1}{c^2} dc = -k dt \quad (10.43)$$

Beide Seiten der Gl. können unbestimmt integriert werden.

$$-\frac{1}{c} = -k \cdot t + B \quad (10.44)$$

B stellt darin die Integrationskonstante dar. Diese wird durch Einfügen der Randbedingung $c(t = 0) = c_0$ gelöst.

$$-\frac{1}{c_0} = +B \quad (10.45)$$

Einsetzen liefert

$$\frac{1}{c} = k \cdot t + \frac{1}{c_0} \quad (10.46)$$

Durch Umstellen wird erhalten

$$\frac{c_0}{c} = 1 + k \cdot c_0 \cdot t \quad (10.47)$$

oder auch

$$c(t) = c_0 \cdot \frac{1}{1 + k \cdot c_0 \cdot t} \quad (10.48)$$

Dies ist eine spezielle Lösung der Differentialgleichung, die der angegebenen Anfangsbedingung genügt. Durch Auswertung experimenteller Daten kann die enthaltene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ermittelt werden.

Konzentrationsänderung In einen Rührbehälter (Volumen V) fließt ein Volumenstrom zu und ein ebenso großer Volumenstrom ab. Die Konzentration im Zulauf sei $c_{A,\text{zu}}$, die im Ablauf $c_{A,\text{ab}}$. Beide Volumenströme mögen gleich sein, weshalb das im Behälter gespeicherte Volumen konstant bleibt. Zum Zeitpunkt $t = 0 = t_0$ möge sich die Zulaufkonzentration ändern. Die Konzentration der Lösung im Inneren des Behälters und im Ablauf sind stets identisch und wird mit c_A bezeichnet.

Die Stoffmengenbilanz kann formuliert werden. Daraus ergibt sich ein Konzentrations-Zeit-Verlauf. Es gilt

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}_{A,\text{zu}} - \dot{n}_{A,\text{ab}} \quad (10.49)$$

Wegen $n = c_A \cdot V$ und $\dot{n} = c_A \cdot \dot{V}$ lässt sich diese instationäre Bilanz der Stoffmenge durch Konzentrationen ausdrücken:

$$V \frac{dc_A}{dt} = (c_{A,\text{zu}} - c_A) \dot{V} \quad (10.50)$$

Hierbei handelt es sich um eine Differentialgleichung erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten. Die Gleichung verknüpft die unbekannte Konzentration c_A , die eine Funktion der Zeit darstellt, mit ihrer zeitlichen Ableitung. Sie ist eine inhomogene Gleichung.

Hierfür existieren zahlreiche Lösungsverfahren. Eines der geeigneten Lösungsverfahren ergibt sich, wenn diese inhomogene Gleichung durch Variablentransformation in eine homogene Gleichung umgewandelt wird. Mit dem Substitutionsansatz

$$y := c_{A,\text{zu}} - c_A \quad (10.51)$$

folgt

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} \quad (10.52)$$

Einsetzen liefert

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{\dot{V}}{V} y \quad (10.53)$$

Der Quotient $\dot{V}/V$ kann physikalisch anschaulich interpretiert werden. Er stellt den Kehrwert der Verweilzeit des Behälters dar.

Gl. 10.53 ist aber noch nicht die Lösung des Problems, sondern eine weitere Differentialgleichung. Für diese bietet sich das Lösungsverfahren „Trennung der Variablen“ mit anschließender bestimmter Integration“ an. Nach Umstellen zu

$$\frac{1}{y} dy = -\frac{\dot{V}}{V} dt \quad (10.54)$$

kann direkt zwischen zwei Zuständen 0 und 1 integriert werden.

$$\int_0^1 \frac{1}{y} dy = -\frac{\dot{V}}{V} \int_0^1 dt \quad (10.55)$$

liefert nach Ausführung der Integration

$$\ln \frac{y_1}{y_0} = -\frac{\dot{V}}{V} (t_1 - t_0) \quad (10.56)$$

Der Zustand 0 kann als Anfangszustand mit $t_0 = 0$ identifiziert werden, der Zustand 1 als freier Zustand, der von der Zeit abhängt:

$$\ln \frac{y}{y_0} = -\frac{\dot{V}}{V} t \quad (10.57)$$

oder auch

$$y = y_0 \exp\left(-\frac{\dot{V}}{V} t\right) \quad (10.58)$$

Durch Rücktransformation der Variablen wird erhalten

$$\begin{aligned} c_A(t) = c_{A,zu} \left(1 - \exp\left(-\frac{\dot{V}}{V} t\right)\right) \\ + c_{A,0} \cdot \exp\left(-\frac{\dot{V}}{V} t\right) \end{aligned} \quad (10.59)$$

Der erste Term zeigt an, dass der Konzentrations-Zeit-Verlauf sich asymptotisch dem Wert $c_{A,zu}$ nähert. Der Einfluss der Anfangskonzentration auf die Konzentration im Ablauf klingt im gleichen Maße ab, was Aussage des zweiten Terms ist.

Sonderfälle ergeben sich, wenn eine der Konzentrationen $c_{A,0}$ oder $c_{A,zu}$ den Wert null annimmt. Für den Fall, dass die Zulaufkonzentration den Wert null besitzt, klingt die Konzentration im Ablauf gemäß

$$c_A(t) = c_{A,0} \exp\left(-\frac{\dot{V}}{V} t\right) \quad (10.60)$$

ab (vgl. [Ing94, S. 66 ff.] sowie Abb. 10.3). Hiermit kann diskutiert werden, dass nach Ablauf der Verweilzeit $t = \tau$ das Argument des Exponenten den Wert -1 annimmt. Es wird

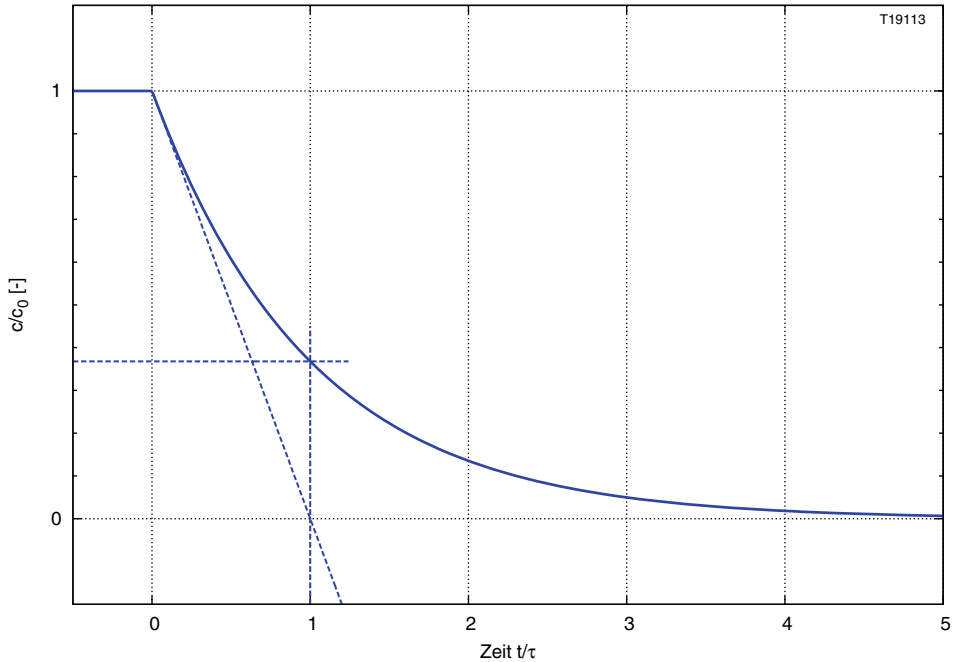


Abb. 10.3 Konzentrations-Zeitverlauf in dimensionsloser Form. Die Anfangstangente schneidet die Abszisse zum Zeitpunkt $t = \tau$. Die Sprungantwort hat zu diesem Zeitpunkt den Wert 0,3678 angenommen

erhalten

$$\frac{c_A}{c_{A,0}} = \exp(-1) = 0,3678 \quad (10.61)$$

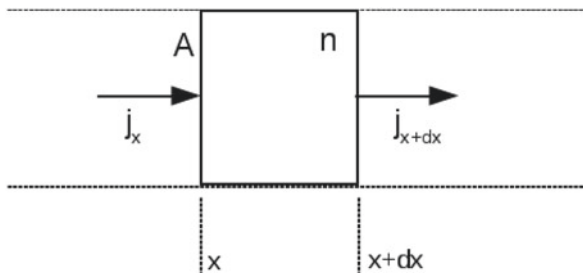
Die Konzentration zu diesem Zeitpunkt beträgt also 36,78 % der Anfangskonzentration. Dies kann verwendet werden, aus einem experimentellen Ergebnis sehr einfach die Verweilzeit abzuschätzen.

10.5 Semi-Infinites Fluid

10.5.1 Zweites Ficksches Gesetz

Ausgehend vom ersten Fickschen Gesetz der Diffusion wird das instationäre Konzentrationsprofil in einem Fluid berechnet. Dieses Fluid sei von einer ebenen Wand begrenzt. Betrachtet wird eine chemische Komponente, deren Konzentration an der Wand einen anderen Wert annimmt als im Kern des Fluids. Bedingt durch den Konzentrationsunterschied findet ein Konzentrationsausgleich statt.

