

„Chemie fürs Leben“

Elektrochemie

1. Konzeptbaustein: Von der „Strom leitenden“ Kartoffel zur Elektrolyse

-

Einführung in die Elektrochemie

- ein schülerorientiertes Konzept zur Behandlung des Themas Elektrochemie

-

- Stand: Dezember 2016 -

Inhaltsübersicht Gesamtkonzept

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

Inhaltsverzeichnis 1. Konzeptbaustein

Einleitung	1
Probleme der Schul-Elektrochemie und das Ziel dieser Arbeit	2
Bekannte Schülerfehlvorstellungen zum Thema Elektrochemie	2
Fehlvorstellungen zum Ladungstransport im Elektrolyten	2
Fehlvorstellungen zur Elektrolyse.....	3
Fehlvorstellungen zu Anode und Katode.....	4
Fehlvorstellungen zu Minus- und Pluspol.....	4
Ziel und Grundsätze der Arbeit	5
Aufbau der Unterrichtskonzeption	8
Von der Strom leitenden Kartoffel zur Elektrolyse	9
Hinweise zum Text.....	9
Notwendige Vorkenntnisse der Schüler	9
1. Der Einstieg	9
Versuch 1: Die Musikkartoffel.....	10
2. Nachweis der elektrischen Leitfähigkeit	11
Versuch 2: Die Kartoffel als elektrischer Leiter.....	11
3. Nachweis der elektrischen Leitfähigkeit durch Ionen	12
Versuch 3: Leitfähigkeit von „reinem“ Wasser ohne und mit Zusätzen	12
4. Der Mechanismus der „Ionenleitung“	14
Versuch 4a: Ionenverschiebung der Anionen.....	14
Versuch 4b: Ionenverschiebung der Kationen.....	15
Versuch 4c: gleichzeitige Ionenverschiebung von An- und Kationen	16
Versuch 4d: gleichzeitige Ionenverschiebung von An- und Kationen (Demo).....	17
Versuch 5a: Was zieht die Ionen an? (Filterbrücke).....	19
Versuch 5b: Was zieht die Ionen an? (Folie um Elektrode)	21
Versuch 6: Elektrolyse von Natriumsulfat-Lösung.....	23
Animation zu Versuch 6	25
5. Die Vielfalt der Möglichkeiten ... wir variieren	29
1. Variation: Ersatz von Sulfat-Anionen durch Chlorid-Anionen	29
Versuch 7a: Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung.....	29
Versuch 7b: Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung (Demo).....	31
Versuch 8: Ionenverschiebung bei der Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung.....	32
Animation zu Versuch 7	33
2. Variation: Ersatz von Natrium-Kationen durch Kupfer(II)-Kationen	34
Versuch 9a: Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung	34
Versuch 9b: Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung (Demo)	35

Versuch 10: Ionenverschiebung bei der Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung	36
Animation zu Versuch 9.....	37
3. Variation: Ersatz von Kohle- oder Eisenelektroden durch Kupferelektroden.....	38
Versuch 11: Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung an Kupferelektroden	38
Versuch 12: Ionenverschiebung bei der CuCl_2 -Elektrolyse an Kupferelektroden	39
Animation zu Versuch 11.....	40
6. Zusammenfassung zur Elektrolyse	42
Versuch 13: Hittorf-Elektrolyse	42
Animation zu Versuch 13.....	44
Versuch 14: Elektrolyse in einer Kartoffel.....	45
7. Der Effekt der Überspannung	48
Versuch 15: Elektrolyse einer ZnSO_4 -Lösung mit variablen Katoden (Demo).....	48
Versuch 16: Elektrolyse von Kaliumhydroxid-Lösung.....	53
Versuch 17: Überspannungs-Elektrolyse in der Petrischale.....	55
8. Das „kombinierte“ Faraday'sche Gesetz.....	60
Versuch 18: Elektrolyse von Kaliumhydroxid-Lösung im Spritzen-Hofmann	60
Versuch 19: Das U-Boot Desaster.....	66
Zusammenfassung	68
Anhang	69
Allgemeine Hinweise	69
Die passivierte Eisenelektrode	70
Reihenschaltung von 9-V-Batterien.....	72
Lagerung polierter Eisenelektroden.....	73
Präparation von Einmachfolie.....	73
Materialquellen	74
Bezugsquellen der Animationen	74
Literaturverzeichnis.....	75

Einleitung

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

Probleme der Schul-Elektrochemie und das Ziel dieser Arbeit

Bekannte Schülerfehlvorstellungen zum Thema Elektrochemie

In einer von MAROHN deutschlandweit durchgeführten Studie an fast 4000 Schülern¹ der gymnasialen Oberstufe [Marohn 1999] konnte gezeigt werden, dass gravierend falsche Vorstellungen von Schülern gerade zu den grundlegenden Unterrichtsinhalten der Elektrochemie, wie dem Ladungstransport im Elektrolyten, der Elektrolyse, Anode bzw. Katode² und Plus- bzw. Minuspol vorlagen. Teilweise unterlagen fast zwei Drittel der befragten Schüler den aufgedeckten Fehlvorstellungen. Die Studie wurde durch Einzelinterviews von BURGER [Burger 2000] ergänzt. Insgesamt konnten MAROHN und BURGER 44 Fehlvorstellungen aufdecken, welche die Erkenntnisse früherer Studien teilweise bestätigten, aber auch widerlegten (siehe [Marohn 1999]). Insgesamt ist die Studie von MAROHN und BURGER die umfang- und erkenntnisreichste zum Verständnis der Elektrochemie der letzten Jahre. Im Folgenden werden die gravierendsten, aufgedeckten Schülerfehlvorstellungen kompakt dargestellt.

Fehlvorstellungen zum Ladungstransport im Elektrolyten [Marohn 1999]

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

¹ Zur besseren Lesbarkeit wird im Folgenden der Begriff „Schüler“ geschlechtsneutral verwendet.

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

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

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

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

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

Fehlvorstellungen zur Elektrolyse [Marohn 1999]

Über die Hälfte der von MAROHN befragten Schüler verstanden die Elektrolyse als „Spaltung“ des Elektrolyten in Ionen. Vor der Elektrolyse sind An- und Kationen als Verbindungen vereint und werden erst durch eine äußere Spannung „zerrissen“. Dieser Fehlvorstellung liegt eine unverständene Dissoziationstheorie³ zu Grunde. Die Schüler können sich nicht vorstellen, dass positive und negative Ionen nebeneinander in einer Lösung „treiben“ ohne sich anzuziehen.

³ gemeint ist die freiwillige Dissoziation von Salzen in Ionen

Anmerkung des Autors: Es ist vorstellbar, dass sich Schüler, welche dieser Fehlvorstellung unterliegen, sehr schwer damit tun, einen Leitungsmechanismus durch Ionen nachzuvollziehen und eher die Vorstellung von der Leitung „freier“ Elektronen durch den Elektrolyten bevorzugen.

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

Fehlvorstellungen zu Anode und Katode [Marohn 1999]

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

An der Anode findet die Oxidation statt.

An der Katode findet die Reduktion statt.

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

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

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

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

Fehlvorstellungen zu Minus- und Pluspol [Marohn 1999]

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

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

Ziel und Grundsätze der Arbeit

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

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

Plus- oder Minuspol der Spannungsquelle angesprochen werden. In Galvani'schen Zellen hingegen können Anode und Katode mit Minus- und Pluspol bezeichnet werden, weil Galvani'sche Zellen Spannungsquellen sind.

Definition Pol und Elektrode

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

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

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

Elektroden sind Elektronenleiter, die in einen anderen Stoff hineinragen.

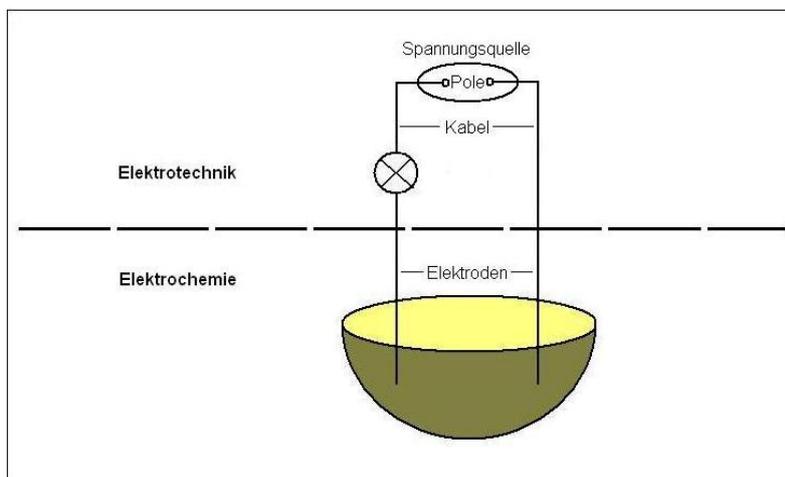


Abbildung 1: Unterscheidung Pol und Elektrode

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

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

10. Schülerexperimente sollen so oft wie möglich durchgeführt werden, um die Motivation zu steigern, manuelle Fähigkeiten zu schulen und zum aktiven Handeln anzuregen!

[Flint 2001, S. 71f]

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

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

Aufbau der Unterrichtskonzeption

Die vorliegende Unterrichtskonzeption stellt einen möglichen Gang durch die Schul-Elektrochemie dar. Es war dem Autor nicht möglich und wurde auch nicht für notwendig erachtet, alle Unterrichtsinhalte, welche in die Schul-Elektrochemie insgesamt einfließen können, in der vorliegenden Unterrichtskonzeption zu „verbauen“. Vielmehr wurde eine Auswahl der wichtigsten Inhalte getroffen. Diese orientierte sich, abgesehen von den Kerninhalten der Elektrochemie wie Elektrolyse, Galvani'sche Zelle, Nernst'sche Gleichung u. v. m., an den von MAROHN [Marohn 1999] und BURGER [Burger 2000] aufgedeckten Schülerfehlvorstellungen. Es wurde darauf geachtet, dass gerade diese Fehlvorstellungen durch die Inhaltsauswahl zumindest theoretisch vermieden werden können. In den Themen selbst wurde großer Wert auf Verallgemeinerungen gelegt. Es sollen Grundprinzipien herausgearbeitet werden, um den Schülern die Vernetzung der elektrochemischen Themen untereinander und den Überblick über die Vielzahl der Möglichkeiten in der Elektrochemie zu erleichtern. Außerdem steht die selbstständige Schülerarbeit im Vordergrund, weshalb die beschriebenen Experimente zum Großteil als Schülerexperimente ausführbar sind (siehe Ziel und Grundsätze der Arbeit).

Die gesamte Unterrichtskonzeption gliedert sich in vier Konzeptbausteine wie folgt:

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

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

Von der Strom leitenden Kartoffel zur Elektrolyse

Hinweise zum Text

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

Notwendige Vorkenntnisse der Schüler

Um die vorliegende Unterrichtseinheit für die Schüler erfolgreich durchführen zu können, sollte die Dissoziationstheorie und der erweiterte Redoxbegriff mit Oxidationszahlen von den Schülern verstanden sein. Besonders die Dissoziationstheorie ist die Grundlage für das Verständnis des Leitungsvorganges im Elektrolyten und damit der Elektrolysen und Galvani'schen Zellen.

1. Der Einstieg

Der Einstieg in die Unterrichtseinheit sollte möglichst originell erfolgen, um die Schüler für das Thema zu motivieren. Er sollte Fragen aufwerfen, welche als Anknüpfung für anschließende Untersuchungen dienen.

Folgendes Szenario könnte den Schüler als Einstieg dargeboten werden:

Der Schüler XY plant für seine Freunde und sich eine Party. Um gute Musik spielen zu können, besorgt er sich einen mp3-Player und leistungsfähige Lautsprecher. Als die Party dann beginnen soll, stellt er mit Erschrecken fest, dass er den mp3-Player und die Lautsprecher nicht miteinander verbinden kann. Beide Anschlusskabel münden in jeweils einem Stecker, an Stelle von Stecker und Buchse. Was soll er nun tun?

Statt lange zu suchen, erinnert er sich an seinen Chemieunterricht und besorgt sich schnell eine Kartoffel

Versuch 1: Die Musikkartoffel (inspiriert durch [Gruß 2007])

Geräte: „Musikquelle“ (z.B. CD-Player, Radio, mp3-Player mit möglichst großer Lautstärke) mit passendem Anschlusskabel, Lautsprecher (z.B. Aktiv-PC-Lautsprecher mit ca. 30 Watt Sinus-Leistung) mit passendem Anschlusskabel (Beide Anschlusskabel so wählen, dass sie nicht verbunden werden können!)

Chemikalien: Speisekartoffel

Durchführung: Die Musikquelle und der Lautsprecher werden mit ihrem jeweiligen Kabel verbunden und die Musikquelle mit hoher Lautstärke gestartet. Beide Kabelenden werden direkt nebeneinander in eine Kartoffel gesteckt. Der Abstand der Anschlüsse in der Kartoffel kann variiert werden.

Beobachtungen: Mit dem Einstecken beider Anschlüsse in die Kartoffel ertönt die Musik. Bei zunehmendem Abstand der Anschlüsse in der Kartoffel nimmt die Lautstärke stark ab.

Deutung: Musik wird durch elektrischen Strom (hochfrequenter Wechselstrom) übertragen. Die Kartoffel muss demnach, ähnlich einem Metall, den elektrischen Strom leiten.

Überleitung zu Versuch 2: Das eventuell bei den Schülern hervorgerufene Erstaunen kann nun in Diskussion mit dem Lehrer zu einer konkreten, bearbeitbaren Fragestellung / einem konkreten Arbeitsauftrag führen, wie z.B. „Leitet eine Kartoffel nur den speziellen Strom der Musikübertragung oder ist sie ähnlich einem Metall auch für „normalen“ Strom leitfähig?“.

Ist diese Problemlage von den Schülern verstanden worden, kann mit der Untersuchung einzelner Kartoffelinhaltsstoffe (Versuch 3) fortgefahren werden.

2. Nachweis der elektrischen Leitfähigkeit

Versuch 2: Die Kartoffel als elektrischer Leiter

Geräte: Batterie (4,5 V oder 9 V), 2 Stahlnägel oder 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen), Low-Current-LED (leuchtet ab 2 mA)

Chemikalien: Speisekartoffel

Durchführung: Eine Batterie, eine LED und zwei Nägel werden mit Kabeln zu einem Stromkreis verbunden. Auf die Polung der LED ist zu achten (kurzer Fuß an den Minuspol der Spannungsquelle)! Beide Stahlnägel werden miteinander in Kontakt gebracht, um den Stromkreis und die LED zu testen. Anschließend werden beide Nägel im Abstand von maximal 5 mm in die Kartoffel gesteckt.

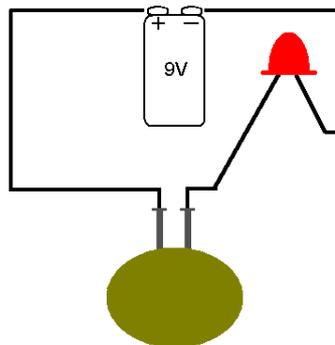


Abbildung 2: Aufbau Versuch 2

Beobachtungen: Bei geschlossenem Stromkreis leuchtet die LED. Stecken die Nägel in der Kartoffel, dann leuchtet die LED ebenfalls, aber deutlich schwächer.

Deutung: Die Kartoffel leitet definitiv den elektrischen Strom. Sie leitet den Strom aber schlechter als die metallischen Nägel.

Praktischer Hinweis: Die Funktionsfähigkeit einer LED konnte in zahlreichen Versuchen problemlos direkt an einer 9-V-Batterie getestet werden, ohne dass diese zerstört wurde.

Überleitung zu Versuch 3: Nachdem die vermutete, elektrische Leitfähigkeit der Kartoffel anschaulich bewiesen ist, könnten die Schüler Hypothesen zur Ursache der Leitfähigkeit aufstellen. Wahrscheinlich ist, dass die Leitfähigkeit mit den in der Kartoffel enthaltenen Stoffen zusammenhängt. Da die Kartoffel im Wesentlichen aus Wasser, Stärke, Zucker, organischem Material und Salzen besteht, könnten von den Schülern eventuell mehrere Hypothesen über die Ursache der elektrischen Leitfähigkeit aufgestellt werden. In einem klärenden Experiment sollten dann die einzelnen Bestandteile der Kartoffel auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht werden.

3. Nachweis der elektrischen Leitfähigkeit durch Ionen

Didaktische Anmerkung: In der Regel werden die Schüler bereits wissen, dass nur die Lösungen den elektrischen Strom leiten, in denen frei bewegliche Ionen enthalten sind. Dieses Wissen kann dann reaktiviert und das folgende Experiment als Bestätigungsexperiment gestaltet werden.

Versuch 3: Leitfähigkeit von „reinem“ Wasser ohne und mit Zusätzen

Geräte: 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen) oder 2 passivierte Stahlnägel⁴ (siehe Anhang), 5 50-mL-Bechergläser, Glasstab, 9-V- oder 4,5-V-Batterie, 2 Kabel, 4 Klemmen, Glühbirne mit Halterung (Glühbirne: 0,20 - 0,30 A bei 9-V-Batterie; 0,07 - 0,10 A bei 4,5-V-Batterie)

Chemikalien: Leitungswasser, Stärke, Zucker, Öl, Glaubersalz (Na_2SO_4)

Durchführung: Die Schaltung wird wie unten gezeigt aufgebaut. Mit dem Testen von „reinem“ Wasser wird begonnen. Die Nägel sollten einen Abstand von mindestens 1 cm haben. VORSICHT: Berühren sich die Nägel kann die Glühbirne durchbrennen. In weiteren Bechergläsern wird dem Wasser jeweils ein anderer Stoff (Stärke, Zucker, Öl, Glaubersalz) hinzugegeben und die Leitfähigkeit der Lösung überprüft.

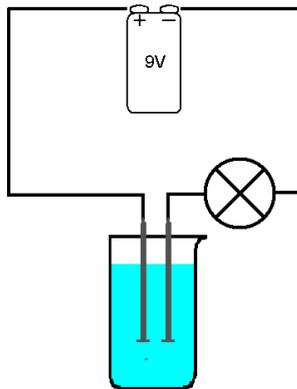


Abbildung 3: Aufbau Versuch 3

Beobachtungen: Die Lampe leuchtet nur bei der Glaubersalz-Lösung. Nur in der Glaubersalz-Lösung ist eine deutliche Stoffumwandlung in Form von Gasentwicklungen an den Elektroden beobachtbar.

Deutung: Wenn sich im Wasser Ionen befinden, leitet die Lösung den elektrischen Strom. Wenn Strom fließt, finden Stoffumwandlungen, also chemische Reaktionen, statt.

Fachlicher Hinweis: An den Elektroden wird Wasser zersetzt, H_2 - und O_2 -Entwicklung.