Abb. 10.4 Volumenelement mit ein- und austretendem Stoffmengenstrom



Instationäre Diffusionsvorgänge werden durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben. Dieses kann als Verallgemeinerung des ersten Fickschen Gesetzes aufgefasst werden. Zur Herleitung kann ein infinitesimales Volumen der Fläche A und der Dicke dx herangezogen werden (Abb. 10.4). Für dieses Volumen lautet die instationäre Stoffmengenbilanz

$$-(A \cdot dx) \frac{\partial c}{\partial t} = (j(x + dx) - j(x)) \cdot A \quad (10.62)$$

Darin bedeutet c [mol/L] die Konzentration und j den Stoffmengenstrom. Die Stoffmenge $n = A \cdot dx \cdot c$ im Inneren des Volumens ändert sich zeitlich, wenn Zu- und Abfluss aus dem Volumen sich unterscheiden. Auf die Stoffstromdichte j kann die Taylorentwicklung angewendet werden:

$$j(x + dx) = j(x) + \frac{\partial j}{\partial x} dx \quad (10.63)$$

Umstellen und Einsetzen verknüpft zeitliche Konzentrationsänderung mit dem Gradienten, d. h. der Ortsableitung der Stoffstromdichte:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (10.64)$$

Die Stoffstromdichte infolge der Diffusion steht gemäß des ersten Fickschen Gesetzes im Zusammenhang

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10.65)$$

worin D die Diffusivität bedeutet. Einsetzen liefert

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (10.66)$$

oder auch

$$\frac{\partial c}{\partial t} = +D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (10.67)$$

Die zeitliche Ableitung der Konzentration der Komponente ist der zweiten räumlichen Ableitung der Konzentration proportional. Die Proportionalitätskonstante D ist die Diffusivität. Dies stellt das sog. zweite Ficksche Gesetz dar.

10.5.2 Diffusionsproblem

Diese Differentialgleichung besitzt als Lösung eine Beschreibung des örtlichen und zeitlichen Konzentrationsfelds. Die Lösung gibt an, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt eine bestimmte räumliche Konzentrationsverteilung vorliegt. Das Auffinden einer solchen Lösung ist eine eher schwierige Aufgabe, die nur unter bestimmten Randbedingungen zu einer geschlossenen Lösung führt. Auch stehen hierfür sehr unterschiedliche Ansätze zur Verfügung, die sehr unterschiedliche mathematische Grundlagen erfordern. Die hier angegebene Lösungsmethode wird beispielsweise von Grigull [Gri79, S. 62] oder Incropera [Inc02, S. 268] zur Lösung von Wärmeleitungsvorgängen eingesetzt. Wegen der mathematischen Übereinstimmung der Fourier'schen Wärmeleitungsgleichung und der Fickschen Diffusionsgleichung ist die vollständige Übertragbarkeit des Lösungswegs gegeben.

Zunächst wird eine Transformation der Variablen durchgeführt, die als Ähnlichkeitstransformation bezeichnet wird. Durch Schaffung einer neuen Variablen η werden die Variablen t und x eliminiert und dadurch das zweite Ficksche Gesetz in eine neue Differentialgleichung überführt, die dann aber den Vorteil besitzt, nur noch eine Differentialgleichung in einer Variablen zu sein. Die Ähnlichkeitsvariable wird definiert als

$$\eta := \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (10.68)$$

Ferner wird eine dimensionslose Konzentration definiert. Das Fluid möge an der Wand über die Konzentration c_W , im Kern des Fluids über die Konzentration c_∞ verfügen. Damit wird die dimensionlose Konzentration definiert zu:

$$\Theta := \frac{c(x, t) - c_W}{c_\infty - c_W} \quad (10.69)$$

Die zeitliche Ableitung der dimensionslosen Konzentration lautet

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{1}{c_\infty - c_W} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (10.70)$$

Die erste und zweite räumliche Ableitung lassen sich schreiben als

$$\frac{\partial \Theta}{\partial x} = \frac{1}{c_\infty - c_W} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10.71)$$

sowie

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} = \frac{1}{c_\infty - c_W} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (10.72)$$

Mit diesen Definitionen geht die Schreibweise des zweiten Fickschen Gesetzes über in

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} \quad (10.73)$$

Die Form der Gleichung hat sich durch die vorgenommene Transformation der Variablen nicht geändert. Die linke Seite der Gln. wird unter Verwendung der Kettenregel der Differentiation erweitert:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial t} = \Theta' \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (10.74)$$

Wegen $\partial \eta / \partial t = -\frac{\eta}{2t}$ nimmt die linke Seite die Form

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = -\Theta' \frac{\eta}{2t} \quad (10.75)$$

an. Die rechte Seite wird mit der gleichen Strategie umgeformt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\Theta' \cdot \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \right) \\ &= \frac{\partial \Theta'}{\partial x} \cdot \frac{1}{2\sqrt{Dt}} + \Theta' \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{2\sqrt{Dt}} \right) \end{aligned} \quad (10.76)$$

Der letzte Summand hängt nicht von x ab und entfällt daher. Die Ableitung $\partial \Theta' / \partial x$ wird ebenfalls unter Anwendung der Kettenregel erweitert zu

$$\frac{\partial \Theta'}{\partial x} = \frac{\partial \Theta'}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x} = \Theta'' \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \quad (10.77)$$

Die rechte Seite von Gl. 10.73 nimmt damit die Form an

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} = \Theta'' \frac{1}{4Dt} \quad (10.78)$$

Die transformierte Form des zweiten Fickschen Gesetzes lautet damit

$$-\frac{\eta}{2t} \Theta' = D \frac{1}{4Dt} \Theta'' \quad (10.79)$$

oder umgeformt

$$\Theta'' = -2\eta \Theta' \quad (10.80)$$

Dabei handelt es sich um eine gewöhnliche homogene lineare Differentialgleichung. In diesem Fall erfolgt die Lösung der Dgl. durch Separation der Variablen und anschließender Integration:

$$\frac{1}{\Theta'} d\Theta' = -2\eta d\eta \quad (10.81)$$

Hieraus wird durch unbestimmte Integration

$$\ln \Theta' = -\eta^2 + C_1 \quad (10.82)$$

erhalten. Durch Delogarithmieren folgt

$$\Theta' = C_1 \exp(-\eta^2) \quad (10.83)$$

Erhalten wird eine neue Differentialgleichung, die erneut durch Separation der Variablen und Integration gelöst wird:

$$d\Theta = C_1 \exp(-\eta^2) d\eta \quad (10.84)$$

$$\Theta(\eta) = C_1 \int_0^\eta \exp(-u^2) du + C_2 \quad (10.85)$$

Das Integral der rechten Seite lässt sich leider nicht durch einen geschlossenen Ausdruck formulieren. Das Integral entspricht aber bis auf die noch unbestimmten Konstanten dem sog. Gauß-Fehlerintegral, das mit dem Formelzeichen „erf“ abgekürzt wird:

Die Lösung lautet damit

$$\Theta(\eta) = C_3 \operatorname{erf}(\eta) + C_2 \quad (10.86)$$

Die noch freien Konstanten werden aus Randbedingungen gelöst.

$$\begin{aligned} RB1 : \eta = 0 \quad \Theta = 0 \quad \text{für } x = 0, c(x) = c_W \\ RB2 : \eta = \infty \quad \Theta = 1 \quad \text{für } x \rightarrow \infty, c(x = \infty) = c_\infty \end{aligned} \quad (10.87)$$

Durch einfaches Einsetzen ergibt sich $C_3 = 1$ und $C_2 = 0$. Damit lautet die Lösung des Problems

$$\Theta(\eta) = \operatorname{erf}(\eta) \quad (10.88)$$

Durch Rückübersetzung der dimensionslosen Variablen wird erhalten

$$\frac{c(x, t) - c_W}{c_\infty - c_W} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (10.89)$$

Diese beiden Gleichungen stellen die Lösung des instationären Diffusionsproblems in einem semiinfiniten Körper dar. Die obere Form entspricht einer dimensionslosen Darstellung, die untere Form lässt sich nach der gesuchten Funktion $c(x, t)$ auflösen. Dass die Fehlerfunktion keine elementare Funktion ist, sollte nicht als störend empfunden werden. Sie ist durch Reihenentwicklung oder numerische Verfahren berechenbar, liegt in tabellierter Form vor und ist Bestandteil des mathematischen Repertoires zahlreicher Programme. Die Anwendung bereitet damit heute keine grundsätzlichen Schwierigkeiten.

10.6 Berechnung der Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser

Die Löslichkeit von Sauerstoff O_2 in Wasser hängt vom Luftdruck und der Temperatur ab. Der Sättigungs-Dampfdruck p_S von Wasser kann mit guter Genauigkeit unter Verwendung der Antoine-Gleichung⁴ berechnet werden:

$$p_S(\vartheta) = p_{\text{ref}} \cdot \exp \left\{ A - \frac{B}{C + T_{\text{ref}} + \vartheta} \right\} \quad (10.90)$$

mit $p_{\text{ref}} = 220,64$ bar; $A = 6,58879$; $B = 3997,70$ K; $C = 39,1625$ K; $T_{\text{ref}} = 273,15$ K.

Im Gleichgewichtszustand entspricht der Partialdruck der Komponente „trockene Luft“ der Differenz aus Gesamtdruck und Partialdruck des Wasserdampfes

$$p_L = p_{\text{ges}} - p_S(\vartheta) \quad (10.91)$$

Der Partialdruck der Komponente Sauerstoff folgt aus dem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs in der (trockenen) Luft, der global einen konstanten Wert $\psi_{O_2} = 0,20947$ einnimmt (vgl. [Bae12, S. 271]).

$$p_{O_2} = \psi_{O_2} \cdot p_L \quad (10.92)$$

Darin bedeutet p_{O_2} den Partialdruck des Sauerstoffs und p_L der Partialdruck der Komponente „trockene Luft“. Der Partialdruck des Sauerstoffs in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze und der Stoffmengenanteil des Sauerstoff in der flüssigen Phase $x_{O_2, \text{liq}}$ sind miteinander verknüpft:

$$p_{O_2} = K_H(\vartheta) \cdot x_{O_2, \text{liq}} \quad (10.93)$$

Die enthaltene Proportionalitätskonstante K_H ist eine temperaturabhängige Größe und wird als Henry-Konstante bezeichnet. Zu deren Bemessung wird von Gevantman (vgl. [HCP15, S. 5–146]) ein empirischer Ansatz mitgeteilt. Für ein System mit einem Sauerstoff-Partialdruck von $p^0 = 101,325$ kPa wird die Löslichkeit des Sauerstoffs durch den Stoffmengenanteil x^0 in der flüssigen Phase ausgedrückt. Für diesen Stoffmengenanteil gilt der empirische Ansatz:

$$\ln x^0 = D + \frac{E}{T^*} + F \cdot \ln T^* \quad (10.94)$$

mit

$$T^* = \frac{\vartheta + 273,15}{100} \quad (10.95)$$

und den Konstanten $D = -66,7354$; $E = 87,4755$; $F = 24,4526$. Die Henry-Konstante kann daraus bestimmt werden über

$$K_H = \frac{p^0}{x^0} \quad (10.96)$$

⁴Louis Charles Antoine, französischer Ingenieur, 1825–1897.