Didaktische Anmerkung: Die Schüler sollen bei dem Versuch erkennen, dass für die elektrische Leitfähigkeit einer Flüssigkeit ein gelöstes Salz notwendig ist. Außerdem sollten

⁴ Die passivierten Stahlnägel sind in diesem Versuch als Alternative zu den Kohleelektroden gedacht.

die Schüler wissen, dass Salze in wässrigen Lösungen in Ionen dissoziieren und somit die frei beweglichen Ionen in der Lösung als Ursache für die elektrische Leitfähigkeit erkennen (siehe Voraussetzungen). Es muss hervorgehoben werden, dass keine Elektronen durch die Lösung fließen, denn dann hätte auch bei „reinem“ Wasser eine Leitfähigkeit feststellbar sein müssen.

An dieser Stelle kann sinnvoll die Definition des Elektrolyten erfolgen.

Definition Elektrolyt

Ein Elektrolyt ist ein Medium, das durch frei bewegliche Ionen elektrisch leitfähig ist.

Die einfachste Art einen Elektrolyten herzustellen, ist das Lösen eines Salzes in Wasser.⁵

Überleitung zu Versuch 4a/b, 4c oder 4d: Dass an den Nägeln chemische Reaktionen stattfinden, sollte als Effekt festgehalten werden. Zusammen mit den Schülern könnten nun Hypothesen zum Mechanismus der elektrischen Leitung im Elektrolyten aufgestellt werden. Was passiert mit den Ionen?

Ist das geschehen, können zur Aufklärung des Mechanismus die folgenden Versuche des 4. Kapitels durchgeführt werden.

⁵ Der Verweis auf andere Elektrolyte wie z.B. Salzschnmelzen, organische Elektrolyte (ionische Flüssigkeiten), Festelektrolyte (ionenleitende Keramiken z.B. in der Lambda-Sonde) ist sinnvoll.

4. Der Mechanismus der „Ionenleitung“

Versuch 4a: Ionenverschiebung der Anionen

Geräte: 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen) oder 2 passivierte Stahlnägel (siehe Anhang), Gleichspannungsquelle (20 – 30 V) oder mindestens 3 zusammengesteckte 9-V-Batterien (siehe Anhang), Objektträger, weißes Garn oder Zwirn aus Baumwolle, Pinzette, Filterpapier, Schere, Pipette, 2 Kabel mit 4 Klemmen

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Durchführung: Ein Objektträger wird wie unten dargestellt präpariert. Dazu wird das trockene Filterpapier mit den Elektroden und den Anschlussklemmen auf dem Objektträger fixiert und anschließend mittels Pipette mit Natriumsulfat-Lösung getränkt. Eventuell muss das Filterpapier dann durch Drehen der Elektroden gestrafft werden. Die überschüssige Lösung sollte mit saugfähigem Papier entfernt werden. Quer über das Filterpapier wird ein mit Cochenillerot getränktes Stück Garn gelegt und die Spannung auf 20 - 30 V hoch geregelt.

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) ist ein 5 - 6 mm breiter, roter

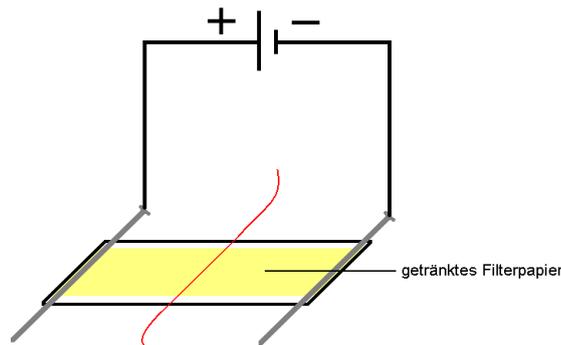


Abbildung 4: Aufbau Versuch 4a

Streifen vom Garn aus in Richtung der Elektrode, welche mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist, sichtbar. Durch das Garn ist die Startlinie des Farbstoffes jederzeit erkennbar. An den Elektroden ist eine leichte Gasentwicklung beobachtbar.

Deutung: Cochenillerot besteht aus einem Anion, welches eine rote Farbe hervorruft, und einem keine Farbe hervorruhenden Kation. Daraus kann geschlossen werden, dass bei Stromfluss entweder nur die Anionen oder die An- und Kationen zu einer Elektrode verschoben werden.

Fachlicher Hinweis: Cochenillerot besteht aus einem dreifach negativ geladenen Anion, welches eine rote Farbe hervorruft, und drei Natrium-Ionen. Das Cochenille-Anion wird zusammen mit den Sulfat-Ionen des Natriumsulfats zum Ladungsausgleich an die Elektrode gezogen, an der die Oxidation stattfindet. Denn an dieser Elektrode (Anode) werden Teilchen (Wassermoleküle) durch Elektronenabgabe positiviert (oxidiert) (z.B. $3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$). Der Elektrolyt an dieser Elektrode enthält demnach mehr positiv als

negativ geladene Ionen und zieht deshalb negative Ionen und damit auch die Ionen des Farbstoffes an. An der anderen Elektrode wird ebenfalls Wasser zersetzt.

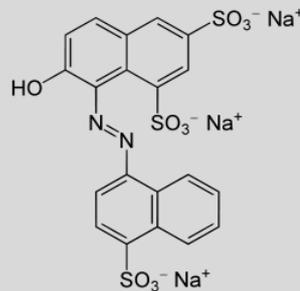
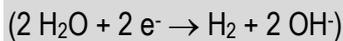


Abbildung 5: Cochenillerot A

Praktischer Hinweis: Das Filterpapier kann bei hoher Raumtemperatur und Luftzug schneller austrocknen, was den Versuch frühzeitig abbricht! Um dem vorzubeugen, kann das getränkte Filterpapier zweilagig auf den Objektträger gelegt werden.

Bei Verwendung von Kohle-Elektroden kann die Elektrode vom Pluspol der Spannungsquelle (Anode) geringe, oberflächige Auflösungserscheinungen zeigen, denn der entstehende Sauerstoff reagiert zum Teil mit dem Elektrodenmaterial zu Kohlenstoffdioxid.

Didaktische Anmerkung: Die Schüler sollten vor Versuchsbeginn über den salzartigen Aufbau von Cochenillerot informiert werden, wobei es aber nebensächlich ist, die Struktur des Anions genau zu betrachten. Es kommt lediglich auf die Ladung und die Verschiebungsrichtung der Ionen an.

Es sollte auch noch keine Begründung für die Ionenverschiebung gegeben werden. Vielmehr muss vermieden werden, dass die Schüler zu dem Schluss kommen, dass die Elektroden sich durch den Kontakt zum Plus- oder Minuspol der Spannungsquelle aufladen und dadurch die Ionen anziehen. Dem ist nicht so!

Überleitung zu Versuch 4b: Ob sich nun die Anionen und Kationen gleich oder entgegengesetzt verhalten, bleibt zu prüfen. Dazu ist jedoch ein Farbstoff notwendig, in dem die Kationen eine Färbung verursachen, z.B. Methylenblau-Lösung.

Versuch 4b: Ionenverschiebung der Kationen

Geräte: siehe Versuch 4a

Chemikalien: Methylenblau-Lösung $c(\text{Mb}) = 0,0125 \text{ mol/L}$ {0,4 Gew%; $M(\text{Mb}) = 319,86 \text{ g/mol}$ }, Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Durchführung: Die Durchführung erfolgt wie unter Versuch 4a beschrieben, das Garn wird jedoch mit einer Methylenblau-Lösung getränkt.

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) ist ein 3 - 4 mm breiter, blauer Streifen vom Garn in Richtung der Elektrode sichtbar, die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist. Die Kationen werden also nicht zur gleichen Elektrode verschoben wie die Anionen, die Verschiebungsrichtung ist der der Anionen entgegengesetzt. An den Elektroden ist eine leichte Gasentwicklung beobachtbar.

Deutung: Methyleneblau besteht aus einem Kation, welches eine blaue Färbung hervorruft. Das Anion verursacht keine Färbung. Die An- und Kationen werden zu entgegengesetzten Elektroden verschoben.

Fachlicher Hinweis: Methyleneblau besteht aus einem einfach geladenen Kation, welches eine blaue Farbe hervorruft, und Chlorid-Ionen. Das Kation wird zusammen mit den Natrium-Ionen des Natriumsulfats zum Ladungsausgleich an die Elektrode gezogen, an der eine Reduktion stattfindet. Denn an dieser Elektrode (Katode) werden Teilchen (Wassermoleküle) durch Elektronenaufnahme reduziert, z.B. $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^- + 2 \text{e}^-$. Der Elektrolyt an dieser Elektrode enthält demnach mehr negativ als positiv geladene Ionen und zieht deshalb positive Ionen und damit auch die Ionen des Farbstoffes an. An der anderen Elektrode wird ebenfalls Wasser zersetzt, ($3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$).

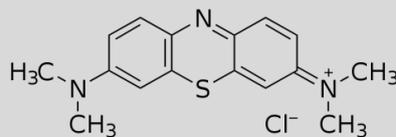


Abbildung 6: Methyleneblau

Praktischer Hinweis: wie zu Versuch 4a

Didaktische Anmerkung: wie zu Versuch 4a

Versuch 4c: gleichzeitige Ionenverschiebung von An- und Kationen

(alternativ zu 4a/b)

Geräte: siehe Versuch 4a

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Methyleneblau-Lösung $c(\text{Mb}) = 0,0125 \text{ mol/L}$ {0,4 Gew%; $M(\text{Mb}) = 319,86 \text{ g/mol}$ }, Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Durchführung: Die Durchführung erfolgt wie unter Versuch 4a beschrieben, nur unter Verwendung zweier farbgetränkter Garne. Das blaue Garn sollte näher an der Elektrode liegen, die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist (siehe unten). Der Abstand zwischen beiden Garnen sollte 3 - 4 mm betragen.

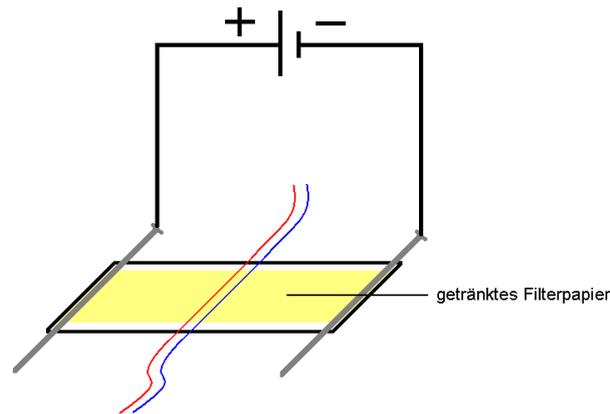


Abbildung 7: Aufbau Versuch 4c

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) sind ein 5 - 6 mm breiter, roter und ein 3 - 4 mm breiter, blauer Streifen ausgehend von den Garnen sichtbar. Die Farbstreifen zeigen in entgegengesetzte Richtungen. An den Elektroden sind leichte Gasentwicklungen beobachtbar.

Deutung: siehe Versuch 4a und 4b

Versuch 4d: gleichzeitige Ionenverschiebung von An- und Kationen (Demo)

Geräte: 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen), oder 2 passivierte Stahlnägel (siehe Anhang), Gleichspannungsquelle (30 V) oder mindestens 3 zusammengesteckte 9-V-Batterien (siehe Anhang), Objektträger, weißes Garn oder Zwirn (aus Baumwolle!), Pinzette, saugfähiges Papier, Einmachfolie (siehe Anhang), Schere, 2 Kabel mit 4 Klemmen

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Methylenblau-Lösung $c(\text{Mb}) = 0,0125 \text{ mol/L}$ {0,4 Gew%; $M(\text{Mb}) = 319,86 \text{ g/mol}$ }, Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Durchführung: Die Einmachfolie wird wie im Anhang beschrieben in vier Lagen übereinander gelegt und anschließend ca. 10 min in Natriumsulfat-Lösung zum Quellen eingelegt. Die getränkte, vierlagige Einmachfolie wird möglichst feucht (nicht abtropfen!) auf den Objektträger gelegt und die Elektroden wie unten dargestellt angebracht. Oberflächige Feuchtigkeit wird vorsichtig mit saugfähigem Papier entfernt, damit die Farbe der Garne nicht zerläuft. Zwei farbgetränkte Garne werden wie in Versuch 4c oder vier Garne wie unten dargestellt auf der Einmachfolie verteilt. Der Abstand zwischen den Garnen sollte 7 - 10 mm betragen. Erst der fertig präparierte Objektträger wird auf den Overhead-Projektor gelegt, denn die Einmachfolie trocknet auf der warmen Projektorfläche schnell aus. Aus diesem Grund sollte dann auch unmittelbar eine Gleichspannung von ca. 30 V entweder unter Verwendung einer entsprechenden Spannungsquelle oder durch mindestens drei zusammengesteckte 9-V-Batterien angelegt werden. (Tipp: Bei Verwendung eines Auflichtprojektors trocknet die Folie nicht so schnell aus!)

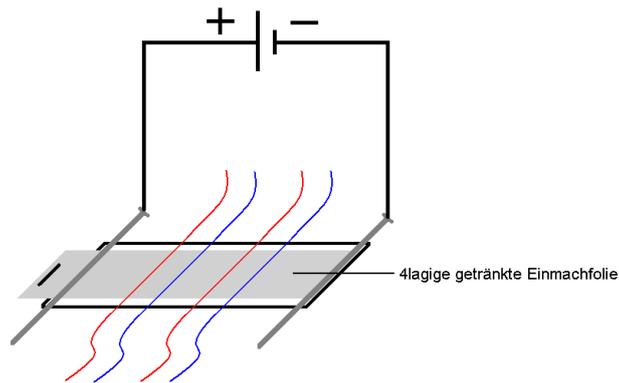


Abbildung 8: Aufbau Versuch 4d

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) sind zwei 3 - 4 mm breite, rote Streifen ausgehend von den roten Garnen in eine Richtung und 2 - 3 mm breite, blaue Streifen ausgehend von den blauen Garnen in die entgegengesetzte Richtung sichtbar.

Deutung: siehe Versuch 4a und 4b

Hinweis: Die Vier-Garn-Variante schließt aus, dass die Farbstoffe immer zur nächst gelegenen Elektrode verschoben werden, denn zu dieser Auffassung könnten Schüler in den Versuchen 4a/b und 4c kommen.

Zusammenfassung der Erkenntnisse der 4er Versuche: Die Schüler erkennen, dass bei Stromfluss durch einen Elektrolyten die An- und Kationen zu verschiedenen Elektroden verschoben werden. Diese Erkenntnis kann nun genutzt werden, um den Elektroden Namen (noch keine Definitionen!) zu geben. Die gleichen Namen, zwar anders begründet, hat schon der Elektrochemie-Urvater MICHAEL FARADAY für die Elektroden vergeben:

Namensgebung der Elektroden

Die Elektrode, zu der die Anionen verschoben werden, nennen wir Anode.

Die Elektrode, zu der die Kationen verschoben werden, nennen wir Katode.

Überleitung zu Versuch 5a: Die Schüler haben erkannt, dass der Leitungsmechanismus im Elektrolyten mit der entgegengesetzten Verschiebung von An- und Kationen zusammenhängt. Doch was ist die Ursache dieser Verschiebung und wie funktioniert das? Da die Ionen elektrische Ladungen tragen, liegt es nahe, auch eine elektrische Aufladung der Elektroden zu vermuten. Die Anode müsste sich positiv aufladen, um die negativen

Anionen anzuziehen und die Katode entsprechend negativ, für die positiven Kationen.⁶ Diese naheliegende, falsche und weit verbreitete Hypothese kann im folgenden Versuch untersucht werden!

Versuch 5a: Was zieht die Ionen an? (Filterbrücke)

Hinweis: Dieser Versuch macht wissenschaftlich gesehen wenig Sinn, da mehrere Parameter gleichzeitig verändert werden. Für den Chemieunterricht kann er jedoch sehr sinnvoll sein, weil er die Schüler davon überzeugen kann, dass die naheliegende „Aufladungstheorie“ der Elektroden nicht stimmen kann und so Fehlvorstellungen vermindert, Probleme beim Verständnis späterer elektrochemischer Themen verringert und weiterführende Untersuchungen motiviert werden.

Geräte: 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen), 15 25-mL-Bechergläser, Schere, Pipette, weißes Garn oder Zwirn (aus Baumwolle!), Gleichspannungsquelle (mind. 20 V) oder mind. 3 zusammengesteckte 9-V-Batterien (siehe Anhang), 50 cm Filterpapierstreifen (oder mehrere kurze Stücke), 2 Kabel mit Klemmen

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Durchführung:

1. Das Filterpapier wird zu einem langen Streifen (mindestens 50 cm, 2 cm breit) geschnitten oder zusammengelegt. Anschließend wird es in Natriumsulfat-Lösung getränkt. 15 25-mL-Bechergläser werden in einer Reihe (Öffnung unten) aufgestellt. Die Bechergläser 1, 2 und 3 (siehe Abbildung unten) werden umgedreht, randvoll mit Natriumsulfat-Lösung gefüllt und mit dem langen, getränkten Filterpapierstreifen wie unten dargestellt verbunden. Es ist darauf zu achten, dass die drei gefüllten Bechergläser gleich hoch gefüllt sind! Der Filterpapierstreifen wird leicht in die Lösung des 2. Becherglases gebogen.



Abbildung 9: Aufbau Versuch 5a

⁶ Zu diesem Zeitpunkt ist es verlockend, die Ursache der Aufladung in der Polung der Spannungsquelle zu suchen, was jedoch falsch ist und spätestens bei den Galvani'schen Zellen keinen Sinn mehr ergibt!

In die gefüllten Bechergläser 1 und 3 (außen) werden Kohleelektroden gestellt, anhaftende Gasblasen werden entfernt und die Elektroden mit den Polen der Spannungsquelle verbunden (Elektrode in Becherglas 1 an den Pluspol der Spannungsquelle). Danach wird ein Stück mit Lebensmittelfarbe getränktes Garn direkt vor die Elektrode des 1. Becherglases auf dem Filterpapier quer gelegt. Dann regelt man die Spannung auf mindestens 20 V hoch.

Während des Versuches kann mit einem Voltmeter demonstriert werden, dass zwischen den Elektroden vom Minus- und Pluspol der Spannungsquelle eine hohe Spannung anliegt. Die Elektroden sollten sehr genau beobachtet werden.

2. Nach etwa 10 Minuten wird die Elektrode aus Becherglas 3 dichter an die andere herangebracht (ca. 2 cm vom Garn entfernt, siehe Abbildung unten) und der Versuch nach weiteren 5 Minuten beendet.

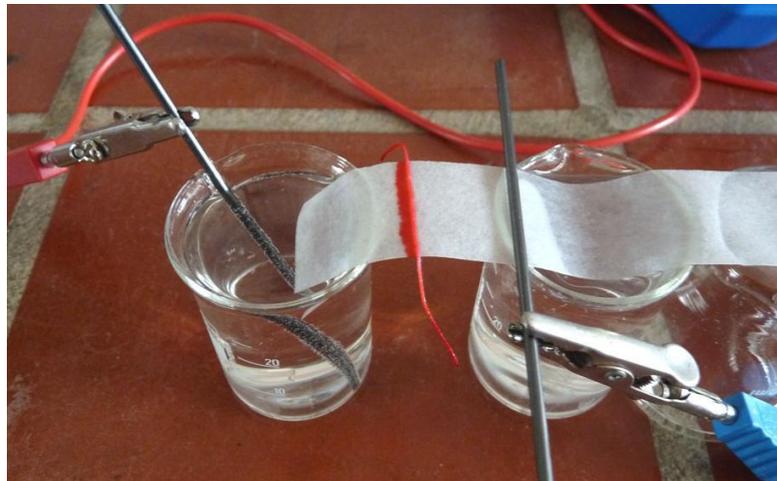


Abbildung 10: Verkürzung des Elektrodenabstandes

Beobachtungen: zu 1. An den Elektroden sind während des ersten Teils des Versuches keine Veränderungen beobachtbar. Der aufgebrauchte Farbstoff verteilt sich gering zu beiden Richtungen. Selbst nach 10 Minuten ist keine konkrete Verschiebungsrichtung des Farbstoffstreifens auszumachen.

zu 2. Im zweiten Teil des Versuches sind Stoffumwandlungen in Form von Gasentwicklungen an beiden Elektroden feststellbar. Der rote Farbstoff wird deutlich zur Elektrode vom Pluspol der Spannungsquelle verschoben.

Schlussfolgerungen: Es wurde versucht, beide Elektroden mit einer hohen Spannung entsprechend der Theorie „aufzuladen“ und dennoch wurden die Cochenille-Anionen nicht in Richtung einer Elektrode verschoben. Da die Ionen ihre Ladung wahrscheinlich nicht während des Versuches verloren haben, muss geschlossen werden, dass keine Aufladung der Elektroden stattgefunden hat.

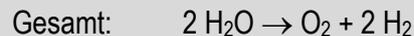
Im zweiten Teil des Versuches konnten an den Elektroden Stoffumwandlungen beobachtet werden. Sie sind der Beweis für an den Elektroden ablaufende, chemische Reaktionen.

Gleichzeitig wurden die Cochenille-Anionen deutlich in Richtung der Elektrode vom Pluspol der Spannungsquelle verschoben.

Es liegt also die Vermutung nahe, dass die Elektroden nicht aufgeladen wurden und stattdessen die chemischen Reaktionen an den Elektroden die Ionenverschiebung verursachen.

Fachliche Hinweise: Im ersten Teil des Versuches hat das Filterpapier durch seine Länge einen so hohen elektrischen Widerstand, dass kein nennenswerter Stromfluss und dadurch auch keine Reaktionen an den Elektroden zustande kommen. Der Farbstoff verteilt sich durch Diffusion geringfügig und gleichmäßig zu beiden Elektroden.

Im zweiten Teil wird die Länge und damit der Widerstand des Filterpapiers stark verringert, so dass folgende Reaktionen an den Elektroden ablaufen können:



Das Becherglas Nummer 2 bremst eine Verschiebung des Farbstreifens, hervorgerufen durch Verdunstung der Lösung aus dem langen Filterpapier und daraus resultierendem Lösungsfluss von außen nach innen.

Versuch 5b: Was zieht die Ionen an? (Folie um Elektrode)

(alternativ zu Versuch 5a)

Geräte: 3 Kohleelektroden (Bleistiftminen), 3 20-mL-Bechergläser, Schere, Pipette, weißes Garn oder Zwirn (aus Baumwolle!), Frischhaltefolie, Gleichspannungsquelle (mindestens 20 V) oder mind. 3 zusammengesteckte 9-V-Batterien (siehe Anhang), Filterpapier, 3 Kabel mit Klemmen, zwei Magnete

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Durchführung:

Vorversuch: Mit zwei Magneten, zwischen denen sich eine Lage Frischhaltefolie befindet, kann die Idee des Versuches erläutert werden: Trotz einer dünnen Folie zwischen zwei Magneten ziehen sie sich an. Wenn die Ionen durch die Elektroden angezogen werden, müsste die Anziehung auch durch eine dünne Folie stattfinden können.

Hauptversuch: Drei Bechergläser werden mit Natriumsulfat-Lösung gefüllt und mit zwei Filterpapierstreifen verbunden (siehe Abb. 11). Es muss darauf geachtet werden, dass alle Bechergläser exakt die gleichen Füllstände haben, anderenfalls können diese mit einer Pipette ausgeglichen werden. Alle Bechergläser werden mit einer Kohleelektrode versehen, wobei eine Kohleelektrode in einem der beiden linken Bechergläser mit Frischhaltefolie

umgeben wird. Das rechte Becherglas wird an den Minuspol der Spannungsquelle angeschlossen. Die beiden anderen Bechergläser werden mit dem Pluspol verbunden. Anschließend wird jeweils auf die Mitte der Filterpapiere ein Stück mit Lebensmittelfarbe getränktes Garn quer gelegt und die Spannung auf mindestens 20 V hoch geregelt.

Während des Versuches kann mit einem Voltmeter demonstriert werden, dass jeweils zwischen den Elektroden, zwischen Minuspol und Pluspol, eine gleich hohe Spannung anliegt.

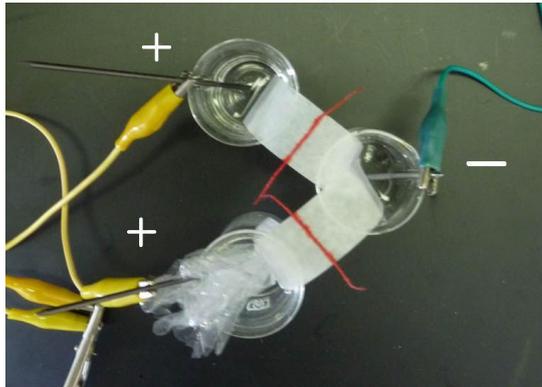


Abbildung 11: Aufbau Versuch 5b für eine sichtbare Anionenverschiebung

Beobachtungen: An beiden nicht umwickelten Elektroden kann eine Gasentwicklung beobachtet werden. Nach ca. 10 Minuten ist der rote Farbstoff nur zur nicht umwickelten Elektrode vom Pluspol der Spannungsquelle verschoben. Der Farbstoff auf dem anderen Filterpapier hat sich geringfügig zu beiden Elektroden verteilt.

Schlussfolgerungen: Obwohl zwei Elektroden mit dem gleichen Pol der Spannungsquelle verbunden sind, also nach der Theorie auch gleich positiv aufgeladen sein müssten, werden die Cochenille-Anionen nur zur nicht umwickelten Elektrode verschoben. An dieser Elektrode konnte eine Stoffumwandlung beobachtet werden, was ein Zeichen für eine ablaufende chemische Reaktion ist. Der Vorversuch zeigte, dass die dünne Folie Anziehungskräfte „durch“ lässt.

Es liegt also die Vermutung nahe, dass die Elektroden nicht aufgeladen wurden und stattdessen die chemischen Reaktionen an den Elektroden die Ionenverschiebung verursachen.

Fachliche Hinweise: Die an den Elektroden stattfindenden Reaktionen entsprechen denen aus Versuch 5a. Die dünne Folie hat einen solch hohen elektrischen Widerstand, dass kein merklicher Stromfluss und damit auch keine Elektrodenreaktionen stattfinden.

Der Versuch kann natürlich auch mit sichtbarer Kationenverschiebung durchgeführt werden. Die Elektroden müssen dann an den jeweils anderen Pol der Spannungsquelle angeschlossen und Methylenblau getränkte Garne verwendet werden (siehe Abb. 12).

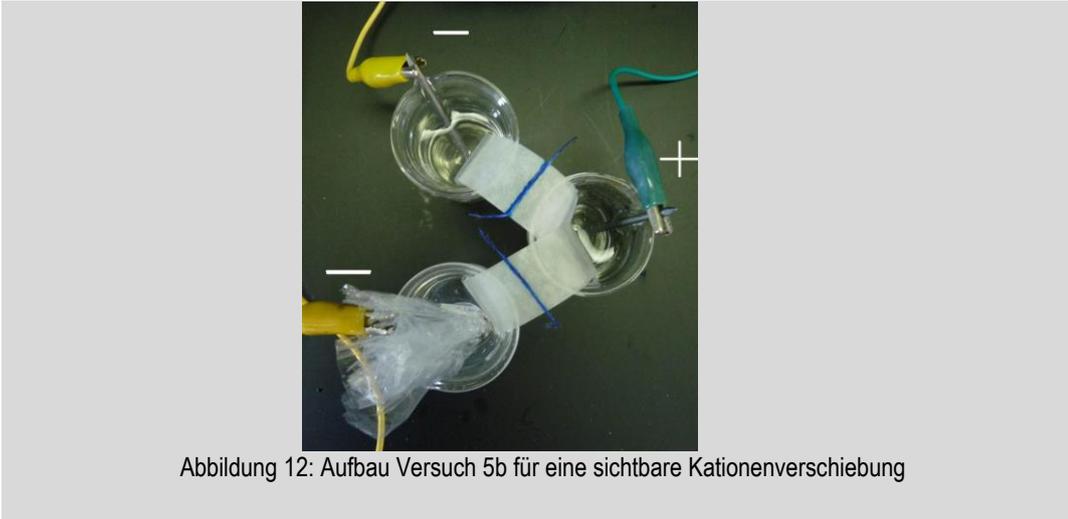


Abbildung 12: Aufbau Versuch 5b für eine sichtbare Kationenverschiebung

Überleitung zu Versuch 6: An den 5er Versuchen sollen die Schüler erkennen, dass die vorher aufgestellte Theorie der Elektrodenaufladung durch die Pole der Spannungsquelle nicht zutrifft und stattdessen die an den Elektroden ablaufenden, chemischen Reaktionen die Ionenverschiebung verursachen. Im Umkehrschluss bedeutet das:

Ohne Reaktionen an den Elektroden werden keine Ionen verschoben und es kann kein elektrischer Strom durch den Elektrolyten geleitet werden. Das ist ein grundlegender Unterschied zwischen Elektrolyten und Metallen!

Um den Leitungsvorgang im Elektrolyten vollständig aufzuklären, müssen die Schüler nur noch herausfinden, welche chemischen Reaktionen typischer Weise an den Elektroden ablaufen.

Versuch 6: Elektrolyse von Natriumsulfat-Lösung nach [Obendrauf 1998]

Geräte: 2 passivierte Stahlnägel ($\varnothing = 2,8$ mm; $L = 65$ mm, siehe Anhang), 9-V-Batterie oder Gleichspannungsquelle, 2 2-mL-Spritzen, Kneifzange, 2 Kabel mit 4 Klemmen, 250-mL-Becherglas oder kleine Kristallisierschale (breiter als die Nägel lang sind), 2 Wäscheklammern

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

Durchführung:

1. Der Versuch wird entsprechend Abb. 13 aufgebaut. Die Stahlnägel sollten einen Abstand von 2 - 3 cm haben. An beide Elektroden kann Indikatorpapier gehalten werden. (Als Katode kann natürlich auch ein nicht passivierter Stahlnagel eingesetzt werden.)
2. Zum Auffangen der Reaktionsprodukte werden die Luer-Konen der 2-mL-Spritzen mit einer Zange auf ca. die Hälfte ihrer Länge gekürzt und jeweils ein Nagel, wie in Abb. 14 dargestellt, in die Spritzen gesteckt. Die Nagelspitze muss einige Millimeter aus der Spritze

herausragen. Die Nägel müssen fest in den Spritzen sitzen (ggf. kann der halbe Luer-Konus an den Nagel angeschmolzen werden).

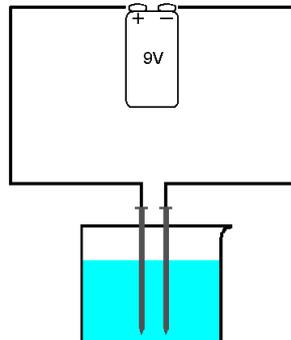


Abbildung 13: Aufbau Versuch 6.1

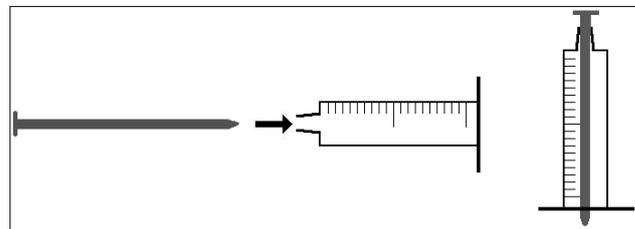


Abbildung 14: Präparation der Elektroden

Beide Spritzen mit Nagel werden in die Natriumsulfat-Lösung getaucht, um sie vollständig zu füllen und so am Becherglas befestigt, dass sie halb aus der Lösung ragen (Öffnung unten).

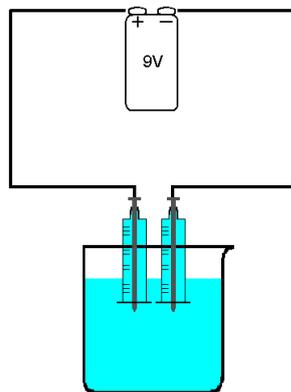


Abbildung 15: Aufbau Versuch 6.2

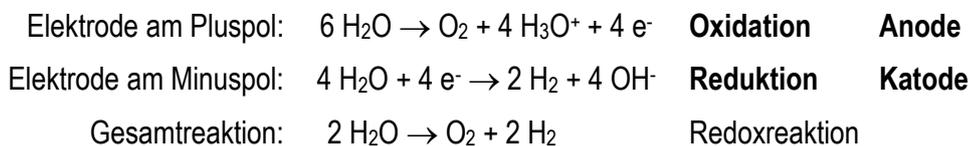
Ist die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundene Spritze mit 2 mL Gas gefüllt, werden die Füllstände beider Spritzen notiert. Anschließend wird weiter Gas entwickelt, bis beide Spritzen vollständig gefüllt sind.

Die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundene Spritze wird in der Lösung mit einem Finger verschlossen, aus der Lösung genommen und das enthaltene Gas mittels Knallgasprobe auf Wasserstoff getestet. Die mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbundene Spritze wird auf die gleiche Weise entnommen und das enthaltene Gas mittels

Spanprobe auf Sauerstoff getestet. VORSICHT: Die Spritzen sind aus Kunststoff und können schmelzen und brennen!

Beobachtungen: An beiden Elektroden ist eine Gasentwicklung festzustellen. Die mit dem Minuspol verbundene Elektrode zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die andere Elektrode. Das Indikatorpapier zeigt um die mit dem Minuspol verbundene Elektrode einen basischen und um die andere Elektrode ein sauren pH-Wert an. Ist die mit dem Minuspol verbundene Spritze mit 2 mL Gas gefüllt, befindet sich in der anderen Spritze ca. 1 mL Gas. Knallgas- und Spanprobe sind jeweils positiv.

Deutung: Durch den elektrischen Strom werden Stoffumwandlungen an beiden Elektroden hervorgerufen. Sie müssen erzwungen sein, denn ohne Zutun würde aus einer Natriumsulfat-Lösung kein Wasserstoff und Sauerstoff frei. Die Reaktionsgleichungen lauten wie folgt:



Die Zuordnung von Anode und Katode ist problemlos möglich, weil in den Versuchen 4 und 5 beobachtet wurde, wie die Elektroden angeschlossen sind und zu welcher Elektrode Anionen und Kationen jeweils verschoben werden.

Didaktische Anmerkung: Die Formulierung der Reaktionsgleichungen an den Elektroden muss wahrscheinlich mit Hilfe der Lehrkraft erfolgen. Durch Anwendung der Oxidationszahlen können die Reaktionen als Oxidations- und Reduktionsreaktion identifiziert werden.

Animation zu Versuch 6 verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang

Wie genau nun die aufgedeckten Reaktionen an den Elektroden die Ionenverschiebung im Elektrolyten verursachen, ist nicht leicht zu erkennen und sollte mit den Schülern ausführlich diskutiert werden. Unterstützend kann eine modellartige Computeranimation zu Versuch 6 (siehe Abbildung 16, Bezugsquellen siehe Anhang) den Zusammenhang deutlicher zeigen.

Hinweise zur Animation zu Versuch 6: Die untere Abbildung zeigt den Zustand des Elektrolyten vor der Elektrolyse. Im Elektrolyten befinden sich dissoziierte Ionen. In diesem Fall Natrium- und Sulfat-Ionen. Um besser erkennen zu können, dass die Anzahl von positiven und negativen Ladungen ausgeglichen ist, wurden zwei Natrium-Ionen zusammengefasst. Es herrscht Elektroneutralität im Elektrolyten. Die Wassermoleküle sind für eine höhere Übersichtlichkeit der Animation nur an den Elektroden eingezeichnet. Der graue Kasten in der äußeren Elektronenkette kann sowohl als Spannungsquelle (Elektrolyse) als

auch Verbraucher (Galvani'sche Zelle) gedeutet werden, denn der Leitungsmechanismus im Elektrolyten ist für beide Prozesse gleich. Die Vereinfachungen des Modells könnten „gewinnbringend“ im Sinne einer Modellkritik von den Schülern diskutiert werden.

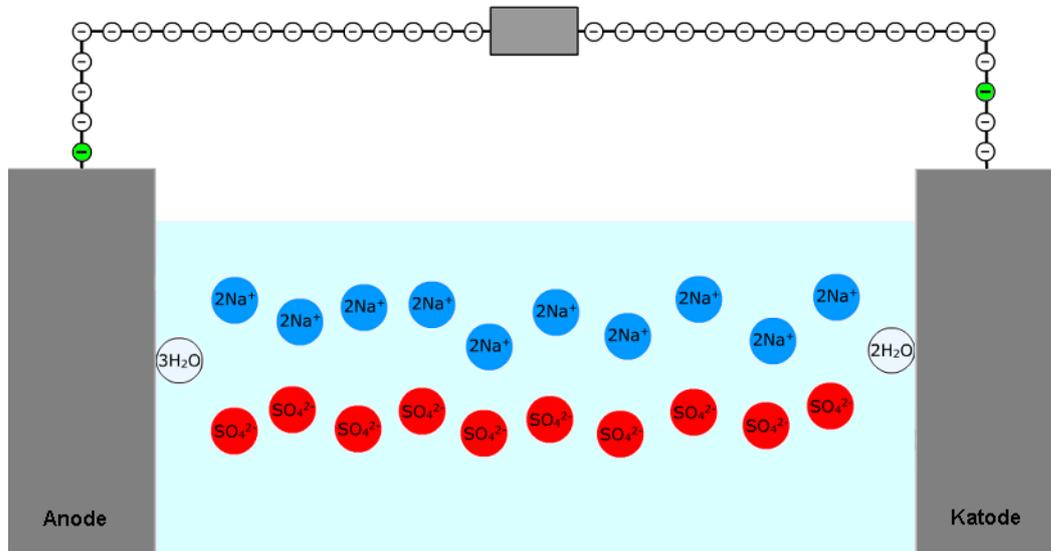
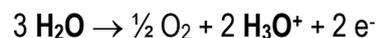


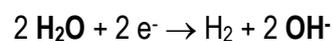
Abbildung 16: Standbild der Animation zu Versuch 6 vor der Elektrolyse einer Natriumsulfat-Lösung

Bei Stromfluss durch den Elektrolyten finden an den Elektroden chemische Reaktionen statt (siehe Abb. 17). An der linken Elektrode findet die in Versuch 6 erkannte Oxidation elektrisch ungeladener Wassermoleküle zu elektrisch positiv geladenen Oxonium-Ionen statt:



Die Elektronen fließen in die Anode und von dort in den äußeren Stromkreis. Im Elektrolyten direkt an der Anode bleiben zwei positiv geladene Hydronium-Ionen zurück. Der Elektrolyt an der Anode ist nun elektropositiv. Er zieht negativ geladene Anionen an und stößt positiv geladene Kationen ab (siehe Pfeile).