Tab. 11.12 weist für verschiedene Temperaturen den Wert der Henry-Konstanten K_H aus. Eine graphische Darstellung erfolgt in Abb. 7.19 (S. 307).

Entsprechend kann der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs in der Flüssigkeit berechnet werden

$$x_{O_2,liq} = \frac{p_{O_2}}{K_H} \quad (10.97)$$

Die Massenkonzentration gelösten Sauerstoffs c [mg/L] kann damit direkt berechnet werden:

$$c = \frac{m_{O_2}}{V_W} = \frac{M_{O_2} \cdot n_{O_2}}{v_W \cdot M_W \cdot n_W} = \frac{1}{v_W} \frac{M_{O_2}}{M_W} \cdot x_{O_2,liq} = \frac{1}{v_W} \frac{M_{O_2}}{M_W} \cdot \frac{p_{O_2}}{K_H} \quad (10.98)$$

Darin bedeutet v_W das spezifische Volumen des Wassers [m^3/kg] (Kehrwert der Dichte!), $M_{O_2} = 31,998 \text{ g/mol}$ Molmasse des Sauerstoffs, $M_W = 18,015 \text{ g/mol}$ Molmasse des Wassers.

Steigende Sauerstoffpartialdrücke erhöhen die Löslichkeit, steigende Temperaturen senken die Löslichkeit, was durch die Temperaturabhängigkeit $K_H(\vartheta)$ beschrieben wird.

10.7 Logarithmen

Rechenregeln

Für Logarithmen mit beliebiger Basis gelten die folgenden Rechenregeln:

$$\log(ac) = \log(a) + \log(c) \quad (10.99)$$

$$\log\left(\frac{a}{c}\right) = \log(a) - \log(c) \quad (10.100)$$

$$\log(a^n) = n \cdot \log(a) \quad (10.101)$$

$$\log\left(\frac{a}{c}\right) = -\log\left(\frac{c}{a}\right) \quad (10.102)$$

insbesondere auch

$$\log\left(\frac{1}{a}\right) = -\log(a) \quad (10.103)$$

In der Praxis sind nur die Logarithmen zur Basis 10 und zur Basis e gebräuchlich. Für den Logarithmus zur Basis e ist die Kurzschreibweise $\ln$ üblich. Es handelt sich um den sog. natürlichen Logarithmus, „logarithmus naturalis“:

$$\ln(a) := \log_e(a) \quad (10.104)$$

Im Schrifttum zur Elektrochemie tritt häufig ein Wechsel der Basis der Logarithmen auf. Dies basiert darauf, dass die Herleitungen den Logarithmus Naturalis enthalten, der Gebrauch dekadischer Logarithmen aber eine starke Verbreitung hatte. Insbesondere ist es üblich, die Konzentrationen von Stoffen durch ihre negativ dekadische Logarithmen auszudrücken. Der Wechsel der Basis führt zu einem zusätzlichen Multiplikator $\ln(10) \approx 2,303$.

$$\ln(a) = \log_{10}(a) \cdot \ln(10) \quad (10.105)$$

$$\log_{10}(a) = \frac{1}{\ln(10)} \cdot \ln(a) \quad (10.106)$$

$$\ln(1) = 0 \quad (10.107)$$

Zusammenhang mit der Exponentialfunktion:

$$\exp(\ln(a)) = \ln(\exp(a)) = a \quad (10.108)$$

Darin bedeutet die Schreibweise $\exp()$ eine Abkürzung im Sinne von:

$$\exp(x) := e^x \quad (10.109)$$

e ist die Eulersche Zahl.⁵ Der Zahlenwert beträgt $e = \exp(1) = 2,7182818$.

Schreibweisen Der pH -Wert ist der negativ dekadische Logarithmus der Konzentration der H^+ -Ionen, wenn die Konzentrationsangabe in der Einheit mol/L erfolgt.

$$pH = -\log_{10} c(H^+) \quad c[\text{mol/L}] \quad (10.110)$$

Analog existiert eine Angabe für Hydroxid-Ionen.

$$pOH = -\log_{10} c(OH^-) \quad c[\text{mol/L}] \quad (10.111)$$

10.8 Linearisierungen

siehe (Tab. 10.2)

⁵Leonhard Euler. Schweizer Mathematiker und Physiker. 1707–1783.

Tab. 10.2 Linearisierung

Gleichung	Ordinate	Abszisse	Ordinaten-Abschnitt	Steigung
$y = a + mx$	y	x	a	$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$
$y = bx^n$	$\log y$	$\log x$	$\log b$	$n = \frac{\log y_2 - \log y_1}{\log x_2 - \log x_1}$
$y = a + bx^n$	y	x^n	a	$b = \frac{\log y_2 - \log y_1}{\log x_2^n - \log x_1^n}$
$y = a \cdot b^x$	$\log(y)$	x	$\log a$	$\log b = \frac{\log y_2 - \log y_1}{x_2 - x_1}$
$y = a + b^x$	$\log(y - a)$	x	0	$\log b = \frac{\log(y_2 - a) - \log(y_1 - a)}{x_2 - x_1}$
$y = \frac{b}{x}$	$\log y$	$\log x$	$\log b$	-1
$y = \frac{b}{x^n}$	$\log y$	$\log x$	$\log b$	-n
$y = a + \frac{b}{x^n}$	y	$\frac{1}{x^n}$	a	$b = \frac{y_2 - y_1}{\frac{1}{x_2^n} - \frac{1}{x_1^n}}$
$y = a \cdot \exp\left(-\frac{b}{x}\right)$	$\ln y$	$\frac{1}{x}$	$\ln a$	$-b = \frac{\ln y_2 - \ln y_1}{\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1}}$

Quelle: [Wit91, S. 113]

Literatur

[Atk96] Atkins, P.W.; Physikalische Chemie. 2. Auflage, 1996. VCH Verlagsgesellschaft.

[Bae12] Baehr, H.-D.; Kabelac, S.; Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen. 15. Auflage, 2012. Springer Vieweg.

[Gri79] Grigull, U.; Sandner, H.; Wärmeleitung 1979. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.

[HCP94] Lide, D. R. et al. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75. Hrsg., 1994. CRC Press Inc.

[HCP15] Haynes, W.M., Lide, D.R.; Bruno, T.J.; CRC Handbook of Chemistry and Physics. 96. Hrsg., 2015. CRC Press, Taylor & Francis Group.

[Inc02] Incropera, F.D.; Dewitt, D.P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. 5th edition, 2002. John Wiley & Sons.

[Ing94] Ingham, J.; Dunn, I.J.; Heinze, E.; Přenosil, J.E.; Chemical Engineering Dynamics. 1994. VCH-Verlag, Weinheim.

[Wit91] Wittenberger, W.; Fritz, W.; Physikalisch-chemisches Rechnen – mit einer Einführung in die höhere Mathematik. 2. Auflage, 1991. Springer Verlag.



Inhaltsverzeichnis

11.1 Stoffdaten	517
11.2 Nachweisreaktionen	532
Literatur	535

11.1 Stoffdaten

Tab. 11.1 Konstanten

b	$= 2,8977721 \cdot 10^{-3}$	m/K	Wien-Konstante	[Cod13]
c	$= 299792458$	m/s	Lichtgeschwindigkeit	[Cod13]
e^-	$= 1,602176565 \cdot 10^{-19}$	C	Elementarladung	[Cod13]
ε_0	$= 8,854187817 \cdot 10^{-12}$	C/Vm	Elektrische Feldkonstante	[Cod13]
F	$= 96485,3365$	C/mol	Faraday-Konstante ($F = N_A \cdot e^-$)	[Cod13]
h	$= 6,62606957 \cdot 10^{-34}$	Js	Planck-Konstante	[Cod13]
k	$= 1,3806488 \cdot 10^{-23}$	J/K	Boltzmann-Konstante	[Cod13]
$M(^{12}\text{C})$	$= 12 \cdot 10^{-3}$	kg/mol	Molmasse ^{12}C	[Atk96]
m_n	$= 1,674972351 \cdot 10^{-27}$	kg	Ruhemasse des Neutrons	[Cod13]
m_p	$= 1,672624777 \cdot 10^{-27}$	kg	Ruhemasse des Protons	[Cod13]
m_e	$= 9,10938291 \cdot 10^{-31}$	kg	Ruhemasse des Elektrons	[Cod13]
N_A	$= 6,02214129 \cdot 10^{23}$	mol $^{-1}$	Avogadro-Konstante	[Cod13]
R	$= 8,3144621$	J/molK	Universelle Gaskonstante ($R = k \cdot N_A$)	[Cod13]
R_{H}	$= 1,097776 \cdot 10^7$	m $^{-1}$	Rydberg-Konstante des Wasserstoffs	[Tip15]
σ	$= 5,670373 \cdot 10^{-8}$	W/m ^{2} K ^{4}	Stefan-Boltzmann-Konstante	[Cod13]
μ_0	$= 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$	Vs/Am	Induktionskonstante	[Mes02, S. 1290]
p_N	$= 1,01325 \cdot 10^5$	Pa	Normdruck	
T_N	$= 273,15$	K	Normtemperatur	

Tab. 11.2 Ionengrenzleitfähigkeit λ und Ionenbeweglichkeit u einiger Ionen

Ion	M g/mol	z	λ $10^{-4}\text{Sm}^2/\text{mol}$	u $10^{-8}\text{m}^2/(\text{Vs})$
H^+	1,01	1	349,65	36,239
Li^+	6,94	1	38,66	4,007
Na^+	22,99	1	50,08	5,190
K^+	39,10	1	73,48	7,616
Rb^+	85,47	1	77,80	8,063
NH_4^+	17,03	1	73,50	7,618
Mg^{2+}	24,31	2	106,00	5,493
Ca^{2+}	40,08	2	118,94	6,164
Sr^{2+}	87,62	2	118,80	6,156
Ba^{2+}	137,33	2	127,20	6,592
Fe^{2+}	55,85	2	108,00	3,006
Fe^{3+}	55,85	3	204,00	7,048
F^-	19,00	1	55,40	5,742
Cl^-	35,45	1	76,31	7,909
Br^-	79,90	1	78,10	8,094
I^-	126,90	1	76,80	7,960
CO_3^{2-}	60,00	2	138,60	7,182
NO_3^-	62,00	1	71,42	3,701
SO_4^{2-}	96,06	2	160,00	8,291
SCN^-	58,08	1	66,00	6,840
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	211,89	3	302,70	10,458
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	211,89	4	441,60	11,442
OH^-	17,01	1	198,00	20,521
MnO_4^-	118,93	1	61,30	6,353
HCOO^-	45,017	1	54,6	6,659
CH_3COO^-	59,044	1	40,9	4,239
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	73,071	1	35,8	3,710

Daten für λ : [HCP94, S. 5–90]. Referenztemperatur 25 °C

$$u = \lambda / (zF)$$

Tab. 11.3 Elektrische Leitfähigkeit wässriger Kaliumchloridlösungen κ in S/m

Temperatur [°C]	Konzentration [mol/L]			
	1	0,1	0,02	0,01
0	6,541 E+0	7,15 E−1	1,521 E−1	7,76 E−2
1	6,713 E+0	7,36 E−1	1,566 E−1	8,00 E−2
5	7,414 E+0	8,22 E−1	1,752 E−1	8,96 E−2
6		8,44 E−1	1,800 E−1	9,21 E−2
7		8,66 E−1	1,848 E−1	9,45 E−2
8		8,88 E−1	1,896 E−1	9,70 E−2
9		9,11 E−1	1,945 E−1	9,95 E−2
10	8,319 E+0	9,33 E−1	1,994 E−1	1,020 E−1
11		9,56 E−1	2,043 E−1	1,045 E−1
12		9,79 E−1	2,093 E−1	1,070 E−1
13		1,002 E+0	2,142 E−1	1,095 E−1
14		1,025 E+0	2,193 E−1	1,121 E−1
15	9,252 E+0	1,048 E+0	2,243 E−1	1,147 E−1
16	9,441 E+0	1,072 E+0	2,294 E−1	1,173 E−1
17	9,631 E+0	1,095 E+0	2,345 E−1	1,199 E−1
18	9,822 E+0	1,119 E+0	2,397 E−1	1,225 E−1
19	1,001 E+1	1,143 E+0	2,449 E−1	1,251 E−1
20	1,021 E+1	1,167 E+0	2,501 E−1	1,278 E−1
21	1,040 E+1	1,191 E+0	2,553 E−1	1,305 E−1
22	1,055 E+1	1,215 E+0	2,606 E−1	1,332 E−1
23	1,079 E+1	1,239 E+0	2,659 E−1	1,359 E−1
24	1,098 E+1	1,264 E+0	2,712 E−1	1,386 E−1
25	1,118 E+1	1,288 E+0	2,765 E−1	1,413 E−1
26		1,313 E+0	2,819 E−1	1,441 E−1
27		1,337 E+0	2,873 E−1	1,468 E−1
28		1,362 E+0	2,927 E−1	1,496 E−1
29		1,387 E+0	2,981 E−1	1,524 E−1
30		1,412 E+0	3,036 E−1	1,552 E−1
31		1,437 E+0	3,091 E−1	1,581 E−1
32		1,462 E+0	3,146 E−1	1,609 E−1
33		1,488 E+0	3,201 E−1	1,638 E−1
34		1,513 E+0	3,256 E−1	1,667 E−1
35		1,538 E+0	3,312 E−1	
	[1]	[2]	[2]	[2]

[1]: [Kue11, S.217]. [2]: [Lan60, S.88f.]

Tab. 11.4 Viskosität [mPas] der Schmelzen KNO₃-NaNO₃

T	ϑ	mol % NaNO ₃				
[K]	[°C]	100	75	50	25	0
520	247			4,725		
530	257			4,381		
540	267			4,064		
550	277			3,772		
560	287			3,506		
570	287		3,038	3,262	3,372	
580	297		2,879	3,040	3,165	
590	307		2,728	3,839	2,978	
600	317	2,708	2,585	2,657	2,808	
610	327	2,574	2,450	2,494	2,653	
620	337	2,445	2,323	2,348	2,511	2,736
630	347	2,323	2,205	2,217	2,380	2,608
640	357	2,208	2,094	2,100	2,260	2,465
650	387	2,101	1,992	1,997	2,150	2,334
660	397	2,000	1,899	1,906	2,048	2,214
670	407	1,907	1,812	1,826	1,954	2,102
680	417	1,822	1,735	1,755	1,657	2,001
690	427	1,744	1,665	1,895	1,786	1,906
700	437	1,675	1,604	1,636	1,710	1,819
710	447	1,614	1,551	1,585	1,640	1,738
720	457	1,562	1,506	1,540	1,574	1,662

Quelle: [Jan79, S. 399]

Tab. 11.5 Elektrische Leitfähigkeit [S/cm] der Schmelzen KNO₃-NaNO₃

T [K]	mol % NaNO ₃				
	100	75,1	50,3	24,9	0
560			0,620	0,537	
570			0,660	0,573	
580		0,816	0,699	0,608	
590		0,860	0,738	0,643	
600		0,903	0,776	0,977	
610	1,118	0,945	0,813	0,711	
620	1,163	0,986	0,851	0,745	
630	1,207	1,027	0,887	0,778	0,688
640	1,250	1,066	0,924	0,811	0,720
650	1,292	1,105	0,959	0,844	0,752
660	1,334	1,143	0,994	0,876	0,783
670	1,375	1,181	1,029	0,908	0,814
680	1,415		1,063	0,940	0,844
690	1,454		1,097	0,971	0,873
700	1,493				
710	1,531				
720	1,569				

Quelle: [Jan79, S. 400]

Tab. 11.6 Schmelzenthalpie ΔH_E und Schmelztemperatur ϑ_S des Systems KNO₃-NaNO₃

ψ (NaNO ₃) mol%	ΔH_E [kJ/mol]	ϑ_S [°C]
0	9,62	337
13	11,26	300
25	11,72	260
40	12,97	230
50	13,37	227
60	13,77	243
75	14,15	275
100	15,06	310

Quelle: [Jan79, S. 406]

Tab. 11.7 Elektrochemische Spannungsreihe (Normalpotentiale E_0 bei 25 °C)

Kurzzeichen	Reaktion	E_0 [V]
Li/Li ⁺	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	−3,045
Rb/Rb ⁺	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	−2,980
K/K ⁺	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	−2,925
Ba/Ba ²⁺	$\text{Ba}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	−2,906
Sr/Sr ²⁺	$\text{Sr}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	−2,899
Ca/Ca ²⁺	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	−2,866
Na/Na ⁺	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	−2,7142
Mg/Mg ²⁺	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	−2,363
Mn/Mn ²⁺	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	−1,180
Al/Al ³⁺	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	−1,662
Pt/H ₂ /OH [−]	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	−0,828
Zn/Zn ²⁺	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	−0,7628
Cr/Cr ³⁺	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	−0,744
Fe/Fe ²⁺	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	−0,4402
Cd/Cd ²⁺	$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	−0,4409
Ni/Ni ²⁺	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	−0,250
Sn/Sn ²⁺	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	−0,136
Pb/Pb ²⁺	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	−0,126
Pt/H ₂ /H ₃ O ⁺	$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	±0,000
Cu/Cu ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
OH [−] /O ₂	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$	+0,401
Cu/Cu ⁺	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,521
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
Ag/Ag ⁺	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,7991
Pt/O ₂ /H ₃ O ⁺	$\text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 6 \text{H}_2\text{O}$	+1,229
Pt/Cl ₂ /Cl [−]	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+1,359
Pt/MnO ₄ ^{2−} /Mn ²⁺	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$	+1,51

Daten: [HCP94, S. 8–22]; [Vin13, S. 181]

Tab. 11.8 Eigenschaften von Schwefelsäure [HCP94, S. 15–22]

Dichte	Massenanteil	Konzentration	Molare Konz.
ϱ [kg/m ³]	ξ [–]	c [kg/m ³]	c_m [kmol/m ³]
1000,0	0,00	0,00	0,000
1011,8	0,02	20,24	0,206
1025,0	0,04	41,00	0,418
1038,5	0,06	62,31	0,635
1052,2	0,08	84,18	0,858
1066,1	0,10	106,6	1,087
1080,2	0,12	129,6	1,321
1094,7	0,14	153,3	1,563
1109,4	0,16	177,5	1,810
1124,3	0,18	202,4	2,064
1139,4	0,20	227,9	2,324
1154,8	0,22	251,1	2,560
1170,4	0,24	280,9	2,864
1186,2	0,26	308,4	3,145
1202,3	0,28	336,6	3,432
1218,5	0,30	365,6	3,728
1234,9	0,32	395,2	4,030
1251,5	0,34	425,5	4,338
1268,4	0,36	456,6	4,656
1285,5	0,38	488,5	4,981
1302,8	0,40	521,1	5,313
1320,5	0,42	554,6	5,655
1338,4	0,44	588,9	6,005
1356,9	0,46	624,2	6,364
1375,8	0,48	660,4	6,734
1395,1	0,50	697,6	7,113
1414,8	0,52	735,7	7,501
1435,0	0,54	774,9	7,901
1455,7	0,56	815,2	8,312
1476,8	0,58	856,5	8,733
1498,3	0,60	899,0	9,166
1610,5	0,70	1127	11,491
1727,2	0,80	1382	14,091
1814,4	0,90	1633	16,650