An der entgegengesetzten Elektrode findet eine Reduktion statt:



Bei dieser Reaktion nehmen elektrisch ungeladene Wassermoleküle Elektronen aus der Elektrode auf und werden dadurch zu negativ geladenen Hydroxid-Ionen. Der Elektrolyt um die Katode wird dadurch elektronegativer. Er zieht folglich Kationen an und stößt Anionen ab.

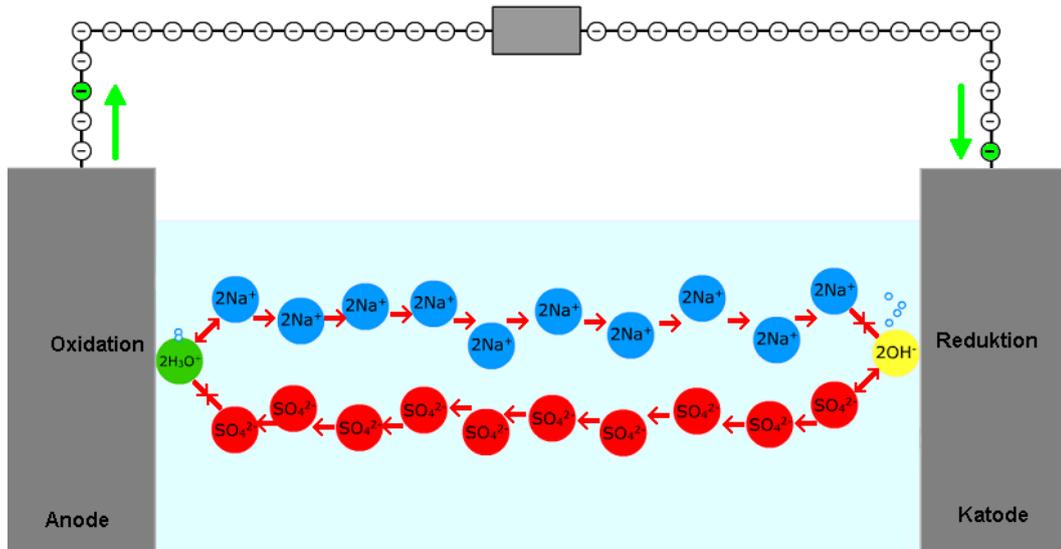


Abbildung 17: Standbild der Animation zu Versuch 6 während der Elektrolyse einer Natriumsulfat-Lösung

Allgemeine Beschreibung des Leitungsmechanismus im Elektrolyten

Da an der Anode immer die Oxidation abläuft, also negative Ladungen abgeführt werden, muss der Elektrolyt an der Anode einen geringen Überschuss an positiven Ionen aufweisen und Anionen anziehen.

Da an der Katode immer die Reduktion abläuft, also negative Ladungen zugeführt werden, muss der Elektrolyt an der Katode einen geringen Überschuss an negativen Ionen aufweisen und Kationen anziehen!

Fachlicher Hinweis: Der Leitungsmechanismus darf nicht mit der Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht und der damit verbundenen Potentialeinstellung verwechselt werden. Die Doppelschicht bildet sich immer aus und führt auch zu geringsten Ionenverschiebungen, bis sich in **stromlosem Zustand** ein Gleichgewicht einstellt. Der Leitungsmechanismus beschreibt die **Zustände im Elektrolyten bei Stromfluss** und ist auf Galvani'sche Zellen ebenso anwendbar wie auf Elektrolysen. Auch bei den Galvani'schen Zellen ist die Anode der Ort der Oxidation, zu dem die Anionen verschoben werden.

Bis hierher wurden die Elektrodenbezeichnungen an den Verschiebungsrichtungen der Ionen orientiert (siehe oben). Obwohl nur an einem Versuch die Elektrodenreaktionen aufgeklärt wurden, sollten die Schüler auf die allgemeine Gültigkeit ihres Ergebnisses hingewiesen werden und eine weiterführende Definition von An- und Katode erfolgen:

Definition Anode und Katode

An der Anode geben Teilchen Elektronen an die Elektrode ab (Oxidation).

An der Katode nehmen Teilchen Elektronen aus der Elektrode auf (Reduktion).

Betrachtet man alle bisher durchgeführten Versuche, dann fällt auf, dass durch den elektrischen Strom immer Stoffumwandlungen erzwungen wurden, die ohne Stromfluss nicht stattgefunden hätten. Die Schüler wissen, dass die Stoffumwandlung ein Merkmal der chemischen Reaktion ist und auch immer Energieumwandlungen dazu gehören. Es können also im Unterrichtsgespräch die Gemeinsamkeiten aller durchgeführten Versuche zu einer allgemeinen Namensgebung und Definition kristallisiert werden.

Definition Elektrolyse

Die räumlich getrennte, erzwungene Redoxreaktion, in der elektrische in Chemische Energie umgewandelt wird, nennt man Elektrolyse.

Didaktische Anmerkung: An dieser Stelle kann im Unterrichtsgang ein sinnvoller Rückgriff auf die „Musikkartoffel“ erfolgen. Alternativ kann aber auch mit Versuch 7 fortgefahren und der Rückgriff später (Kapitel 6) vorgenommen werden.

Überleitung zu Kapitel 5: Die vergangenen Versuche waren, bis auf die Musikkartoffel, Wasserelektrolysen mit inertem Elektrolyten an inerten Elektroden. Das ist aus didaktischer Sicht sinnvoll, da die Vergleichbarkeit der Versuche gegeben sein muss, um die einzelnen Facetten der Elektrolyse, wie die Leitfähigkeit durch Ionen, die Ionenverschiebung, die Stoffumwandlungen, die Elektrodenreaktionen und den Leitungsmechanismus, konsistent und überschaubar erarbeiten zu können.

Die Elektrolyse beschränkt sich jedoch nicht nur auf die Wasserzersetzung, sondern bietet eine enorme Vielfalt von möglichen Stoffumwandlungen. Was alles durch Elektrolyse möglich ist und wie sich die bekannten Stoffumwandlungen an den Elektroden der Wasserelektrolysezelle verändern, wenn nur eine Kleinigkeit in ihrem Aufbau verändert wird, soll im folgenden Kapitel gezeigt werden.

5. Die Vielfalt der Möglichkeiten ... wir variieren

Didaktische Anmerkung: Für die folgenden Versuche 7/8, 9/10 und 11/12 bietet sich arbeitsteilige Gruppenarbeit mit anschließenden Schüler-Präsentationen unter Einsatz der entsprechenden Animationen an.

1. Variation: Ersatz von Sulfat-Anionen durch Chlorid-Anionen

Versuch 7a: Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung

Geräte: 2 Kohleelektroden (z.B. Bleistiftminen $\varnothing = 2$ mm) oder passivierte Stahlnägel ($\varnothing = 2,8$ mm; L = 65 mm) (siehe Anhang), 9-V-Batterie oder andere Gleichspannungsquelle, 2 2-mL-Spritze, Kneifzange, 2 Kabel mit 4 Klemmen, 250-mL-Becherglas oder kleine Kristallisierschale (breiter als die Elektrode lang), 2 Wäscheklammern

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

Durchführung:

1. Der Versuch wird entsprechend Abb. 18 aufgebaut. Die Elektroden sollten einen Abstand von mindestens 5 - 6 cm haben, um nicht zu viel Gas zu entwickeln. Der Geruch der Gase wird vorsichtig durch Fächeln geprüft. An beide Elektroden kann feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier gehalten werden. (Als Katode kann natürlich auch ein nicht passivierter Stahlnagel eingesetzt werden.)

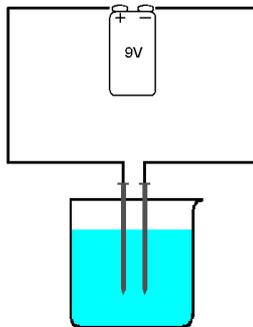


Abbildung 18: Aufbau Versuch 7a1

2. Zum Auffangen der Reaktionsprodukte werden die Spritzen wie in Versuch 6 dargestellt präpariert. Bei der Verwendung von 2 mm breiten Bleistiftminen braucht der Luer-Konus nicht gekürzt zu werden (ggf. muss der Konus leicht erwärmt werden, um die Mine dicht zu umschließen). Beide Spritzen mit Elektrode werden in die Natriumchlorid-Lösung getaucht, um sie vollständig zu füllen und so am Becherglas befestigt, dass sie halb aus der Lösung ragen (Öffnung unten).

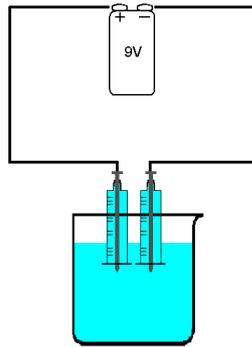


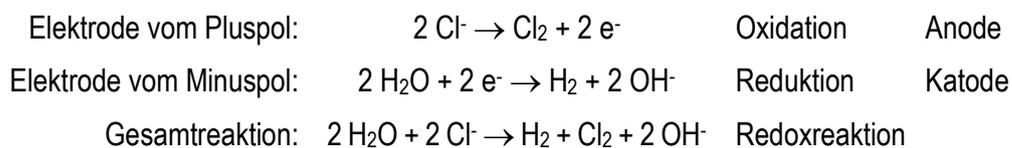
Abbildung 19: Aufbau Versuch 7a2

Ist die Spritze, die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist, vollständig mit Gas gefüllt, wird sie mit einem Finger verschlossen, aus der Lösung genommen und das enthaltene Gas mittels Knallgasprobe auf Wasserstoff getestet. Anschließend wird sie wieder mit Natriumchlorid-Lösung gefüllt und weiter Gas entwickelt bis die Spritze, die mit dem Pluspol verbunden ist, vollständig gefüllt ist. Dann wird die Spritze vom Pluspol mit einem Finger verschlossen, aus der Lösung genommen, umgedreht (Öffnung oben, Chlor hat eine größere Dichte als Luft) und das Gas mit feuchtem Kaliumiodid-Stärke-Papier über der Spritzenöffnung auf Chlor getestet.

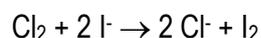
Beobachtungen: Zu 1.: An beiden Elektroden ist eine Gasentwicklung beobachtbar. Die Elektrode vom Minuspol der Spannungsquelle zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die andere Elektrode. Über der Lösung riecht es nach „Schwimmbad“. Bei Verwendung einer passivierten Eisenelektrode kann sich die Lösung in der „Pluspolspritze“ nach wenigen Minuten gelb/grün färben.

Zu 2.: Die Knallgasprobe ist positiv und das Kaliumiodid-Stärke-Papier verfärbt sich violett.

Deutung: An der Elektrode, welche mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist, zeigt das sich violett färbende Kaliumiodid-Stärke-Papier Chlor an. Die positive Knallgasprobe an der Elektrode vom Minuspol weist auf eine Wasserstoffentwicklung hin. Es werden also Chlorid-Ionen zu Chlor oxidiert und an der Elektrode vom Minuspol wird Wasser zu Wasserstoff reduziert.



Das Chlor oxidiert die Iodid-Ionen im Kaliumiodid-Stärke-Papier zu Iod, welches mit der in der Stärke enthaltenen Amylose einen violett-blauen Komplex bildet.



Praktische Hinweise: Die gelb/grüne Färbung der Lösung in der Anoden-Seite wird durch die Bildung von Chlorwasser hervorgerufen. Bei Verwendung einer passivierten Eisenelektrode ist sie deutlich stärker, weil zusätzlich Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen in Lösung gehen. Durch die sehr große Wasserlöslichkeit des Chlors und der teilweisen Auflösung der Eisenelektrode wird deutlich weniger gasförmiges Chlor als Wasserstoff sichtbar.

Versuch 7b: Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung (Demo)

Geräte: U-Rohr mit seitlichen Ansätzen, 2 Kohleelektroden oder passivierte Stahlnägel (siehe Anhang) mit Gummistopfen, Gleichspannungsquelle (20 V), 100-mL-Erlenmeyerkolben, Schlauch, 2 Kabel mit 4 Klemmen, 2 Reagenzgläser 10 x 100 mm

Chemikalien: gesättigte Natriumchlorid-Lösung, Indikatorpapier, Blütenblätter oder Kaliumiodid-Stärke-Papier

Durchführung: Die Natriumchlorid-Lösung wird in das U-Rohr gefüllt und der Versuch entsprechend Abb. 20 aufgebaut.

Man schaltet die Spannungsquelle ein und regelt die Spannung so, dass eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet (mindestens 20 V). Das an der Elektrode, die mit dem Minuspol verbunden ist, entwickelte Gas kann mittels Knallgasprobe auf Wasserstoff getestet werden. (Es kann etwas dauern bis genügend Gas entwickelt ist.) Das an der anderen Elektrode freiwerdende Gas wird im Erlenmeyerkolben auf feuchtes Indikatorpapier, feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier oder Blütenblätter geleitet.

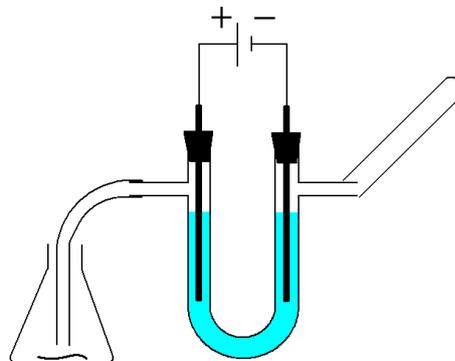


Abbildung 20: Aufbau Versuch 7b

Beobachtungen: Eine lebhafte Gasentwicklung kann an beiden Elektroden festgestellt werden. Die Elektrode, die mit dem Minuspol verbunden ist, zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die andere Elektrode. Bei Verwendung einer passivierten Eisenelektrode kann sich die Lösung im Anodenraum nach wenigen Minuten gelb/grün färben. Die Knallgasprobe fällt positiv aus und das feuchte Indikatorpapier oder die Blütenblätter werden gebleicht. Das Kaliumiodid-Stärke-Papier verfärbt sich violett.

Deutung: siehe Versuch 7a.

Zusammenfassende Erkenntnis der 7er Versuche: Durch die Variation eines Ions wird an der Anode Chlor- statt Sauerstoff entwickelt. Da Wasser nach wie vor im Elektrolyten enthalten ist, scheint das Chlorid-Ion leichter oxidierbar zu sein als Wasser!

Anmerkung: Der nachfolgende Versuch 8 ist lediglich als Ergänzung gedacht. Er kann zeigen, dass auch bei der Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung der in Kapitel 4 erarbeitete Leitungsmechanismus Gültigkeit hat.

Versuch 8: Ionenverschiebung bei der Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung

Geräte: siehe Versuch 4a

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Methylenblau-Lösung $c(\text{Mb}) = 0,0125 \text{ mol/L}$ {0,4 Gew%; $M(\text{Mb}) = 319,86 \text{ g/mol}$ }, 1:4 verdünnte gesättigte-Natriumchlorid-Lösung

Durchführung: Die Durchführung erfolgt wie unter Versuch 4a beschrieben, nur unter Verwendung zweier farbgetränkter Stücken Garn und 1:4 verdünnter gesättigter-Natriumchlorid-Lösung. Das blaue Garn sollte auf der Seite der Katode liegen. Der Abstand zwischen beiden Garnen sollte 3 - 4 mm betragen.

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) sind ein 3 - 5 mm breiter, roter Streifen vom Garn in Richtung Anode und ein ca. 1 mm breiter, blauer Streifen vom Garn in Richtung Katode sichtbar. Die Kationen werden deutlich weniger verschoben, als in Versuch 4c.

Deutung: siehe Versuch 4a und 4b

Praktische Hinweise: Da das Methylenblau ein Chlorid ist, wird wahrscheinlich in der 1:4 verdünnten gesättigten-Natriumchlorid-Lösung das Löslichkeitsprodukt von Methylenblau überschritten. Dadurch liegen weniger Methylenblau-Kationen dissoziiert vor, die verschoben werden können, und der beobachtbare Effekt ist kleiner.

Der beschriebene Versuch kann auch als Demonstrationsvariante auf dem Overhead-Projektor durchgeführt werden. Der Versuch wird dann wie in Versuch 4d beschrieben durchgeführt. Die Einmachfolie wird in 1:4 verdünnte, gesättigte Natriumchlorid-Lösung eingelegt. Das Ergebnis gleicht dem des Filterpapier-Versuches.

Animation zu Versuch 7 verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang
Die Animation zu Versuch 7 (Abb. 20) zeigt modellhaft die Reaktionen an den Elektroden und den Mechanismus der Ionenverschiebung im Elektrolyten.

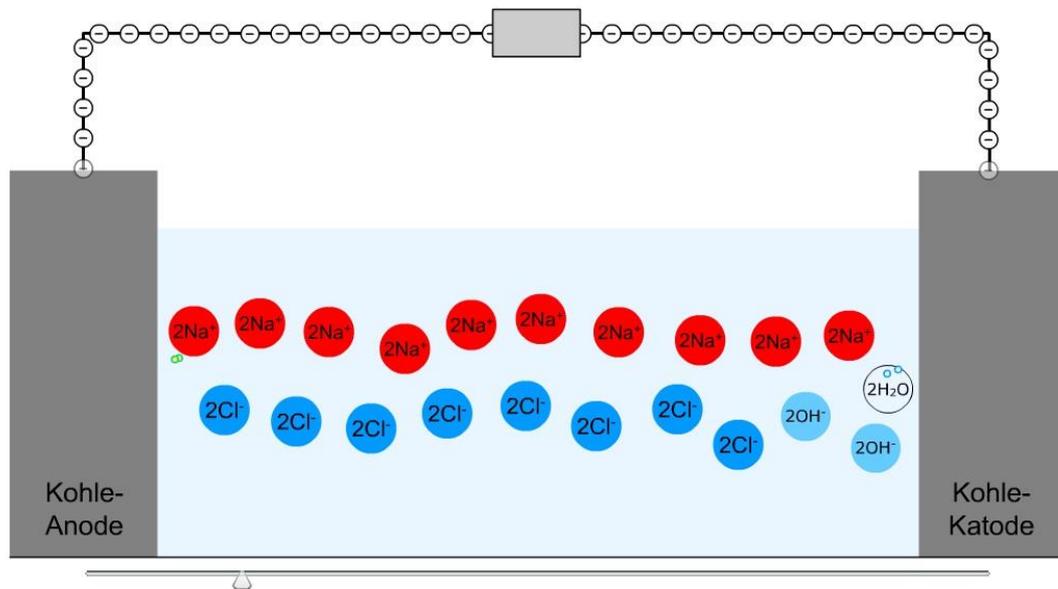


Abbildung 20: Standbild der Animation zu Versuch 7 während der Elektrolyse einer Natriumchlorid-Lösung

2. Variation: Ersatz von Natrium-Kationen durch Kupfer(II)-Kationen

Versuch 9a: Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung

Geräte: 2 Kohleelektroden (Bleistiftminen) oder passivierte Stahlnägel, Petrischale $\varnothing = 9$ cm oder Kristallisierschale, Gleichspannungsquelle (mind. 4,5 V) oder 4,5-V-Batterie, 2 Kabel mit Klemmen

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

Durchführung: Der Versuch wird wie unten dargestellt aufgebaut. Beide Elektroden werden an gegenüberliegenden Stellen am Rand der Petrischale in die Lösung getaucht und beobachtet. Anschließend werden die Elektroden auf einen Abstand von 1 cm angenähert. Dicht über die Lösung an die Elektroden wird feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier gehalten.