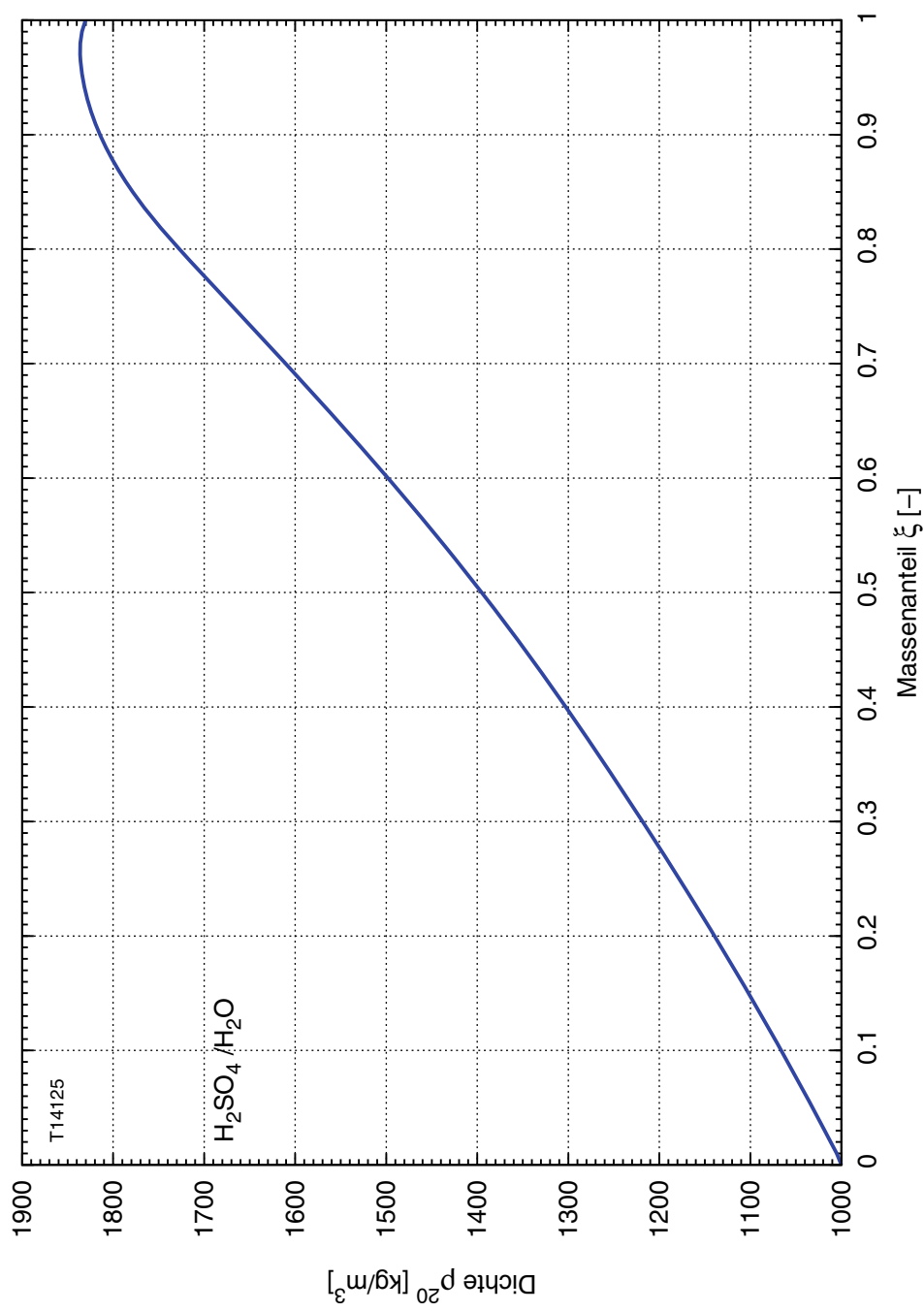


Abb. 11.1 Dichte ρ^{20} in Abhängigkeit vom Massenanteil ξ für das Gemisch $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$

Tab. 11.9 Löslichkeitsprodukt K_L und Molmasse M einiger anorganischer Verbindungen

Salz	K_L	M [g/mol]
$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$1,77 \cdot 10^{-10}$	187,772
$\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	$5,35 \cdot 10^{-13}$	143,321
$\text{AgJ} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{J}^-$	$8,51 \cdot 10^{-17}$	234,773
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$8,45 \cdot 10^{-12}$	275,744
$\text{AgCN} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CN}^-$	$5,97 \cdot 10^{-17}$	133,886
$\text{AgSCN} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{SCN}^-$	$1,03 \cdot 10^{-12}$	165,951
$\text{Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	$6 \cdot 10^{-30}$	247,801
$\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$5,61 \cdot 10^{-12}$	58,319
$\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2,58 \cdot 10^{-9}$	197,348
$\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1,07 \cdot 10^{-10}$	223,402
$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$4,96 \cdot 10^{-9}$	100,089
$\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^-$	$1,46 \cdot 10^{-10}$	78,077
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	$2,07 \cdot 10^{-33}$	310,183
$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$4,68 \cdot 10^{-6}$	74,095
$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	136,142
$\text{CuBr} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Br}^-$	$6,27 \cdot 10^{-9}$	143,450
$\text{CuCl} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$	$1,72 \cdot 10^{-7}$	98,999
$\text{CuJ} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{J}^-$	$1,27 \cdot 10^{-12}$	190,450
$\text{Cu(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$4,68 \cdot 10^{-6}$	97,561
$\text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{S}^{2-}$	$2 \cdot 10^{-27}$	159,156
$\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$6 \cdot 10^{-16}$	95,610
$\text{Zn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$3,00 \cdot 10^{-17}$	99,423
$\text{Pb(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$1,42 \cdot 10^{-20}$	241,214
$\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1,82 \cdot 10^{-8}$	303,261
$\text{HgS (schwarz)} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$2 \cdot 10^{-32}$	232,655
$\text{HgS (rot)} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$4 \cdot 10^{-33}$	232,655
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Hg}^+ + 2 \text{Cl}^-$	$1,45 \cdot 10^{-18}$	472,086

Bezugstemperatur 25 °C. Daten: [HCP94, S. 8–58].

Beispiel: $K_L = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)$; $pK_L = -\log_{10}(K_L)$.

Tab. 11.10 Stoffdaten von Wasser ($p = 1,013 \text{ bar}$)

ϑ [°C]	ρ [kg/m ³]	c_p [J/kg K]	η [mPas]	λ [W/(m K)]	ε [-]
1,00	999,90	4216,1	1,7309	0,56297	87,502
2,00	999,94	4213,0	1,6734	0,56487	87,102
3,00	999,97	4210,2	1,6189	0,56677	86,705
4,00	999,97	4207,5	1,5672	0,56867	86,309
5,00	999,97	4205,0	1,5181	0,57057	85,916
6,00	999,94	4202,8	1,4714	0,57247	85,524
7,00	999,90	4200,6	1,4270	0,57437	85,134
8,00	999,85	4198,7	1,3847	0,57627	84,746
9,00	999,78	4196,8	1,3444	0,57816	84,359
10,00	999,70	4195,2	1,3059	0,58005	83,975
15,00	999,10	4188,5	1,1375	0,58938	82,078
20,00	998,21	4184,1	1,0016	0,59846	80,223
25,00	997,05	4181,3	0,89008	0,60719	78,408
30,00	995,65	4179,8	0,79735	0,61550	76,634
35,00	994,03	4179,3	0,71932	0,62333	74,898
40,00	992,22	4179,4	0,65298	0,63063	73,201
45,00	990,21	4180,1	0,59607	0,63739	71,540
50,00	988,04	4181,3	0,54685	0,64359	69,916
55,00	985,69	4183,0	0,50398	0,64926	68,328
60,00	983,20	4185,0	0,46640	0,65439	66,774
65,00	980,55	4187,3	0,43326	0,65900	65,256
70,00	977,76	4190,1	0,40389	0,66313	63,770
75,00	974,84	4193,2	0,37774	0,66679	62,318
80,00	971,79	4196,8	0,35435	0,67002	60,898
85,00	968,61	4200,7	0,33334	0,67283	59,509
90,00	965,31	4205,2	0,31441	0,67527	58,152
95,00	961,89	4210,2	0,29728	0,67735	56,825
99,97	958,37	4215,6	0,28184	0,67908	55,535

Daten: [Lem07].

Tab. 11.11 Liste der chemischen Elemente

Element	Z	Symb.	M [g/mol]	Elektronenkonfiguration
Actinium	89	Ac	227,028	$[Rn]6d^1 7s^2$
Aluminium	13	Al	26,982	$[Ne]3s^2 3p^1$
Antimon	51	Sb	121,760	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^3$
Argon	18	Ar	39,948	$[Ne]3s^2 3p^6$
Arsen	33	As	74,922	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$
Astat	85	At	209,987	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
Barium	56	Ba	137,327	$[Xe]6s^2$
Beryllium	4	Be	9,012	$[He]2s^2$
Bismut	83	Bi	208,980	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Blei	82	Pb	207,200	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Bor	5	B	10,811	$[He]2s^2 2p^1$
Brom	35	Br	79,904	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$
Cadmium	48	Cd	112,411	$[Kr]4d^{10} 5s^2$
Calcium	20	Ca	40,078	$[Ar]4s^2$
Cäsium	55	Cs	132,905	$[Xe]6s^1$
Cer	58	Ce	140,116	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$
Chlor	17	Cl	35,453	$[Ne]3s^2 3p^5$
Chrom	24	Cr	51,996	$[Ar]3d^5 4s^1$
Cobalt	27	Co	58,933	$[Ar]3d^7 4s^2$
Dysprosium	66	Dy	162,500	$[Xe]4f^{10} 6s^2$
Eisen	26	Fe	55,845	$[Ar]3d^6 4s^2$
Erbium	68	Er	167,259	$[Xe]4f^{12} 6s^2$
Europium	63	Eu	151,964	$[Xe]4f^7 6s^2$
Fluor	9	F	18,998	$[He]2s^2 2p^5$
Gadolinium	64	Gd	157,250	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$
Gallium	31	Ga	69,723	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$
Germanium	32	Ge	72,640	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$
Gold	79	Au	196,967	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
Hafnium	72	Hf	178,490	$[Xe]4f^{14} 5d^2 6s^2$
Helium	2	He	4,003	$1s^2$
Holmium	67	Ho	164,930	$[Xe]4f^{11} 6s^2$
Indium	49	In	114,818	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$