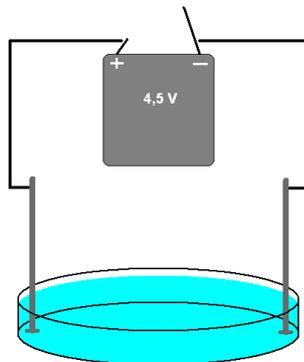


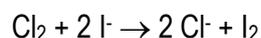
Abbildung 21: Aufbau Versuch 9a

Beobachtungen: Liegen die Elektroden weit auseinander, scheidet sich an der Elektrode vom Minuspol der Spannungsquelle ein rötlich brauner Niederschlag ab. An der Elektrode vom Pluspol ist eine sehr leichte Gasentwicklung beobachtbar. Liegen die Elektroden dicht zusammen, nimmt die Gasentwicklung deutlich zu und der Niederschlag wird schwarz. Das feuchte Kaliumiodid-Stärke-Papier färbt sich dann über der Gasentwicklung violett.

Deutung: Der rote Niederschlag ist Kupfer und das freiwerdende Gas ist Chlor. Bei zu schneller Kupferabscheidung bildet sich ein schwarzer Kupferschwamm statt einer rötlichen Kupferschicht.

Elektrode vom Pluspol:	$2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$	Oxidation	Anode
Elektrode vom Minuspol:	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu}$	Reduktion	Katode
Gesamtreaktion:	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2$	Redoxreaktion	

Das Chlor oxidiert die Iodid-Ionen im Kaliumiodid-Stärke-Papier zu Iod, welches mit der in der Stärke enthaltenen Amylose einen violett-blauen Komplex bildet.



Praktische Hinweise: Durch hohe Stromstärken ist bei Metallabscheidungen die Keimbildung gegenüber dem Flächenwachstum deutlich bevorzugt. Es bildet sich dann ein schwarzer Metallschwamm statt einer metallfarbenen, glänzenden Metallschicht. Deshalb sollte für eine identifizierbare Kupferabscheidung die Spannung verringert oder der Elektrodenabstand erhöht werden.

In größeren Petrischalen können auch 9-V-Batterien verwendet werden.

Versuch 9b: Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung (Demo)

Geräte: U-Rohr mit seitlichen Ansätzen, 2 Kohlelektroden (Bleistiftminen) oder passivierte Stahlnägel mit Gummistopfen, Gleichspannungsquelle (20 V), 2 Kabel mit Klemmen

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

Durchführung: Die Kupfer(II)-chlorid-Lösung wird in das U-Rohr gefüllt und dann der Versuch entsprechend der Abbildung aufgebaut. Feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier wird auf der Anodenseite entweder in den seitlichen Ansatz gelegt oder direkt über der Lösung an die Glaswand geklebt. Man schaltet die Spannungsquelle ein und regelt die Spannung so, dass eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet (mindestens 20 V).

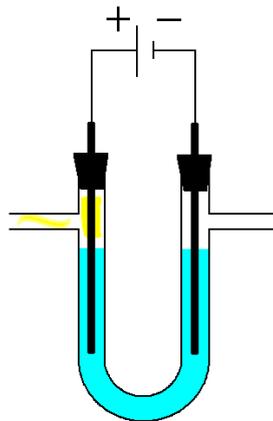


Abbildung 22: Aufbau Versuch 9b

Beobachtungen: An der Elektrode vom Pluspol der Spannungsquelle findet eine geringe Gasentwicklung statt, das feuchte Kaliumiodid-Stärke-Papier färbt sich langsam violett. An der Elektrode vom Minuspol scheidet sich sehr schnell ein deutlich rotbrauner Niederschlag ab.

Deutung: siehe Versuch 9a.

Zusammenfassende Erkenntnis der 9er Versuche: Im Vergleich zur Elektrolyse der Natriumsulfat-Lösung (Versuch 6) finden in Versuch 9 vollständig andere Stoffumsätze statt. Die Schüler können erkennen, dass die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen stark

mit der Zusammensetzung des Elektrolyten zusammenhängen. In Versuch 7 scheint das Chlorid-Ion leichter oxidierbar zu sein als Wasser. In Versuch 9 scheinen die Kupfer-Ionen leichter reduzierbar zu sein als Wasser

Anmerkungen: Der nachfolgende Versuch 10 ist lediglich als Ergänzung gedacht. Er kann zeigen, dass auch bei dieser Elektrolyse der in Kapitel 4 erarbeitete Leitungsmechanismus Gültigkeit hat.

Versuch 10: Ionenverschiebung bei der Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung

Geräte: siehe Versuch 4a

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Methylenblau-Lösung $c(\text{Mb}) = 0,0125 \text{ mol/L}$ {0,4 Gew%; $M(\text{Mb}) = 319,86 \text{ g/mol}$ }, Kupfer(II)-chlorid-Lösung $c(\text{CuCl}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$ (GHS05 , GHS07 , GHS09 )

Durchführung: Die Durchführung erfolgt wie unter Versuch 4a beschrieben, nur unter Verwendung zweier farbgetränkter Stücken Garn und Kupfer(II)-chlorid-Lösung.

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) sind ein 2 - 3 mm breiter, roter Streifen vom Garn in Richtung Anode und ein ähnlich breiter, blauer Streifen vom Garn in Richtung Katode sichtbar.

Deutung: siehe Versuch 4a und 4b

Praktischer Hinweis: Kupfer(II)- und Chlorid-Ionen haben eine geringere Ionenbeweglichkeit als Natrium- und Sulfat-Ionen, weshalb die Ionenverschiebung geringer ausfällt. Darum sollten mehr als 30 V Spannung angelegt werden. (Achtung Sicherheit!)

Der beschriebene Versuch kann auch als Demonstrationsvariante auf dem Overhead-Projektor durchgeführt werden. In dem Fall folgt man der Anleitung zu Versuch 4d. Die Einmachfolie muss in Kupfer(II)-chlorid-Lösung quellen. Beim Austrocknen auf dem Overhead-Projektor wellt die Einmachfolie mit Kupfer(II)-chlorid-Lösung mehr als mit Natriumchlorid- oder Natriumsulfat-Lösung. Das Ergebnis gleicht dem des Filterpapier-Versuches.

Animation zu Versuch 9 verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang
Die Animation zu Versuch 9 (Abb. 23) zeigt modellhaft die Reaktionen an den Elektroden und den Mechanismus der Ionenverschiebung im Elektrolyten.

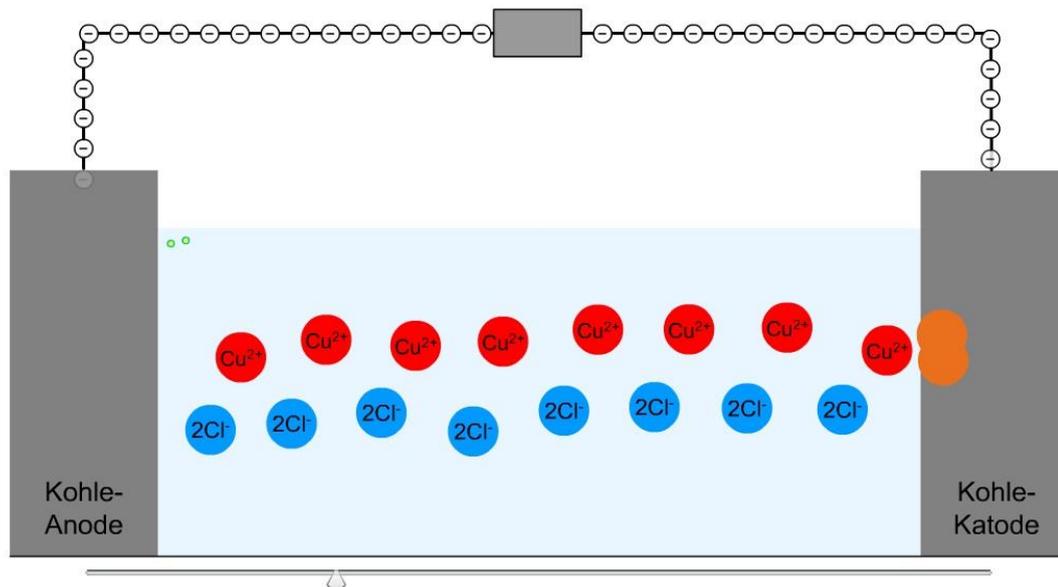


Abbildung 23: Standbild der Animation zu Versuch 9 während der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung

3. Variation: Ersatz von Kohle- oder Eisenelektroden durch Kupferelektroden

Versuch 11: Elektrolyse von Kupfer(II)-chlorid-Lösung an Kupferelektroden

(nach [Vennemann 2005])

Geräte: Kupferdraht, Kupfer-Leiterplatte, 250-mL-Becherglas oder kleine Kristallisierschale, Edding-Permanent-Marker, Spiritus, 4,5-V-Batterie oder Gleichspannungsquelle (mind. 4,5 V), 2 Kabel mit Klemmen

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

Durchführung: Der Versuch wird wie unten dargestellt aufgebaut. Die Leiterplatte kann durch einen Edding mit einem Schriftzug oder einer Zeichnung versehen werden. Sie wird an den Pluspol der Spannungsquelle angeschlossen und die Spannung auf 4,5 V eingeregelt. Nach etwa 5 Minuten wird die Elektrolyse beendet und die Edding-Farbe mit Spiritus entfernt.

Beobachtungen: An der Elektrode vom Minuspol der Spannungsquelle scheidet sich ein

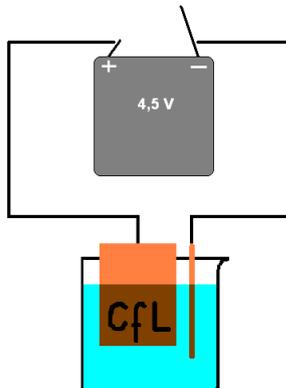


Abbildung 24: Aufbau Versuch 11

rotbrauner, fast schwarzer Niederschlag ab. An der Elektrode vom Pluspol ist das langsame „Auflösen“ des Kupfers der Leiterplatte zu erkennen. Der hell gelbe Kunststoff-Träger der Leiterplatte wird sichtbar. Nach Entfernung der Edding-Farbe ist der Schriftzug in Kupfer auf dem Kunststoff-Träger sichtbar.

Deutung: An der Elektrode vom Minuspol werden Kupfer-Ionen der Lösung zu Kupfer reduziert. An der Elektrode vom Pluspol wird das Kupfer der Leiterplatte zu Kupfer-Ionen oxidiert. Unter der Edding-Farbe ist das Kupfer vor der Oxidation geschützt.

Elektrode vom Pluspol:	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode
Elektrode vom Minuspol:	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	Reduktion	Katode
Gesamtreaktion:	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$	Redoxreaktion	

Praktische Hinweise: Als Anode kann natürlich auch eine „normale“ Kupferelektrode verwendet werden. Aber durch die nur 35- μm -dünne Kupferschicht und den nicht kupferfarbenen Kunststoff-Träger der Leiterplatte, ist die Kupfer-Auflösung sehr schnell und gut beobachtbar.

An der Katode ist bei hohen Stromstärken die Keimbildung gegenüber dem Flächenwachstum deutlich bevorteilt. Es bildet sich dann ein schwarzer Metallschwamm statt einer metallfarbenen, glänzenden Metallschicht. Deshalb sollte für eine identifizierbare Kupferabscheidung die Spannung verringert oder der Elektrodenabstand erhöht werden.

Zusammenfassende Erkenntnis des Versuches 11: Die Schüler können an Versuch 11 erkennen, dass je nach Wahl des Elektrodenmaterials, dieses auch umgesetzt werden kann. In Bezug zur Definition von Anode und Katode können die elektronenaufnehmenden oder -abgebenden Teilchen auch die Teilchen der Elektrode selbst sein. Vergleichend zu den vorherigen Versuchen scheint Kupfer leichter oxidierbar zu sein als Wasser und Chlorid-Ionen.

Anmerkungen: Der nachfolgende Versuch ist lediglich als Ergänzung gedacht. Er kann zeigen, dass auch bei dieser Elektrolyse der in Kapitel 4 erarbeitete Leitungsmechanismus Gültigkeit hat.

Versuch 12: Ionenverschiebung bei der CuCl_2 -Elektrolyse an Kupferelektroden

Geräte: siehe Versuch 4a, Kupfer- statt Kohleelektroden

Chemikalien: Lebensmittelfarbe E 124 (Cochenillerot A), Methylenblau-Lösung $c(\text{Mb}) = 0,0125 \text{ mol/L}$ {0,4 Gew%; $M(\text{Mb}) = 319,86 \text{ g/mol}$ }, Kupfer(II)-chlorid-Lösung $c(\text{CuCl}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$ (GHS05 , GHS07 , GHS09 )

Durchführung: Die Durchführung erfolgt wie unter Versuch 4a beschrieben, nur unter Verwendung zweier farbgetränkter Garne und Kupfer(II)-chlorid-Lösung. Als Elektroden können zwei Stücken Kupferdraht verwendet werden.

Beobachtungen: Nach 10 - 15 Minuten (je nach Spannung) ist ein 2 - 3 mm breiter, roter Streifen vom Garn in Richtung Anode und ein ähnlich breiter, blauer Streifen vom Garn in Richtung Katode sichtbar.

Deutung: siehe Versuch 4a und 4b

Praktischer Hinweis: Kupfer(II)- und Chlorid-Ionen haben eine geringere Ionenbeweglichkeit als Natrium- und Sulfat-Ionen, weshalb die Ionenverschiebung geringer ausfällt. Deshalb sollten mehr als 30 V Spannung angelegt werden. (Achtung Sicherheit!)

Der beschriebene Versuch kann auch als Demonstrationsvariante auf dem Overhead-Projektor durchgeführt werden. In dem Fall folgt man der Anleitung zu Versuch 4d. Die Einmachfolie muss in Kupfer(II)-chlorid-Lösung quellen. Beim Austrocknen auf dem Overhead-Projektor wellt die Einmachfolie mit Kupfer(II)-chlorid-Lösung mehr als mit Natriumchlorid- oder Natriumsulfat-Lösung. Das Ergebnis gleicht dem des Filterpapier-Versuches.

Animation zu Versuch 11 verändert nach [Hittorf]; Bezugsquellen siehe Anhang

Die Animation zu Versuch 11 (Abb. 25) zeigt modellhaft die Reaktionen an den Elektroden und den Mechanismus der Ionenverschiebung im Elektrolyten.

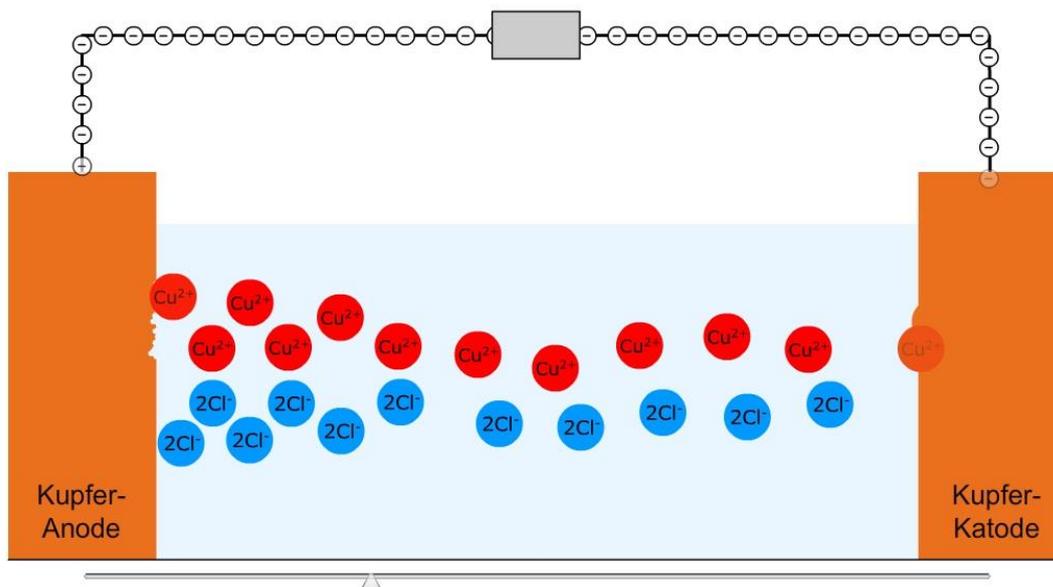


Abbildung 25: Standbild der Animation zu Versuch 9 während der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung an Kupfer

Zusammenfassende Erkenntnis der Versuche 7-12: An den Versuchen 7 bis 12 können die Schüler lernen, dass eine Vielzahl von Stoffumsätzen durch Elektrolysen möglich sind. Es können das Lösungsmittel Wasser, die dissoziierten Ionen und das Elektrodenmaterial oxidiert, reduziert oder beides werden. Es lassen sich sogar Tendenzen der Oxidier- und Reduzierbarkeit der bisher umgesetzten Stoffe erkennen und wie folgt zusammenfassen:

Oxidierbarkeit: $\text{Cu} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O}$

Reduzierbarkeit: $\text{Cu}^{2+} > \text{H}_2\text{O}$

SO_4^{2-} und Na^+ zeigten weder Oxidier- noch Reduzierbarkeit.

Überleitung zu Kapitel 6: Die bis hier erarbeiteten Kenntnisse, wie z.B. die Ionenverschiebung, Oxidation und Reduktion an den Elektroden und die unterschiedliche Reduzierbarkeit verschiedener Stoffe, können an zwei Versuchen schön zusammengefasst werden. Die Schüler sollten inzwischen in der Lage sein, die Beobachtungen dieser Versuche weitgehend selbstständig zu erklären. Der Versuch 14 bietet gleichzeitig den Rückgriff auf den Einstieg die „Musikkartoffel“.

6. Zusammenfassung zur Elektrolyse

Versuch 13: Hittorf-Elektrolyse

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

Geräte: 1 Reagenzglas ($\varnothing = 16 \text{ mm}$), 400-mL-Becherglas (hohe Form), 2 isolierte Kupferkabel (je ca. 23 cm lang, Kupferader mindestens $\varnothing = 1 \text{ mm}$), Wäscheklammer, Gummi, Stück Silikonschlauch, 2 Kabel mit Klemmen, Gleichspannungsquelle (mindestens 20 V), spitze Zange, Lupe, kariertes Papier als Hintergrund

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

Durchführung: Zwei 23 cm lange Kupferkabel werden jeweils an beiden Enden 2 cm breit abisoliert. Anschließend wird je ein Ende der Kabel so halbkreisförmig umgebogen, dass es noch gerade in das 16er-Reagenzglas passt (Abbildung 26, Bild 1). Die gebogenen Enden werden um 90° nach oben geknickt (Bild 2). Eine der Elektroden wird so umgebogen, dass der abisolierte Teil 1 cm über dem Reagenzglasboden hängt. Die andere Elektrode soll ca. 3,5 cm über der unteren hängen (Bild 3). Die obere Elektrode darf die Isolierung der unteren nicht berühren! Anschließend wird so viel Kupfer(II)-sulfat-Lösung in das Reagenzglas gefüllt, dass die obere Elektrode gerade in die Lösung taucht. Die gesamte Konstruktion wird zur Kühlung in ein Becherglas mit Wasser gestellt und mit dem Gummi und der Wäscheklammer am Becherglas befestigt. Die Elektroden werden wie in Bild 4 dargestellt mit der Spannungsquelle verbunden und die Spannung auf mindestens 20 V hoch geregelt. Der Versuchsaufbau sollte vor einem karierten Hintergrund stehen und der Bereich um die untere Elektrode sollte mit einer Lupe beobachtet werden.

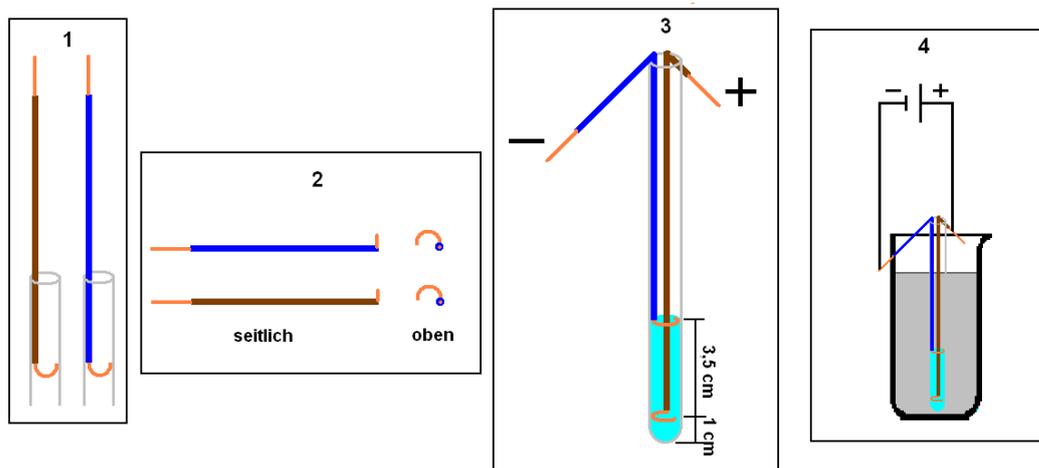


Abbildung 26: Aufbau Versuch 13

Beobachtungen: Nach kurzer Zeit bilden sich rotbraune Metallbäume an der oberen Elektrode. An der unteren sind mit einer Lupe abwärts fallende Schlieren beobachtbar. Mit der Zeit werden die Metallbäume an der oberen Elektrode größer und reißen teilweise ab. Die Lösung um die obere Elektrode wird deutlich heller, um die untere deutlich dunkler blau.

Nach etwa 10 - 15 Minuten ist die Lösung um die obere Elektrode farblos und eine Gasentwicklung setzt an den Metallbäumen ein. Die Lösung um die untere Elektrode ist deutlich dunkler blau geworden. Die Lösung zwischen den Elektroden ist unverändert hellblau geblieben. An der unteren Elektrode lösen sich grünlich gelbe Schuppen ab. Nach Ausbau der Elektroden ist erkennbar, dass die untere Elektrode dünner geworden ist.

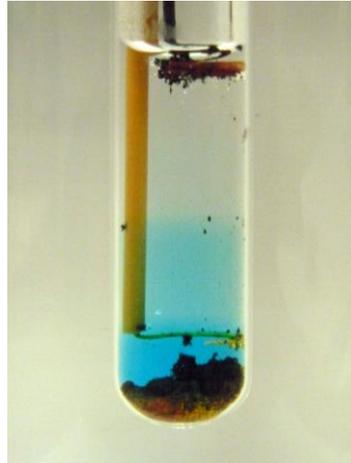
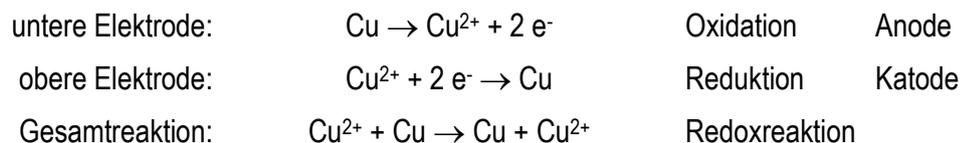
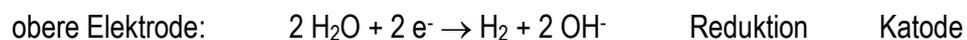


Abbildung 27: Beobachtungen Versuch 13

Deutung: An der unteren Elektrode wird Kupfer zu Kupfer-Ionen oxidiert, weil Kupfer leichter oxidierbar ist als Wasser. Die Konzentration an Kupfer-Ionen in der unteren Lösung nimmt zu. An der gegenüberliegenden Elektrode werden Kupfer-Ionen aus der Lösung zu Kupfer reduziert, weil sie leichter reduzierbar sind als Wasser. Die obere Lösung verarmt an Kupfer-Ionen.



Sind im oberen Bereich keine Kupfer-Ionen mehr in Lösung, wird das Lösungsmittel Wasser zu Wasserstoff reduziert.



Dadurch, dass im oberen Elektrolyten die Konzentration an Kupfer-Ionen abnimmt, sind überzählige, negativ geladene Sulfat-Ionen vorhanden. Im Elektrolyten um die untere Elektrode nimmt die Konzentration an positiv geladenen Kupfer-Ionen zu. Dadurch werden Sulfat-Ionen von oben nach unten gezogen, so dass um die untere Elektrode die Konzentration an Kupfersulfat zu und an der oberen abnimmt. Gleichzeitig werden auch positive Kupfer-Ionen von unten nach oben verschoben.

Praktische Hinweise: Durch den vertikalen Aufbau der Elektrolysezelle wird die Durchmischung des Elektrolyten durch Diffusion weitestgehend vermieden. Da die

Beweglichkeit der Sulfat-Ionen deutlich höher als die der Kupfer-Ionen ist, bewegen sich diese schneller nach unten als Kupfer-Ionen nach oben. Die Konzentration an Kupfersulfat nimmt dadurch im unteren Bereich so stark zu, dass die Löslichkeit des Kupfersulfates überschritten wird und es sich als fester Belag auf der unteren Elektrode abscheidet.

Durch die Linien des karierten Papiers sind die Schlieren an der unteren Elektrode deutlicher sichtbar.

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

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

Die Deutung des Versuches 13 kann durch eine entsprechende Animation unterstützt bzw. zusammengefasst werden (siehe Abb. 28).

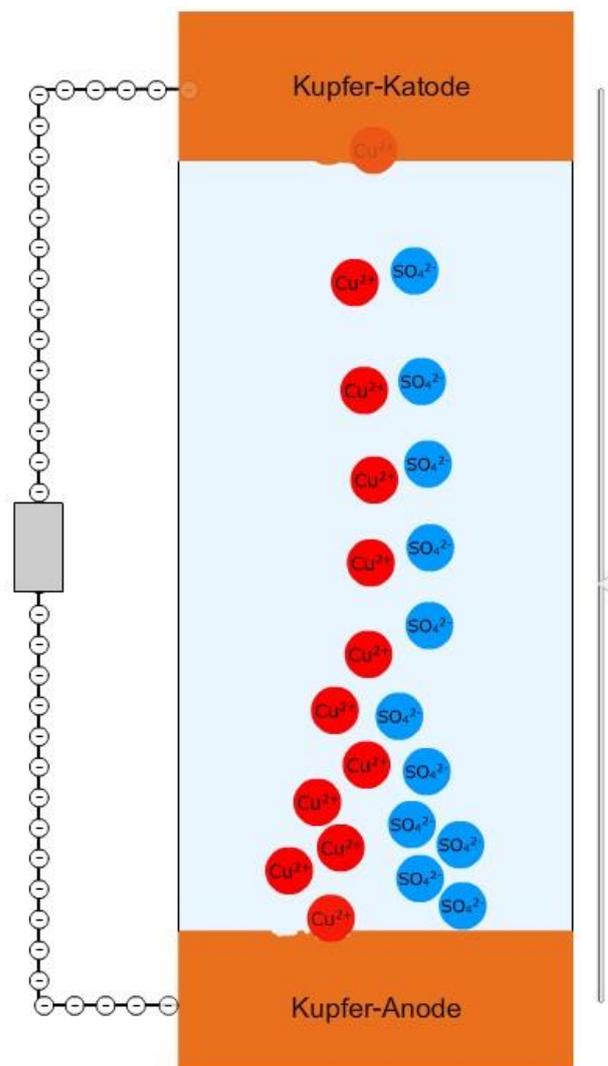


Abbildung 28: Standbild der Animation zu Versuch 13 während der vertikalen Elektrolyse einer Kupfer(II)-sulfat-Lösung an Kupfer

Überleitung zu Versuch 14: Da nun alle Kenntnisse zur Erklärung der Leitfähigkeit einer Kartoffel erarbeitet wurden, sollte auf jeden Fall noch einmal auf die Musikkartoffel zurückgegriffen werden.

Versuch 14: Elektrolyse in einer Kartoffel

Geräte: Gleichspannungsquelle (mindestens 20 V), zwei Kupferdrähte (je ca. 10 cm), 2 Kabel mit Klemmen, Holzspan, Magnesiastäbchen

Chemikalien: Kartoffel, Spülmittel-Lösung (1:4 verdünnt), Indikatorpapier, Phenolphthalein-Lösung (GHS02 , GHS07 )

Durchführung: Eine Kartoffel wird der Länge nach durchgeschnitten und der Versuch an der Schnittfläche durchgeführt. Für eine stabilere Lage kann auch die Unterseite der Kartoffel plan geschnitten werden.

Zwei Kupferdrähte werden im Abstand von ca. 1 cm, mindestens 2 cm tief in die Kartoffel gesteckt. Die Drähte und die Spannungsquelle werden miteinander verbunden. Die Spannung wird auf mindestens 20 V hoch geregelt. Nun beobachtet man die Einstichstellen der Kupferdrähte.

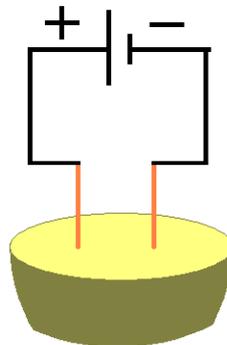


Abbildung 29: Aufbau Versuch 14

Um eine eventuell auftretende Gasentwicklung besser beobachten und untersuchen zu können, kann ein Tropfen Spülmittel-Lösung um den mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundenen Kupferdraht auf die Kartoffel gegeben werden (mehr Schaumbildung, größere Gasblasen). An die Schaumbblasen kann ein brennender Holzspan gehalten werden. Zusätzlich sollte der pH-Wert um diese Elektrode mit Indikatorpapier oder sehr wenig Phenolphthalein-Lösung geprüft werden.

An dem Kupferdraht in der Kartoffel, der mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist, ist eine Farbveränderung beobachtbar. Der Kupferdraht wird aus der Kartoffel gezogen. In das Loch kann mit einem Magnesiastäbchen eingestochen und eine Flammenfärbeprobe durchgeführt werden.

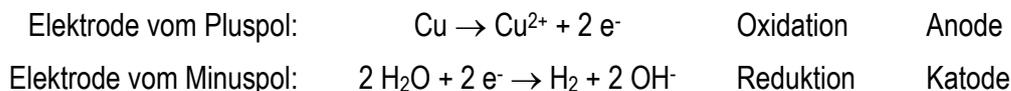
Beobachtungen: Nach wenigen Minuten tritt eine deutliche Veränderung an beiden Einstichstellen auf. An dem Kupferdraht in der Kartoffel, der mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden ist, ist eine Gasentwicklung feststellbar. Hält man einen brennenden Span an die Gasblasen/Schaum, ist ein Knistern bzw. Knacken zu hören. Die Kartoffel ist neutral, aber um diese Elektrode reagiert der Bereich stark basisch. An dem Kupferdraht in der Kartoffel, der mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden ist, ist eine deutliche Türkisfärbung der Kartoffel zu erkennen. Die Flammenfärbeprobe zeigt eine grüne Flamme an.



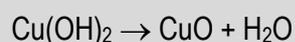
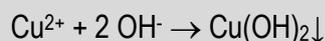
Abbildung 30: Beobachtungen Versuch 14

Deutung: Am mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbundenen Kupferdraht zeigt die Flammenfärbeprobe eine grüne Flamme an, was auf Kupfer-Ionen hindeuten kann. Es wird demnach Kupfer zu Kupfer(II)-Ionen oxidiert. Diese bilden zusammen mit den in der Kartoffel enthaltenen Anionen ein blaues Kupfer(II)-Salz.

An der mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundenen Elektrode zeigt das Knacken der Schaumblasen, dass Wasser zu Wasserstoff reduziert wird.



Praktische Hinweise: Die Bereiche um die Elektroden breiten sich ringförmig mit deutlicher Orientierung zur Mitte aus. Berühren sich der alkalische und der Kupfer(II)-Ionen-Bereich, dann bildet sich dort ein hellblauer Streifen aus niedergeschlagenem $\text{Cu}(\text{OH})_2$, der relativ schnell zu schwarzem CuO wird [Holleman 2007].



Überleitung zu Kapitel 7: In Kapitel 5 wurden deutliche Unterschiede in der Oxidierbarkeit und Reduzierbarkeit verschiedener Stoffe beobachtet. Es konnten folgende Tendenzen entdeckt werden:

Oxidierbarkeit: $\text{Cu} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O}$

Reduzierbarkeit: $\text{Cu}^{2+} > \text{H}_2\text{O}$

SO_4^{2-} und Na^+ zeigten weder Oxidier- noch Reduzierbarkeit.

Und obwohl alle Beobachtungen richtig waren, stimmen die Tendenzen in einem Punkt nicht. Die Chlorid-Ionen sind eigentlich schwerer zu oxidieren als Wasser.

Oxidierbarkeit: $\text{Cu} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O}$



Weshalb man trotzdem das Gegenteil beobachtet, wird im folgenden Kapitel aufgedeckt.

7. Der Effekt der Überspannung [Flint 2010]

Der Effekt der Überspannung ist in der Elektrochemie von großer Bedeutung. Er zeigt sich darin, dass der Umsatz einiger Stoffe an den Elektroden nicht bei den Spannungen merklich abläuft, bei denen er laut der elektrochemischen Spannungsreihe ablaufen müsste. Bei Elektrolysen zeigt sich der Effekt vor allem bei der Entwicklung von Gasen, bei der praktisch deutlich höhere Spannungen notwendig sind als theoretisch. Die Überspannung bringt „Unordnung“ in die elektrochemische Spannungsreihe und erschwert die Vorhersagbarkeit von Elektrodenreaktionen. Ihre Ursache liegt in kinetischen Reaktionshemmungen, deren Mechanismen vielfältig sein können. Als Beispiel sei die Durchtrittsüberspannung genannt, bei der der Elektronendurchtritt zwischen Elektrode und reagierendem Teilchen erschwert ist. Sie ist vor allem von der Kombination Elektrodenmaterial/Stoff abhängig. [Hamann 2005, S. 157 ff]

In dieser Unterrichtseinheit stehen der Effekt der Überspannung, die erwähnte Elektrodenmaterial/Stoff-Abhängigkeit und ihre Auswirkungen auf praktische Zwecke im Vordergrund. Die Thematik bietet sich an dieser Stelle an, da die Schülerinnen und Schüler aus den vorherigen Versuchen das Gefühl der Vorhersagbarkeit der Elektrodenreaktionen je nach Elektrolyt erworben haben. Andererseits kennen sie die elektrochemische Spannungsreihe noch nicht. Eventuell empfinden sie so unplanmäßige Effekte eher spannend, anstatt als unliebsame Ausnahme von der Regel.

Versuch 15: Elektrolyse einer ZnSO_4 -Lösung mit variablen Katoden (Demo)

Geräte: Kupfer-, Eisen-, Zink- und Kohlelektrode, Kabelmaterial mit Klemmen, Wäscheklammern, 200-mL-Becherglas breite Form oder Kristallisierschale, 500-mL-Becherglas, Eisen-Wolle, Gleichspannungsquelle (5 V, mindestens in 50-mV-Schritten regelbar), Voltmeter

Chemikalien: Zinksulfat-Lösung $c(\text{ZnSO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$ (GHS05 , GHS09 , Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ (GHS05 , Kaliumhydroxid-Lösung $c(\text{KOH}) = 1 \text{ mol/L}$ (GHS05 , Salzsäure $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$ (GHS05 , GHS07 )

Vorbereitung der Lösung: Etwa 0,5 L einer wässrigen Zinksulfat-Lösung werden vorbereitet. Die Lösung reagiert sauer ($\text{pH} \approx 2$). Diese Lösung wird in ein großes Becherglas gegeben und eine Kupfer- und Zinkelektrode wie unten dargestellt gegenüber in die Lösung gehängt.

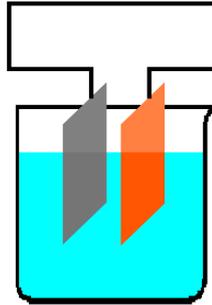
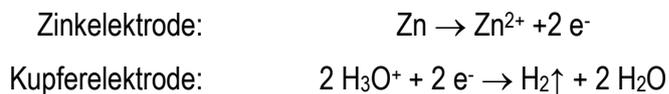


Abbildung 31: Vorbereitung Versuch 15

Die Kupferelektrode muss diejenige für den Hauptversuch sein. Beide Elektroden müssen mechanisch und mit Salzsäure gereinigt werden. Sie werden anschließend mit einem Kabel direkt verbunden.

An der Kupferelektrode sollte eine langsame Gasentwicklung einsetzen:



Auch an der Zinkelektrode kann eine geringe Wasserstoffentwicklung einsetzen. Sollte nach wenigen Minuten keine Gasentwicklung am Kupfer beobachtbar sein, wird tropfenweise Schwefelsäure bis zur Gasentwicklung zugegeben.