(Fortsetzung)

Tab. 11.11 (Fortsetzung)

Element	Z	Symb.	M [g/mol]	Elektronenkonfiguration
Iod	53	I	126,904	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$
Iridium	77	Ir	192,217	$[Xe]4f^{14}5d^76s^2$
Kalium	19	K	39,098	$[Ar]4s^1$
Kohlenstoff	6	C	12,011	$[He]2s^22p^2$
Krypton	36	Kr	83,798	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$
Kupfer	29	Cu	63,546	$[Ar]3d^{10}4s^1$
Lanthan	57	La	138,905	$[Xe]5d^16s^2$
Lithium	3	Li	6,941	$[He]2s^1$
Lutetium	71	Lu	174,967	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$
Magnesium	12	Mg	24,305	$[Ne]3s^2$
Mangan	25	Mn	54,938	$[Ar]3d^54s^2$
Molybdän	42	Mo	95,940	$[Kr]4d^55s^1$
Natrium	11	Na	22,990	$[Ne]3s^1$
Neodym	60	Nd	144,242	$[Xe]4f^46s^2$
Neon	10	Ne	20,180	$[He]2s^22p^6$
Nickel	28	Ni	58,693	$[Ar]3d^84s^2$
Niob	41	Nb	92,906	$[Kr]4d^45s^1$
Osmium	76	Os	190,230	$[Xe]4f^{14}5d^66s^2$
Palladium	46	Pd	106,420	$[Kr]4d^{10}$
Phosphor	15	P	30,974	$[Ne]3s^23p^3$
Platin	78	Pt	195,078	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$
Polonium	84	Po	208,982	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
Praseodym	59	Pr	140,908	$[Xe]4f^36s^2$
Promethium	61	Pm	144,914	$[Xe]4f^56s^2$
Protactinium	91	Pa	231,036	$[Rn]5f^26d^17s^2$
Quecksilber	80	Hg	200,590	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Radon	86	Rn	222,018	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
Rhenium	75	Re	186,207	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$
Rhodium	45	Rh	102,906	$[Kr]4d^85s^1$
Rubidium	37	Rb	85,468	$[Kr]5s^1$
Ruthenium	44	Ru	101,070	$[Kr]4d^75s^1$
Samarium	62	Sm	150,360	$[Xe]4f^66s^2$

(Fortsetzung)

Tab. 11.11 (Fortsetzung)

Element	Z	Symb.	M [g/mol]	Elektronenkonfiguration
Sauerstoff	8	O	15,999	$[He]2s^2 2p^4$
Scandium	21	Sc	44,956	$[Ar]3d^1 4s^2$
Schwefel	16	S	32,065	$[Ne]3s^2 3p^4$
Selen	34	Se	78,960	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$
Silber	47	Ag	107,868	$[Kr]4d^{10} 5s^1$
hline Silicium	14	Si	28,086	$[Ne]3s^2 3p^2$
Stickstoff	7	N	14,007	$[He]2s^2 2p^3$
Strontium	38	Sr	87,620	$[Kr]5s^2$
Tantal	73	Ta	180,948	$[Xe]4f^{14} 5d^3 6s^2$
Technetium	43	Tc	97,907	$[Kr]4d^5 5s^2$
Terbium	65	Tb	158,925	$[Xe]4f^9 6s^2$
Tellur	52	Te	127,600	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$
Thallium	81	Tl	204,383	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Thorium	90	Th	232,038	$[Rn]6d^2 7s^2$
Thulium	69	Tm	168,934	$[Xe]4f^{13} 6s^2$
Titan	22	Ti	47,867	$[Ar]3d^2 4s^2$
Uran	92	U	238,029	$[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$
Vanadium	23	V	50,942	$[Ar]3d^3 4s^2$
Wasserstoff	1	H	1,008	$1s^1$
Wolfram	74	W	183,840	$[Xe]4f^{14} 5d^4 6s^2$
Xenon	54	Xe	131,293	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$
Yttrium	39	Y	88,906	$[Kr]4d^1 5s^2$
Ytterbium	70	Yb	173,040	$[Xe]4f^{14} 6s^2$
Zink	30	Zn	65,409	$[Ar]3d^{10} 4s^2$
Zinn	50	Sn	118,710	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^2$
Zirkonium	40	Zr	91,224	$[Kr]4d^2 5s^2$

Elemente Z=1...92. Molmassen gerundet.

Quelle: [HCP15]

Tab. 11.12 Löslichkeit von Luftsauerstoff in Wasser. $p_{\text{ges}} = 101,325 \text{ kPa}$

ϑ [°C]	p_D [kPa]	p_{O_2} [kPa]	K_H [kPa]	x [–]	c [mg/L]
0	0,612	21,096	2.565.860	8,222E-06	14,60
1	0,657	21,087	2.637.287	7,996E-06	14,20
2	0,706	21,077	2.709.284	7,779E-06	13,82
3	0,758	21,066	2.781.808	7,573E-06	13,45
4	0,814	21,054	2.854.816	7,375E-06	13,10
5	0,875	21,041	2.928.266	7,186E-06	12,76
6	0,935	21,029	3.002.114	7,005E-06	12,44
8	1,073	21,000	3.150.823	6,665E-06	11,84
10	1,228	20,967	3.300.583	6,353E-06	11,28
12	1,403	20,931	3.451.026	6,065E-06	10,77
14	1,599	20,890	3.601.782	5,800E-06	10,29
16	1,819	20,844	3.752.478	5,555E-06	9,86
18	2,065	20,792	3.902.741	5,328E-06	9,45
19	2,198	20,764	3.977.594	5,220E-06	9,26
20	2,339	20,735	4.052.201	5,117E-06	9,07
21	2,488	20,703	4.126.514	5,017E-06	8,89
22	2,645	20,670	4.200.490	4,921E-06	8,72
24	2,986	20,599	4.347.250	4,738E-06	8,39
26	3,364	20,520	4.492.125	4,568E-06	8,09
28	3,783	20,432	4.634.774	4,408E-06	7,80
30	4,247	20,335	4.774.862	4,259E-06	7,53
32	4,760	20,228	4.912.067	4,118E-06	7,28
35	5,629	20,045	5.111.802	3,921E-06	6,92
40	7,385	19,678	5.426.130	3,626E-06	6,39
45	9,595	19,215	5.713.824	3,363E-06	5,91
50	12,352	18,637	5.971.545	3,121E-06	5,48
55	15,762	17,923	6.196.679	2,892E-06	5,06
60	19,946	17,046	6.387.343	2,669E-06	4,66
65	25,042	15,979	6.542.377	2,442E-06	4,25
70	31,203	14,688	6.661.304	2,205E-06	3,83

 ϑ Temperatur p_D Partialdruck Wasserdampf p_{O_2} Partialdruck Sauerstoff K_H Henry-Konstante x Stoffmengenanteil Sauerstoff (flüssige Phase) c Massenkonzentration Sauerstoff (flüssige Phase)

11.2 Nachweisreaktionen

Zusammenstellung von Nachweisreaktionen

Basen

Hydroxid-Ionen werden mit einer Phenolphthalein-Lösung nachgewiesen. 0,1 g Phenolphthalein-Kristalle werden in 100 mL technischem Ethanol gelöst. Als Indikator werden meist nur ein oder zwei Tropfen eingesetzt. Im sauren ist der Indikator farblos, im basischen purpur.

Chlor (1)

Der einfachste Nachweis basiert auf der Reaktion von Chlor mit Farbstoffen, die hierbei entfärbt werden. Entsprechende Nachweispapiere können hergestellt werden, in dem Fruchtfarbstoffe dunkler Beerenfrüchte auf weißes Filterpapier gegeben werden. Diese können nach dem Trocknen bei dunkler, trockener Lagerung eine Weile ihre Farbigkeit erhalten. Vor der Benutzung kurz anfeuchten.

Chlor (2)

Zur Herstellung eines Reagenzpapiers wird zunächst eine Kalium-Jodid-Stärke-Lösung hergestellt. 1 g Stärke wird in 10 mL Wasser suspendiert. Die Suspension wird in 90 mL kochendes Wasser gegeben. Nach dem Quellen werden 0,5 g Kaliumjodid zugegeben. Nach Abkühlen wird ein Filterpapier mit dieser Lösung getränkt. Das Papier ist nach dem Trocknen farblos. Durch Reaktion des angefeuchteten Papiers mit Chlor wird eine tief-violette Färbung erhalten [Mey75, S. 223]. Bei der Reaktion bildet sich elementares Jod, das mit der Stärke einen Farbkomplex bildet.

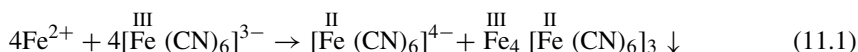
Chlorid

Chlorid-Nachweis Chloride können mit einer Silbernitratlösung (0,5 mol/L) nachgewiesen werden. Einige Tropfen der Lösung werden in die zu untersuchende Flüssigkeit gegeben. Bei Anwesenheit von Chloriden fällt ein Niederschlag von weißem Silberchlorid AgCl aus. Der Niederschlag löst sich durch Zugabe von Ammoniumverbindungen (z. B. Ammoniakwasser) wieder auf, da die Silberionen den Silberdiaminokomplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ bilden. Durch Zugabe von Salpetersäure wird die Silberchloridfällung nicht gelöst (vgl. [Bil86, S. 25]).

Eisen-II

Ein weitere Nachweismöglichkeit besteht durch Verwendung Kaliumhexacyanidoferrat-III. Diese Substanz ist auch unter dem Namen Kaliumferricyanid oder Kalium-hexacyanoferrat-III bekannt. In kristalliner Form besitzt es eine intensive rote Farbe, weshalb es auch als „rotes Blutlaugensalz“ bezeichnet wird. Der Aufbau des Anions dieses Salzes besitzt ein III-wertiges Eisen-Ion als Zentral-Ion und 6 Cyanid-Ionen, die gemeinsam einen Komplex mit der Ladung -3 aufbauen.