Nun muss mit wenigen Tropfen Lauge der pH-Wert so eingestellt werden, dass am Kupferblech gerade keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Je nach Reinheit des verwendeten Kupferbleches ist der pH-Wert unterschiedlich. Stehen mehrere Kupferbleche zur Auswahl, sollte jenes verwendet werden, welches in der sauersten Lösung gerade keine Gasentwicklung zeigt. Erfahrungsgemäß liegt der einzustellende pH-Werte zwischen 1,8 und 2,5. Ist der pH-Wert eingestellt, kann die Kupferelektrode zum Test durch die zu verwendende Eisenelektrode (mit Eisenwolle und Salzsäure gereinigt, abgespült) ersetzt werden. Sind in der Eisenelektrode möglichst wenig andere Metalle legiert und ist sie sauber, muss umgehend eine Gasentwicklung einsetzen.

Vorversuch vor dem Unterricht: Die vorbereitete Zinksulfat-Lösung wird in ein Becherglas gegeben. In die Lösung wird eine Kohlelektrode zusammen mit der Kupferelektrode aus der Lösungsvorbereitung gegenüber hineingehängt. Der Abstand der Elektroden sollte nur 2 bis 4 cm betragen. Die Elektroden und das Voltmeter werden an die fein regelbare Spannungsquelle angeschlossen (siehe Abb. 32). Nun wird die Spannung langsam hoch geregelt. Nach kurzer Zeit sollte eine Zinkabscheidung ohne zusätzliche Gasentwicklung auf dem Kupferblech sichtbar werden. Die Spannung wird langsam noch höher geregelt und festgestellt, ab welcher Spannung an der Kupferelektrode zusätzlich zur Zinkabscheidung gerade eine Gasentwicklung eintritt, erfahrungsgemäß oberhalb von 2,60 V. Der Wert wird notiert, die Spannung herunter geregelt und die Kupfer- durch die Eisenelektrode ersetzt.

An ihr wird die Spannung gesucht, bei der eine Gasentwicklung ohne eine Zinkabscheidung eintritt, erfahrungsgemäß zwischen 2,10 und 2,30 V.

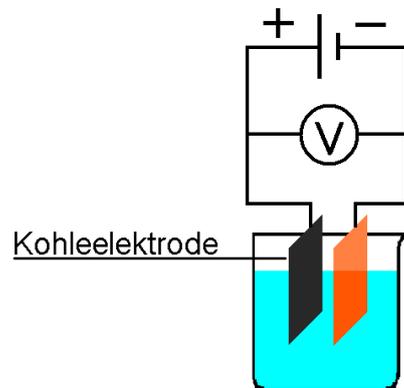
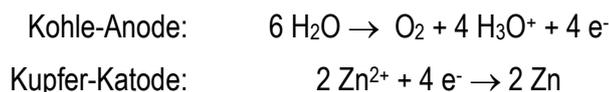


Abbildung 32: Versuchsaufbau zur Elektrolyse der Zinksulfat-Lösung

Hauptversuch Teil 1: Der Versuch wird wie in Abb. 32 dargestellt aufgebaut. Als erstes wird die Kupferelektrode eingesetzt und die Spannung langsam bis kurz unter den im Vorversuch ermittelten Spannungswert für die Gasabscheidung geregelt. Der Wert wird für die Deutung durch die Schüler notiert und die Kupferelektrode beobachtet.

Beobachtungen: Bei einer eingestellten Spannung von **2,55 V** (Beispiel) entsteht an der Kohle-Anode ein Gas, die Kupfer-Katode überzieht sich langsam mit einer metallisch glänzenden Schicht (keine Gasentwicklung).

Deutung: Das Gas lässt sich als Sauerstoff identifizieren, die metallisch glänzende Schicht auf dem Kupfer ist Zink. An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab:

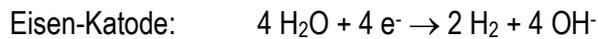
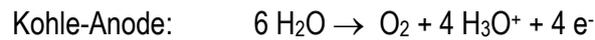


Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen der Schüler.

Hauptversuch, Teil 2: Die Lehrkraft tauscht nun die Kupferelektrode gegen die Eisen-elektrode aus und regelt den ermittelten Wert aus dem Vorversuch ein, bei dem eine Gasentwicklung ohne Zinkabscheidung eintritt. Die Schüler beobachten beiden Elektroden und notieren den Spannungswert einer ersten, sichtbaren Stoffumwandlung.

Beobachtung: Bei einer eingestellten Spannung von **2,15 V** (Beispiel) entsteht an der Kohle-Anode wiederum ein Gas, an der Eisen-Katode ist, im Gegensatz zum vorherigen Versuch, keine metallische Abscheidung zu sehen, stattdessen wird ein Gas gebildet.

Deutung: Das Gas an der Kohle-Anode lässt sich wieder als Sauerstoff identifizieren, das Gas an der Eisen-Anode als Wasserstoff. An den Elektroden laufen die folgenden Reaktionen ab:



Die jetzt festzustellende Wasserstoffentwicklung bei niedrigerer Spannung, die allein durch ein anderes Katodenmaterial verursacht wird, ist sicherlich eine Überraschung und zeigt den Schülern, dass auch das Elektrodenmaterial Einfluss auf die Stoffumwandlung bei Elektrolysen haben kann, bei denen es überhaupt nicht umgesetzt wird. Es lässt sich zu diesem Zeitpunkt feststellen, dass offensichtlich Kupfer besser für die Abscheidung von Zink als für die Abscheidung von Wasserstoff geeignet ist, Eisen dagegen besser für die Abscheidung von Wasserstoff als für die von Zink. Auf den Wasserstoff bezogen kann man sagen, dass dessen Abscheidung an Eisen bereits bei 2,15 V (Beispiel) zu beobachten ist, an Kupfer dagegen selbst bei einer Spannung von 2,55 V (Beispiel) noch keine Wasserstoff-Abscheidung eintritt.

Praktische Hinweise: a) Die Überspannung ist von sehr vielen Parametern abhängig, weshalb die vorbereitete Zinksulfat-Lösung, die Kupfer- und die Eisenelektrode zusammen gehören. Sollten sie getauscht werden, müssen der pH-Wert und die entsprechenden Spannungen neu ermittelt werden. Als Kupferelektrode eignet sich besonders gut ein Stück Kupfer-Leiterplatte.

b) Die Zinksulfat-Lösung kann für sehr viele Wiederholungen genutzt werden. Da sich aber bei jeder Durchführung der pH-Wert leicht ändert (siehe Reaktionen), muss er für ein zuverlässiges Versuchsergebnis von Zeit zu Zeit wie beschrieben korrigiert werden. Der Einsatz von Puffer-Lösungen wurde nicht getestet.

c) Die Kupfer- und die Eisenelektrode sollten vor jedem Versuch mit Salzsäure gereinigt werden.

Fachliche Hinweise: Im Vorversuch wird der pH-Wert der Lösung so eingestellt, dass die beiden pH-abhängigen H₂-Abscheidungspotentiale an Kupfer und Eisen (blau, siehe Strom-Spannungs-Kurve unten) das pH-unabhängige, „feste“ Zink-Abscheidungspotential (grün, siehe Strom-Spannungs-Kurve unten) einschließen. In den H₂-Abscheidungspotentialen sind die Wasserstoff-Überspannungen an Eisen und Kupfer bereits enthalten.

Das theoretische Gleichgewichts-Potential des Wasserstoffs ist an Kupfer und Eisen gleich. An Kupfer hat Wasserstoff jedoch eine höhere Überspannung als an Eisen, weshalb das H₂-Abscheidungspotentiale an Kupfer über dem von Eisen liegt. An der Anode wird Sauerstoff ebenfalls mit einer Überspannung entwickelt (rotbraun, siehe Strom-Spannungs-Kurve unten).

Die Spannung bei der Elektrolyse mit der Kupferkatode (U_1) wird so eingestellt, dass sie kurz vor dem H_2 -Abscheidungspotentiale an Kupfer liegt. Es wird Zink abgeschieden. Bei der Elektrolyse mit der Eisenkatode (U_2) liegt die Spannung kurz unter dem Zink-Abscheidungspotential. Aus diesem Grund muss die Spannung langsam hochgeregelt werden. Die Stromdichte ist in beiden Teilversuchen nur wenige mA pro cm^2 groß (waagerechte orange Linie), weshalb die Stoffabscheidungen nur langsam in Erscheinung treten.

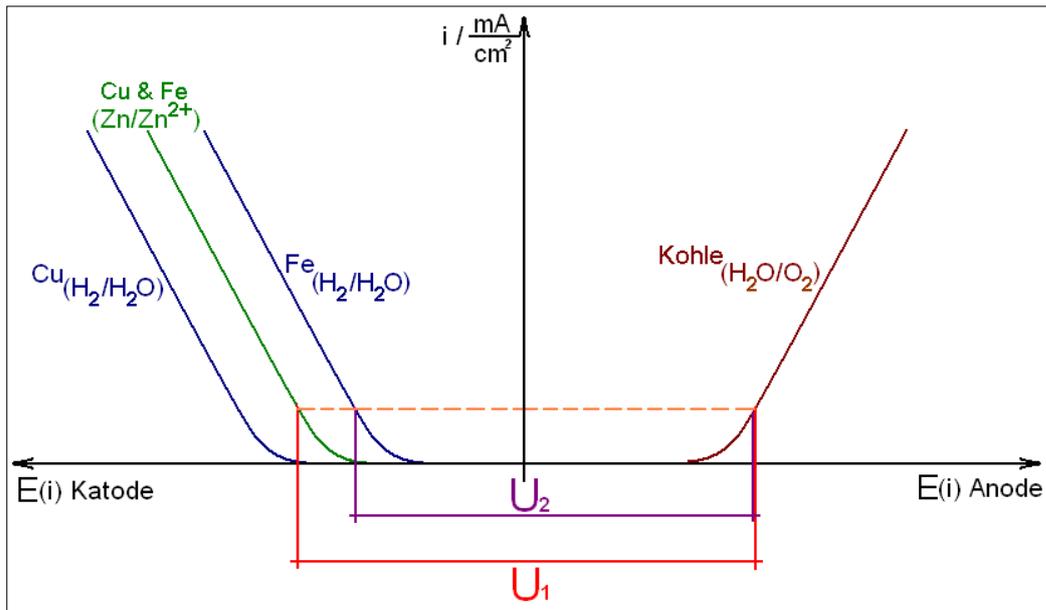


Abbildung 33: Strom-Spannungs-Kurven für die katodische Abscheidungen von Wasserstoff und Zink gegen Sauerstoff an der Anode. nach [Schwabe 1974, S. 309]

Überleitung zu Versuch 16: Für die weitere Vorgehensweise im Unterricht bieten sich zwei Wege an:

- Um die in Versuch 15 gewonnenen Erkenntnisse zu vervollständigen, können noch einmal beide Elektroden jeweils als Katode eingesetzt (sie können auch in einem Experiment parallel geschaltet werden) und beobachtet werden, was geschieht, wenn man die Spannung weiter erhöht. Dabei ist festzustellen, dass an der Eisen-Katode bei etwa 2,15 V die Bildung von Wasserstoff zu beobachten ist (siehe Versuch 15), an beiden Elektroden bei ca. 2,55 V eine Abscheidung von Zink einsetzt und bei weiterer Erhöhung der Spannung auch an der Kupfer-Katode eine Wasserstoff-Entwicklung einsetzt. Daraus lässt sich ableiten, dass offensichtlich für die Abscheidung von Wasserstoff das Elektrodenmaterial eine wesentliche Rolle zu spielen scheint, für die von Zink dagegen kaum.

- b) Anhand der Ergebnisse von Versuch 15 richtet man den Focus auf die Wasserstoff-Entwicklung und stellt fest, dass dieser sich an einer Eisen-Katode bei deutlich niedrigerer Spannung abscheiden lässt als an der Kupfer-Katode.

In beiden Fällen sollte dann auf die zunehmende Bedeutung des Wasserstoffs für die Energieversorgung und damit natürlich auch auf die Suche nach einem möglichst geeigneten Elektroden-Material für dessen elektrolytische Gewinnung und auch einem möglichst geeigneten Elektrolyten eingegangen werden. Je niedriger die anzulegende Spannung ist und je weniger andere (Neben-)Produkte bei der Elektrolyse entstehen, desto einfacher und preiswerter lässt sich auch der Wasserstoff gewinnen. Bei der Suche nach einem geeigneten Elektrolyten wird schnell klar, dass eine Alternative zur Zinksulfat-Lösung gesucht werden sollte. Man kann eine Reihe von Elektrolyten ausprobieren oder anhand einer Recherche zur so genannten „Wasserelektrolyse“ darauf kommen, dass entweder eine Säure (Schwefelsäure) oder eine Lauge, bevorzugt Kaliumhydroxid-Lösung, sowohl aufgrund der hohen spezifischen Leitfähigkeit, als auch der fehlenden Nebenprodukte am geeignetsten ist. Wegen der hohen Korrosivität von Schwefelsäure verwendet man trotz deren noch höherer Leitfähigkeit in der Regel Kaliumhydroxid-Lösung. Um dieses zu überprüfen und um die Produkte nachzuweisen, kann man den folgenden Versuch durchführen.

Versuch 16: Elektrolyse von Kaliumhydroxid-Lösung

(Vorbereitung auf Versuch 17)

Geräte: U-Rohr mit seitlichen Ansätzen, 2 lange Stahlnägel mit Gummistopfen, Gleichspannungsquelle (20 V), 2 Kabel mit 4 Klemmen, 2 Reagenzgläser (16 x 160 mm), Holzspan

Anmerkung: An Stelle der beiden langen Stahlnägel mit Gummistopfen können auch zwei Platin-Elektroden mit Gummistopfen verwendet werden. Diese sind natürlich teurer und nicht in jeder Schule in ausreichender Anzahl vorhanden, um diesen Versuch als Schülergruppenversuch durchzuführen.

Chemikalien: Kaliumhydroxid-Lösung, $c(\text{KOH}) = 2 \text{ mol/L}$ (GHS05 )

Durchführung: Die Kaliumhydroxid-Lösung wird in das U-Rohr gefüllt und dann der Versuch entsprechend Abb. 34 aufgebaut.

Man schaltet die Spannungsquelle ein und regelt die Spannung so, dass eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet. Das an der mit dem Minuspol verbundenen Elektrode entwickelte Gas kann mittels Knallgasprobe auf Wasserstoff getestet werden. (Es kann einige Sekunden dauern bis genügend Gas entwickelt ist.) Das an der mit dem Pluspol verbundenen Elektrode freiwerdende Gas wird mittels Glimmspanprobe auf Sauerstoff untersucht.

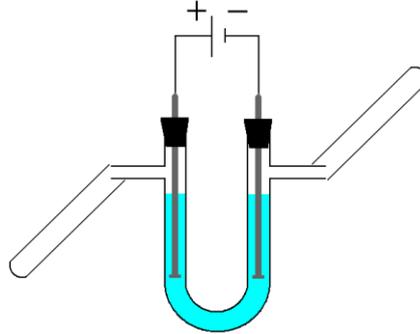
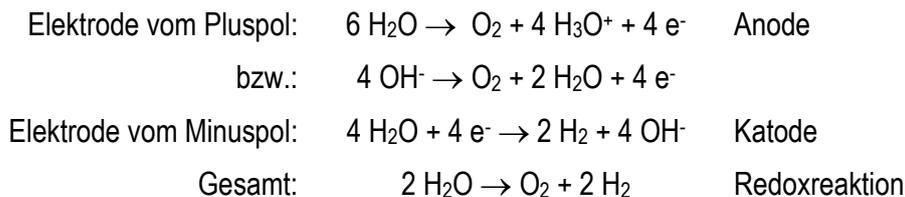


Abbildung 34: Aufbau Versuch 16

Beobachtungen: Eine lebhaft Gasentwicklung kann an beiden Elektroden festgestellt werden. Die mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbundene Elektrode zeigt eine deutlich stärkere Gasentwicklung als die andere Elektrode. An der Elektrode vom Minuspol fällt die Knallgasprobe positiv aus, an der anderen ist die Glimmspanprobe positiv.

Deutung: An der Anode wird Sauerstoff und an der Katode Wasserstoff entwickelt, die Reaktionen können wie folgt aufgestellt werden.



Anmerkung: An der Anode finden mit Sicherheit beide formulierte Reaktionen statt. Im Prinzip werden bei beiden Reaktionen Oxid-Ionen oxidiert ($2 \text{ O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{ e}^-$). An dieser Stelle im Unterrichtsgang ist es wenig sinnvoll eine andere als die obere Oxidation zu formulieren, denn der Versuch ist nur als Vorbereitung auf die folgende Untersuchung gedacht und soll keine neuen Fragen bei den Schülern aufwerfen.

Die Schüler erkennen, dass es sich ebenfalls um eine Wasserelektrolyse analog der Natriumsulfat-Elektrolyse handelt.

Überleitung zu Versuch 17: Nachdem nun offensichtlich der geeignete Elektrolyt gefunden wurde, soll es jetzt um ein möglichst geeignetes Elektrodenmaterial gehen. Dabei wird zunächst die katodische Wasserstoff-Abscheidung betrachtet. Dazu müssen unter Konstanzhaltung aller anderen Parameter Katoden aus verschiedenen Materialien eingesetzt und herausgefunden werden, an welchem Material die Wasserstoff-Entwicklung bei der geringsten Spannung zu beobachten ist. Eine vergleichende Untersuchung kann wie folgt in einem einzigen Experiment durchgeführt werden.

Versuch 17: Überspannungs-Elektrolyse in der Petrischale

Geräte: Petrischale $\varnothing = 9$ cm, Fahrradschlauch oder anderes starkes Gummi, Gleichspannungsquelle (5 V, mindestens in 50-mV-Schritten regelbar), Voltmeter, Kabelmaterial mit Klemmen, Schere, Kohleelektrode, feiner Pinsel, ähnlich starke Metalldrähte: $\varnothing = 0,1$ bis 0,5 mm, z.B. aus Eisen, Kupfer, Nickel, Messing, Silber, Platin, ... (Materialquellen siehe Anhang), Kohleelektrode (es kann eine dünne Fallbleistift-Mine verwendet werden)

Anmerkung: Es sollten keine Drähte aus zu unedlem Material (Zink, Aluminium, usw.) verwendet werden. Die Drähte werden im Folgenden miteinander verbunden und würden als Lokalelemente bereits ohne das Anlegen einer äußeren Spannung zu einer nennenswerten Wasserstoffentwicklung führen.

Chemikalien: Kaliumhydroxid-Lösung $c(\text{KOH}) = 2$ mol/L (GHS05 , GHS07 , GHS09 , GHS07 ), Salzsäure $c(\text{HCl}) = 2$ mol/L (GHS05 , GHS07 )

Vorbereitung der Petrischale: Von einem Fahrradschlauch wird ein etwa 1-cm-breiter Ring abgeschnitten und um die Petrischale gelegt. Sollte der Ring zu klein sein, muss ein neuer diagonal aus dem Schlauch geschnitten werden. Unter den Fahrradschlauch wird von unten ein etwa 10 bis 20 cm langes Stück eines Metalldrahts geschoben, so dass es ca. 5 cm über die Petrischale nach oben steht (siehe unten, Schritt 1). Der überstehende Draht wird in die Petrischale umgebogen. Der Draht darf den Petrischalenrand innen nicht berühren, da sonst die Lösung durch Kapillarität aus der Schale fließen würde (Schritt 2). Auf diese Weise wird mit allen Metalldrähten verfahren. Da die edleren Drähte (Pt, Ag) wahrscheinlich kürzer ausfallen, werden diese außerhalb der Petrischale mit anderen Drähten (z.B. Cu) verlängert. Die Bleistiftmine wird mit Kupferdraht umwickelt (Schritt 3).