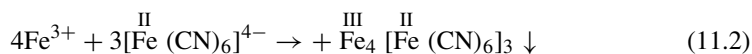
Die Nachweisreaktion erfolgt in wässriger Phase gemäß



Es fällt eine tiefblaue Substanz aus mit dem Namen „Turnbulls“-blau (vgl. [Jan94, S. 359]). Eisen-II reagiert mit Cyanoferrat-III.

Eisen-III

Neben dem roten Blutlaugensalz existiert auch noch ein gelbes Blutlaugensalz, in dem das zentrale Eisenion des Komplexes die Wertigkeit +II besitzt. Hiermit gelingt der Nachweis von Eisen-III-Ionen unter Bildung eines ebenfalls blauen Farbstoffs mit dem Namen „Berlinerblau“.

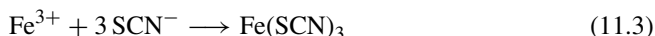


Zu beachten ist, dass die entstehenden Farbstoffe beider Eisennachweise einen identischen Aufbau haben.

Wenn ein allgemeiner Nachweis von Eisen erfolgen soll, kann eine wässrige Probe mit etwas Salzsäure HCl versetzt werden. Hierdurch gehen unlösliche Hydroxide in Lösung. Einige Tropfen einer 10 %igen Salpetersäure können Eisen-II zu Eisen-III oxidieren, welches nachgewiesen werden kann.

Eisen-III

Der Nachweis von Eisen-III erfolgt durch Reaktion mit Thiocyanat-Ionen unter Bildung eines blutroten Farbstoffs. Als Reagenz lässt sich Ammoniumthiocyanat oder Kaliumthiocyanat (Kaliumrhodanid) einsetzen. In wässriger Phase bildet sich Eisenthiocyanat (vgl. [Jan95, S. 422])



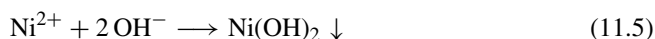
Nach Schröter [Sch95, S. 572] beruht die intensive Färbung durch die Ausbildung eines Aquokomplexes $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$. Die entsprechende Gleichung lautet z.B. für den Nachweis von Eisen-III-Chlorid:



Der Nachweis erfolgt durch Vereinigung eines Tropfens einer Lösung, in der Fe^{3+} -Ionen vermutet werden, mit einem Tropfen einer Thiocyanatlösung (1 mol/L). Thiocyanate dürfen nicht erhitzt werden, da sich hochgiftige Blausäure bilden kann.

Nickel

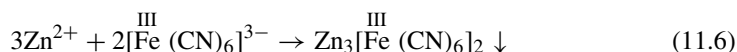
Nickel liegt in wässrigen Lösungen als Ni^{2+} -Ion vor. Versetzen mit Natronlauge erzeugt einen grünen, voluminösen Niederschlag;



Dieser Niederschlag löst sich bei Zugabe eines Überschusses an Natronlauge nicht auf. Sollen feste Stoffe auf Nickelanteil geprüft werden, so empfiehlt es sich, 0,2 g in 10 %iger Salzsäure aufzulösen. Durch vorsichtige Zugabe von 10 %iger Natronlauge wird die Lösung alkalisch gemacht. In Anwesenheit von Nickel zeigt sich ein hellgrüner Niederschlag (vgl. [Hah88, S. 70]). Vorsicht! Nickelverbindungen sind toxisch!

Zink

Zink liegt in wässrigen Lösungen als Zn^{2+} -Ion vor. Als Nachweisreagenz kann Kaliumhexacyanoferrat-III, also rotes Blutlaugensalz dienen. Es entsteht ein braungelber Niederschlag [Jan95, S. 415]:



Ein anderer Nachweis von Zink-Ionen gelingt durch vorsichtiges Zutropfen von Natronlauge, bei dem sich Zink-Hydroxid bildet, das als weißer Niederschlag ausfällt. Bei einer Zugabe eines Überschusses von Natronlauge löst sich das Hydroxid unter Bildung des Zinkats wieder auf. Dies kann durch anschließende Dosierung von Salzsäure wieder rückgängig gemacht werden, so dass erneut Zinkhydroxid ausfällt.

Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff H_2S (gasf.) reagiert mit gelösten Bleisalzen unter Bildung von tief-schwarzem Bleisulfid. Ein Reagenzpapier kann hergestellt werden durch Tränken eines Filterpapiers mit einer konzentrierten Bleiacetatlösung, die mit Essigsäure leicht angesäuert wurde. Nach dem Trocknen ist das Reagenz farblos. Bleiacetat ist giftig. Papier vor Benutzung mit einem Tropfen Wasser anfeuchten [Mey75, S. 223].

Sulfid

Festes Sulfid (z. B. Eisen-II-Sulfid FeS) kann in einem Reagenzglas mit verdünnter 10 %iger Salzsäure 10 %iger zur Reaktion gebracht werden. Es bildet sich gasförmiger Schwefelwasserstoff H_2S . Dieses Gas ist giftig. Es besitzt einen charakteristischen Geruch. Arbeiten im Abzug durchführen!. Der Nachweis gelingt mit dem Schwefelwasserstoff-Indikator.

Pol-Reagenzpapier

Dieses Reagenzpapier lässt sich zur Feststellung des negativen Pols bei Gleichspannungsquellen nutzen [Mey75]. Eine NaCl -Lösung wird in eine Petrischale gegeben und mit etwa 10 Tropfen einer alkoholischen Phenolphthalein-Lösung vermischt. Ein Filterpapier wird vollständig getaucht. Nach einigen Minuten Wartezeit wird das Papier entnommen und getrocknet. In diesem Zustand ist es in einem geschlossenen Gefäß gut lagerfähig.

Für den Nachweis wird das Polreagenzpapier befeuchtet. Beide Pole der Spannungsquelle werden auf das Papier gedrückt. Am Minuspol färbt sich das Papier purpur. Die Wirkung beruht darauf, dass es zu einer Wasserelektrolyse kommt. Nachgewiesen werden die dabei entstehenden Hydroxidionen.

Literatur

- [Atk96] Atkins, P.W.; Physikalische Chemie. 2. Auflage, 1996. VCH Verlagsgesellschaft.
- [Bil86] Biltz, H.; Klemm, W.; Fischer, W.; Experimentelle Einführung in die Anorganische Chemie. 73. Auflage, 1986. Walter de Gruyter, Berlin.
- [Cod13] CODATA Committee on Data for Science and Technology for International Use. 2013. <http://physics.nist.gov/constants>
- [HCP94] Lide, D. R. et al. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75. Hrsg., 1994. CRC Press Inc.
- [HCP15] Haynes, W.M., Lide, D.R.; Bruno, T.J.; CRC Handbook of Chemistry and Physics. 96. Hrsg., 2015. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [Hah88] Hahn, F.J.; Haubold, G.; Analytisches Praktikum - Qualitative Analyse. Band 2a 1988. Verlag Chemie, Weinheim.
- [Jan94] Jansen, W. (Hrsg.) Handbuch der experimentellen Chemie-Sekundarbereich II Band 6. Elektrochemie. 1994. Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln.
- [Jan79] Janz, G.J.; Allen, C.B.; Bansal, N.P. et al. Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Salt Systems. National Standard Reference Data System. Molten Salts Data Center, Cogswell Laboratory. 1979. Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York.
- [Jan95] Strähle, J.; Schweda, E.; Jander-Blasius. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 14. Auflage, 1995. S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- [Kue11] Küster, F. W.; Thiel, A.; Rechentafeln für die chemische Analytik. 107. Auflage, 2011. Walter de Gruyter & Co. KG, Berlin, New York.
- [Lan60] Bartels, J.; Ten Bruggengate, P.; Hausen H. et al.: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 2. Band, 7. Teil. 6. Auflage, 1960. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- [Lem07] Lemmon, E.W.; Huber, M.L.; McLinden, M.O.; NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamics and Transport Properties-REFPROP, Version 8.0, National Institute of Standards and Technology. 2007, Gaithersburg, USA.
- [Mes02] Meschede, D.; Gerthsen Physik. 21. Auflage, 2002. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Mey75] Meyendorf, G.; Laborgeräte und Chemikalien. 1975. Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln.
- [Sch95] Schröter, W.; Lautenschläger, K.H.; Bibrack, H.; Taschenbuch der Chemie. 17. Auflage, 1995. Verlag Harri Deutsch. Thun, Frankfurt a. M.
- [Tip15] Tipler, P.A.; Mosca, G.; Noack, J.; Physik für Wissenschaftler und Ingenieure. 7. Auflage, 2015. Springer Spektrum.
- [Vin13] Vinke, A.; Marbach, G.; Vinke, J.; Chemie für Ingenieure. 3. Auflage, 2013. Oldenbourg Verlag, München.

Stichwortverzeichnis

A

Absorption, 285
AFC (alkaline fuel cell), 470
Ähnlichkeitsvariable, 509
Akkumulator, 418
Aktivierungsenergie, 91, 270
Alkali-Mangan-Batterie, 409
Aminosäure, 164
Ammoniak, 33
Ammoniumchlorid, 31
Ampere, 68
Amperemeter, 78
Analyt, 306
Anode, 230
Anodenschlamm, 342
Anolyt, 230
Anregung, 88
Antoine-Gleichung, 512
Äquivalenzpunkt, 262, 300
Arbeit, 69
Arrhenius-Gleichung, 91, 105, 270, 273, 313
Atomhülle, 4
Atomradius, 12, 13, 17
Ätzdauer, 353
Ausbeute, 111
Avogadro-Konstante, 44, 518

B

Bandlückenenergie, 87
Basen, 24
Berlinerblau, 185
Bindung
 Ionen-, 20
 kovalente, 17

Bindungsenergie, 19, 102
 Tabelle, 20, 103
Bindungslänge, 19
Bleiakkumulator, 418
Boltzmann-Konstante, 102, 313, 518
Braunstein, 58, 59
Bremsspannung, 81
Brennstoffzelle, 469

C

Calciumchlorid, 36
Cer, 460
Chemie-Ionisation, 117
Chlor-Alkali-Elektrolyse, 374
Chlor-Nachweis, 532
Chlorwasserstoff, 23
Cobalt, 451
Coulomb, 68
Coulombmetrie, 276

D

Daniell-Element, 398
Darlington-Verstärker, 119
Dendrit, 432
Desublimation, 54
Diaphragma, 235
Diffusion, 290, 347
Diffusivität, 349
Disproportionierung, 278, 343, 376
Dissipationsleistung, 193
Dissoziationsenergie, 102
DMFC (methanol fuel cell), 471
Dotierung, 313

Dreiecksspannung, 198
Driftgeschwindigkeit, 157
Drude-Lorentz-Modell, 189

E

Edelaskonfiguration, 17
Edelgas, 14
Edelgaskonfiguration, 18
Edison-Zelle, 436
Effektivwert, 197
Einstein-Stokes-Gleichung, 349
Eisen-Nachweis, 533
Eisenchlorid, 347
Eisennachweis, 160
Elektrodenkessel, 196
Elektrolyse, 358
Elektromobilität, 488
Elektronenkonfiguration, 8
 Edelgase, 14
 Elemente, 10, 528–530
 Natrium, 16, 529
Elektroneutralität, 68
Elektrophorese, 158
Elektroaffinität, 340
Elementarladung, 1, 68, 132, 518
Energie
 Bindungs-, 102
 Hydratisierungs-, 22, 23
 Ionisations-, 102
Enthärtung, 181
Extinktion, 284
 dekadische, 285
Extinktionskoeffizient, 283, 285
Eyde-Birkeland-Verfahren, 110

F

Fadenstrahlrohr, 149, 152
Fällung, 54
Faraday-Gesetz, 277, 369
Faraday-Konstante, 143, 261, 276, 291, 294
Fehlerfunktion, 350
Feld
 elektrisches, 69, 290
 magnetisches, 148
Feldstärke, 69, 70
Ficksches Gesetz, 348, 443, 507
FID (Flammenionisationsdetektor), 118

Fladepotential, 250, 253
Flammenfärbung, 28, 357
Freie Enthalpie, 361

G

Galvanisierung, 366
Gaschromatographie, 118
Gasgesetz, 44
Gaskonstante, 44, 518
Gastheorie, kinetische, 101
Gauß-Fehlerfunktion, 350, 511
Gegenfeldmethode, 83
Gerätekonstante, 142
Gibbs-Helmholtz-Gleichung, 360
Gleichgewichtskonstante, 111
Glühemission, 150
Gradient, 349
Graph, 96
Graphit, 94–96, 443, 450
Grenzleitfähigkeit, 349, 519
Grenzschichtdicke, 351
Grotthuß-Mechanismus, 261

H

Halbzelle, 235
Helmholtz-Spule, 149
Henry-Gesetz, 307, 443
Hochspannung, 112
Hybridisierung, 18
Hydrathülle, 134
Hydratisierung, 23
Hydrolyse, 268, 421
Hydroxoniumion, 260
Hypochlorid, 376

I

Induktionskonstante, 518
Innenwiderstand, 76, 78, 229, 237, 289, 400, 415, 427, 454
Interkalation, 450
Interpolation
 lineare, 499
 logarithmische, 212
Iodometrie, 278
Ion, 4
Ionenaustauscher, 180

Ionenaustauschermembran, 460
Ionenbeweglichkeit, 134, 157, 260, 261, 519
Ionengrenzleitfähigkeit, 143
Ionenprodukt, 52, 421
 Wasser, 473
Ionenradius, 17
Ionisation, 14, 101
Ionisationsenergie, 11, 39
Ionisationsgrad, 105
Ionisierung, 27

K

Kaliumpermanganat, 59
Kaliumrhodanid, 533
Kaliumthiocyanat, 161
Kalorimeter, 452
Kapazität, 433
Kathode, 230
Katholyt, 230
Kationensäure, 347
Kernradius, 3
Klemmenspannung, 77
Knallgas, 43, 122, 421
Knallgasprobe, 122
Kohlrausch'sches Gesetz, 143, 188
Komplex, 293
Konduktivität, 74
Konfiguration, 8
Konstante
 Avogadro, 44
 Boltzmann, 313
 Faraday, 143, 261, 276, 291, 294
 Planck, 30, 80
Konstante (Tabelle), 518
Konzentrationsausgleich, 290
Konzentrationsgradient, 349, 351
Konzentrationsprofil, 350
Konzentrationszelle, 288, 292
Kreisfrequenz, 196
Kristallgitter, 13
 Graphit, 95
 Silizium, 89
Kristallisation, 57
Kupfertetraminkomplex, 293, 331
Kurzschlussstrom, 77
Küvette, 282

L

Ladung, 68
Ladungszahl, 132, 260
Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz, 284
Lastwiderstand, 77
Leerlaufspannung, 77, 237, 398, 400, 415
Leistung, 72
Leistungsdichte, 433
Leitfähigkeit, 157
 elektrische, 74
 Messzelle, 142
 molare, 142, 143
Leitwert, 73, 74
Lichtbogen, 112, 113
Lichtgeschwindigkeit, 5, 80
Linearisierung, 272
 Tabelle, 514
Lithium-Ionen-Zelle, 450
Logarithmen, 513
Lorentzkraft, 149, 157, 233
Löslichkeitsprodukt, 52, 299, 418, 526
Lösungsdruck, 290
Lösungsenthalpie, 34, 36

M

Magnetfeld, 148, 149
Magnetohydrodynamik, 154
Manganometrie, 59
Massenzahl, 2
Maximallast, 400
Maxwellverteilung, 99, 103
Membran, 377
 semipermeable, 236
Membranverfahren, 374
Metathesereaktion, 49
Methanol, 49, 471
MHD-Durchflussmesser, 158
Mischoxid, 488
Mizelle, 166
Molarität, 262

N

Nachweisreaktion, 532
Nafion, 378, 463
Natriumhydroxid, 33
Natriumthiosulfat, 355
Nebenreaktion, 376

Nernst-Gleichung, 290, 342, 422, 461, 472, 501
Neutralisation, 260
NHE (Normal-Wasserstoff-Elektrode), 237
Normalbedingung, 45
Normalpotential, 523
Normbedingung, 518
Normdruck, 237
Normvolumen, 45
NTC-Widerstand, 94, 313
Nulldurchgang, 115

O

Oettelsche Lsg., 344
Ohm, 72
Ohmsches Gesetz, 72, 191
Oktettregel, 17
Orbital, 4, 8
Ordnungszahl, 2
Oxalsäure, 60
Oxidation, 45, 55
Oxidationszustand, 399
Oxonium, 23

P

Parallelreaktion, 375
Passivierung, 250
PEM-Membran, 460
Periodensystem, 528
pH, 52
Photodiode, 82
Photoeffekt, 80
Photolyse, 39
Photometrie, 186, 282
Photon, 80
Photosynthese, 312
Planck-Konstante, 5, 30, 80, 518
Plasma, 109, 110, 112, 115
Platine, 347, 352
Polarisation, 245
Potential, 70
Potentiostat, 245
Pourbaix-Diagramm, 474

R

Radikal, 17
Radius

Atom-, 19
Bahn-, 152
Ionen-, 16, 134
Kern-, 3
Raffination, 340
Rauchgasreinigung, 57
Reaktionsgeschwindigkeit, 90, 269
Reaktionskoordinate, 299
Reaktionsquotient, 501
Redox-Flow-Zelle, 470
Redoxreaktion, 348
Reduktion, 55
Reihenschaltung, 75
Rekombination, 88
Resistivität, 73, 125
Restivität, 96
Retentionszeit, 118
Reynoldszahl, 133
Ritz-Rydberg-Gleichung, 25
Röntgenfluoreszenz, 345
Rydberg-Konstante, 5, 25, 27, 518

S

Saha-Eggert-Gleichung, 104
Salpetersäure, 114
Salzsäure, 48
Salzschmelze, 171, 177
Sauerstoff
 Elektrode, 242, 473
 Löslichkeit in Wasser, 307
Säure, 22
Scheitelwert, 196
Schmelzflusselektrolyse, 374
Schwefelsäure, 35
Schwefelwasserstoff, 54
SDS, 165
Shunt, 78
 Berechnung, 497
Siemens, 73
Spannungsquelle, 76
Spannungsreihe, 237
 Tabelle, 523
Spannungsteiler, 75
Standardpotential, 290
Stefan-Boltzmann-Konstante, 518
Stickstoffoxid, 113
Stöchiometrie, 43
Stöchiometrikoeffizient, 44

Stoffstromdichte, 348
Strippung, 310
Strom, 68
Stromausbeute, 367, 392
Stromdichte, 74, 89, 341
Sutherland-Gleichung, 109

T

Tafel-Gerade, 249, 255
Temperaturkoeffizient, 94, 195
Temperaturtransient, 200, 489
Thermoanalyse, 173
Thiocyanat, 186
Titration
 konduktomerische, 260
 potentiometrische, 297
Tonzylinder, 227
Transmission, 285
Trennstelltrafo, 202

U

Überladen, 421
Überspannung, 242
Umladung, 348
Umsalzung, 49

V

Valenzband, 87
Varlenzband, 87
Verdünnungseffekt, 299
Verlustleistung, 77

Verseifung, 268
Verweilzeit, 121, 292
Verzögerungszeit, 184
Viskosität, 109, 349
Vollentsalzung, 181
Volt, 70
Voltmeter, 78, 289

W

Wasser
 Stoffdaten, 527
Wasserstoffelektrode, 237
Wasserstoffversprödung, 56
Watt, 72
Watts-Lösung, 371
Wechselspannung, 196
Wehneltzylinder, 152
Weldonprozess, 58
Wertigkeit, 59
Widerstand, 71
 Ohmscher, 76
 spezifischer, 73
Widerstandskraft, 132
Wirkungsgrad
 Coulombwirkungsgrad, 424
 Energiewirkungsgrad, 424
 Integraler, 424
 Nutzwirkungsgrad, 424

Z

Zellspannung, 289, 290, 398