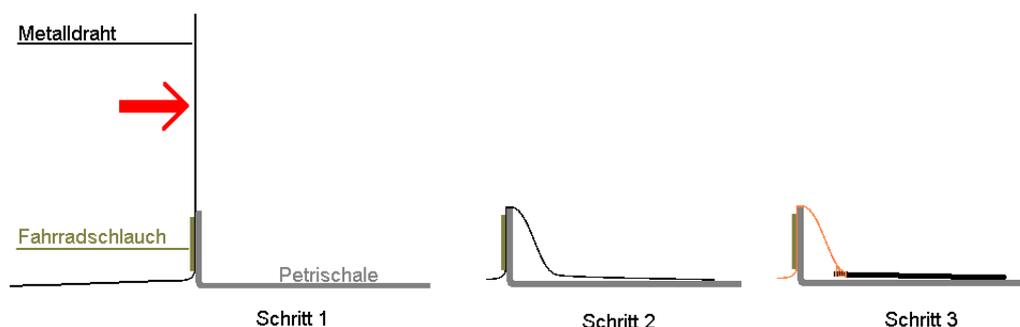


Abbildung 35: Die drei Schritte bei der Vorbereitung der Petrischale

Alle Drähte werden in der Petrischale auf die gleiche Länge gekürzt und die Petrischale von unten mit den Bezeichnungen für die Elektrodenmaterialien beschriftet. Außerhalb der Petrischale müssen alle Drähte zu einem Strang zusammengedreht werden. Die fertig präparierte Schale ist in Abb. 36 dargestellt.

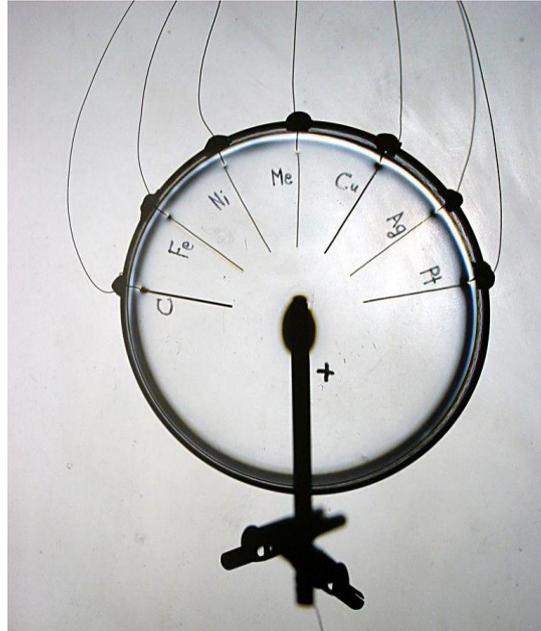


Abbildung 36: Die fertig präparierte Petrischale mit der Kohle-Anode

Durchführung, Teil 1: Zur Reinigung der Elektroden wird etwas Salzsäure in die Petrischale gegeben und die Metalldrähte umspült. Nachdem die Petrischale mit Wasser ausgespült wurde, wird sie halb hoch mit Kaliumhydroxid-Lösung gefüllt. Eine Kohleelektrode wird so in die Petrischale gestellt, dass sie zu allen Metalldrähten den gleichen Abstand hat (siehe Abb. 36).

Die Petrischale wird auf den Overhead-Projektor gestellt, die Drähte mit dem Minuspol und die Kohleelektrode mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden und ein Voltmeter parallel zu den Elektroden geschaltet (siehe Abb. 37). Dann regelt man die Spannung langsam hoch. Durch hinein pusten in die Schale kann der Elektrolyt leicht bewegt werden und eine einsetzende Gasentwicklung lässt sich leichter erkennen. (Erfahrungsgemäß beginnt eine Gasentwicklung an einem der Drähte ab ca. 1,90 V.)

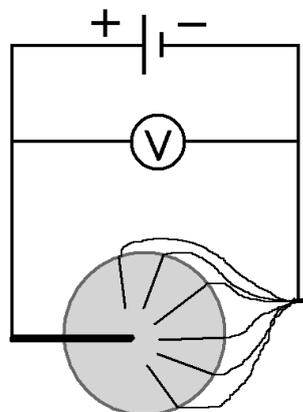


Abbildung 37: Aufbau zu Versuch 17

Beobachtungen: Die Wasserstoff-Entwicklung beginnt bei ca. 1,9 V am Platin, dicht gefolgt von Silber. Bei etwas höherer Spannung folgen Eisen und Nickel, wobei auch an Kohle langsam eine Gasentwicklung einsetzt. Die höchste Spannung ist für die Wasserstoff-Entwicklung an Kupfer und Messing erforderlich.

Deutung: Für die elektrolytische Gewinnung von Wasserstoff sind von den untersuchten Materialien Platin und Silber die geeignetsten. Bei den anderen muss eine zunehmend höhere Spannung angelegt werden. Die Überspannung für die Wasserstoff-Abscheidung ist also vom Elektrodenmaterial abhängig.

Dieser zusätzlich aufzuwendende Spannungsanteil kann als „Überspannung“ eingeführt werden.

Fachlicher Hinweis: Da auch die Sauerstoff-Entwicklung an der Kohlelektrode mit einer stromdichte-abhängigen Überspannung behaftet ist, können die Spannungsdifferenzen zwischen dem Einsetzen der Wasserstoffentwicklung an zwei verschiedenen Katoden nicht ausschließlich auf den Unterschied in den Wasserstoffüberspannungen zurückgeführt werden. Allerdings ändert sich die Sauerstoffüberspannung nur gering mit zunehmender Stromdichte, wodurch ihr Einfluss klein bleibt.

Um nun herauszufinden, ob sich auch für die anodische Abscheidung von Sauerstoff verschiedene Materialien unterschiedlich gut eignen, kann man die gleiche Versuchsanordnung weiter verwenden.

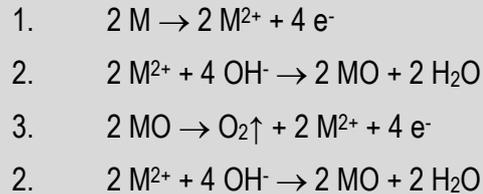
Durchführung, Teil 2: Nachdem die Wasserstoffblasen an den Elektroden mit einem feinen Pinsel entfernt wurden, wird an der Spannungsquelle und am Messgerät einfach umgepolt und dann die Spannung langsam wieder hoch geregelt. Dieses sollte etwas zügiger geschehen als beim vorherigen Teilversuch, da die unedleren Metalle direkt vor der Sauerstoff-Entwicklung in Lösung gehen und erst bei höheren Stromstärken teilweise passiviert werden.

Nach einer Sauerstoff-Entwicklung müssen der Elektrolyt erneuert und die Elektroden mit Salzsäure gereinigt werden, bevor wieder Wasserstoff entwickelt werden kann!

Beobachtungen: Die Sauerstoff-Entwicklung beginnt am Nickel und Eisen gefolgt von Kupfer, Kohle, Silber, Platin,

Deutung: Für die elektrolytische Gewinnung von Sauerstoff sind, ganz anders als bei der Abscheidung von Wasserstoff, Nickel und Eisen die geeignetsten Materialien. Bei den anderen muss sukzessive eine höhere (Über-)Spannung aufgewendet werden.

Fachlicher Hinweis: Genau genommen findet die Sauerstoffentwicklung nicht direkt am Metall selbst statt, sondern am Metalloxid, welches durch die anodische Belastung der Metalle entsteht. Der Sauerstoff wird wie folgt durch die Oxidation und Neubildung des Metalloxides freigesetzt:



Für die Bewertung der Metalle in Bezug auf die Tauglichkeit zur Sauerstoffentwicklung ist das in diesem Fall allerdings unerheblich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Überspannung sowohl vom Elektrodenmaterial als auch vom abzuscheidenden Stoff abhängig ist.

Die Schüler erkennen, dass die verschiedenen Metalle unterschiedlich gut zur Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff geeignet sind und dass es auf die beste Kombination zwischen gewünschtem, abzuscheidenden Stoff und Elektrodenmaterial ankommt. Beim Thema Brennstoffzellen kann auf diese Kenntnisse dann wieder zurückgegriffen werden.

Praktische Hinweise: Die Überspannungen der Metalle hängen von vielen Faktoren ab z.B.:

- Art der Überspannung
- Reinheit des Metalls (Legierungen)
- Oberflächenbeschaffenheit (rau-glatt)
- Verschmutzung der Oberfläche
- Oberflächenoxide
- Stromdichte
- pH-Wert (bei H_2 und O_2)
- Ionen im Elektrolyten
- ...

Alle diese Faktoren machen es schwierig, genaue Werte für die Überspannungen anzugeben und führen zu schwankenden Ergebnissen dieses Versuches. Zuverlässig lassen sich bei der H_2 -Entwicklung drei Gruppen von Metallen zeigen:

- geringe Überspannung, Platin, Silber, ... edle Metalle
- mittlere Überspannung, Eisen, Nickel, ... weniger edle Metalle
- hohe Überspannung, Kupfer, Zink, Blei, Graphit, ... gemischt

Bei der Sauerstoff-Entwicklung lassen sich keine Gruppen feststellen, aber die Überspannungen sind eindeutig anders verteilt als bei Wasserstoff. Die Sauerstoffentwicklung

beginnt an Eisen und Nickel, gefolgt von Kupfer und endet an Platin und Silber. (nach [Forker 1989])

Ein Rückgriff auf Versuch 15 kann an dieser Stelle sinnvoll sein. Die Schüler können jetzt anhand der schlechten Eignung der Kupferelektrode für die Wasserstoff-Entwicklung erklären, weshalb im Versuch 15 Zink statt Wasserstoff entwickelt wurde. Sie können nun auch verstehen, dass die Sauerstoffüberspannung bei der Elektrolyse einer Natriumchlorid-Lösung (Versuch 7) die Sauerstoffentwicklung verhindert und stattdessen Chlor entwickelt wird. Dadurch scheint die Oxidierbarkeit von Chlorid-Ionen zu Chlor größer zu sein als die Oxidierbarkeit von Wasser zu Sauerstoff.



Überleitung zu Kapitel 8: Zu Beginn des Unterrichtsganges (Versuch 6) und in den letzten Versuchen wurden elektrolytisch Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt. Die Schüler haben dabei beobachtet, dass deutlich mehr Wasserstoff als Sauerstoff entwickelt wird. Warum das so ist und so sein muss wird u. a. im folgenden Kapitel „erforscht“.

8. Das „kombinierte“ Faraday'sche Gesetz

Das „kombinierte“ Faraday'sche Gesetz wird auch „Größengleichung für elektrochemische Berechnungen“ oder „Größengleichung für elektrochemische Abscheidungen“ genannt.

Der nachfolgend beschriebene Versuch sollte mit mindestens 3 bis 4 Schülergruppen arbeitsteilig, parallel durchgeführt werden, um in kurzer Zeit mehrere Datensätze zu sammeln. Falls für diesen Zweck nicht mehrere Hofmann'sche Wasserersetzer zur Verfügung stehen, können die Schülergruppenversuche mit je einem einfachen Selbstbau-Hofmann aus Einwegspritzen (Spritzen-Hofmann) durchgeführt werden.

Versuch 18: Elektrolyse von Kaliumhydroxid-Lösung im Spritzen-Hofmann

Geräte: Kanüle $\varnothing = 1,2$ mm, Stopfenbohrer ($\varnothing = 5$ und $\varnothing = 10$ mm), 3 Silikonstopfen, Kunststoffschlauch $\varnothing = 5$ mm (z.B. Aquarienschlauch), 2 10-mL-Spritzen, 100-mL-Spritze, zwei Stahlnägel, Klebstoff (z.B. Heißkleber), 2 Luer-Kombi-Stopfen (rot), Kabelmaterial mit Klemmen, Amperemeter, Gleichspannungsquelle (30 V), Reagenzglas (10 x 100 mm), Holzspan

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

Bau des Spritzen-Hofmanns:

1. Mit einem 10-mm-Stopfenbohrer wird der Luer-Konus einer 100-mL-Spritze ausgebohrt. In dieses Loch wird ein mit einer Kanüle durchbohrter Stopfen gesetzt.
2. Der Kolben der 100-mL-Spritze wird bis zum Anschlag ausgezogen. Direkt über dem Dichtungsgummi werden seitlich in die Spritze zwei Löcher gebohrt (5-mm-Stopfenbohrer, Abstand der Löcher 2 - 3 cm).



Abbildung 38: Spritzen-Hofmann

3. Durch zwei in die 10-mL-Spritzen passende Stopfen werden Stahlnägel gebohrt. Die Kolben zweier 10-mL-Spritzen werden entfernt und die durchbohrten Stopfen in die Spritze gedrückt. Die Stahlnägel dürfen nur bis unter die 10-mL-Marke hineinragen. Direkt über die Stopfen wird in jede Spritze ein Loch mit einem 5-mm-Stopfenbohrer gebohrt.

4. In die seitlichen Löcher der 100-mL-Spritze wird je ein kurzes Stück Schlauch gesteckt. Anschließend wird auf jeden Schlauch eine 10-mL-Spritze mit ihrer Bohrung aufgesteckt. Alle 3 Spritzen sind nun verbunden. Die 10-mL-Spritzen müssen zusätzlich mit Klebstoff an der 100-mL-Spritze befestigt werden.

Durchführung: Der Versuch muss drei-, besser viermal durchgeführt werden, um alle zur Auswertung notwendigen Daten zu erhalten (bei Stromstärke von 0,070 A, 0,100 A, 0,130 A und 0,160 A). Der Spritzen-Hofmann wird so in ein Stativ eingespannt, dass der Kolben der 100-mL-Spritze die Tischplatte berührt und so nicht versehentlich aus der Spritze gezogen werden kann. Die Apparatur wird durch das obere Loch der 100-mL-Spritze langsam mit Kaliumhydroxid-Lösung gefüllt. Sind beide 10-mL-Spritzen vollständig gefüllt, werden sie mit je einem Luer-Kombi-Stopfen verschlossen. Auf die 100-mL-Spritze wird der durchbohrte Stopfen wieder aufgesetzt und der Spritzen-Hofmann wie unten dargestellt in eine Reihenschaltung integriert.

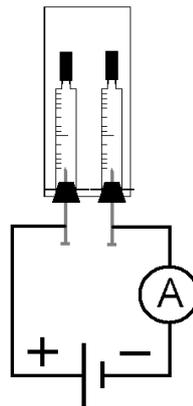
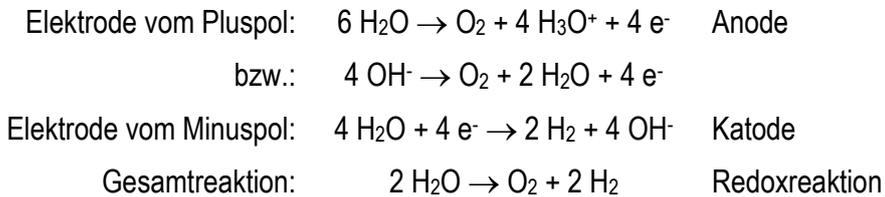


Abbildung 39: schematischer Aufbau Versuch 18

Mit der Spannungsquelle wird schnell die beabsichtigte Stromstärke eingeregelt und die Zeitmessung gestartet. Zu jedem Milliliter entwickelten Gasvolumens wird die Zeit notiert. Der Versuch ist beendet, wenn eine Spritze mit 10 mL Gas gefüllt ist. Zum Nachweis der Gase wird die Kanüle auf der 100-mL-Spritze mit einem Finger verschlossen und die 10-mL-Spritze, die mit dem Minuspol verbunden ist, oben geöffnet. Auf die 10-mL-Spritze wird ein kleines Reagenzglas aufgesetzt und durch leichtes Anheben des Fingers auf der Kanüle das Gas sehr kontrolliert abgefüllt und anschließend die Knallgasprobe durchgeführt. Danach wird die 10-mL-Spritze wieder verschlossen und wie zuvor die andere geöffnet. An deren Öffnung kann mit einem glühenden Holzspan auf Sauerstoff getestet werden.

Beobachtungen: An beiden Elektroden werden Gase entwickelt. Die Knallgas- und Glimmspanprobe ist positiv.

Deutung: An der Elektrode vom Minuspol der Spannungsquelle wird Wasserstoff und an der anderen Elektrode Sauerstoff entwickelt. Die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen sind:



Mögliche Auswertung: Die Auswertung erfolgt an Beispielwerten, aufgenommen von vier Gruppen mit verschiedenen Stromstärken.

Messwerte: (Beispiel)

V(Gas)/ mL	1.Gruppe I = 0,070 A		2.Gruppe I = 0,100 A		3.Gruppe I = 0,130 A		4.Gruppe I = 0,160 A	
	t(H ₂) / s	t(O ₂) / s	t(H ₂) / s	t(O ₂) / s	t(H ₂) / s	t(O ₂) / s	t(H ₂) / s	t(O ₂) / s
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	90	200	70	150	60	120	45	95
2	200	420	150	310	120	240	95	195
3	300	630	240	470	180	360	150	290
4	420	870	310	630	240	480	195	390
5	520	1110	390	790	300	600	245	480
6	630		470		360		290	
7	750		560		420		340	
8	870		630		480		390	
9	990		710		540		435	
10	1110		790		600		480	

Tabelle 2: Messwerte Versuch 18

Schritt 1: Jede Gruppe erstellt aus ihren Werten ein V-t-Diagramm:

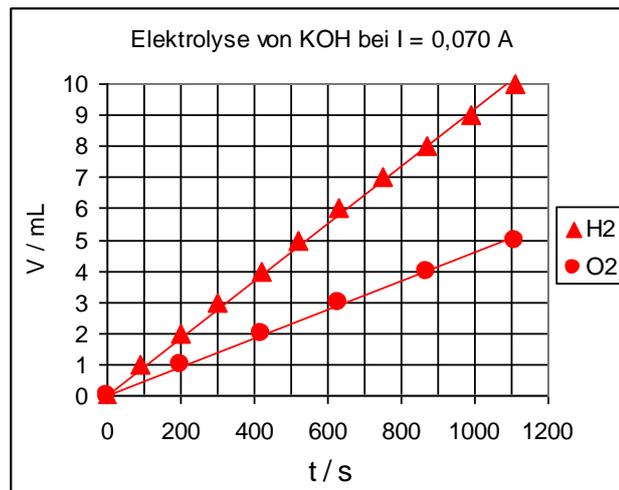


Abbildung 40: V-t-Diagramm beider Gase

Ergebnisse: - es wird nur halb so viel O₂ wie H₂ entwickelt
 - das Volumen ist proportional zur Zeit $V \sim t$

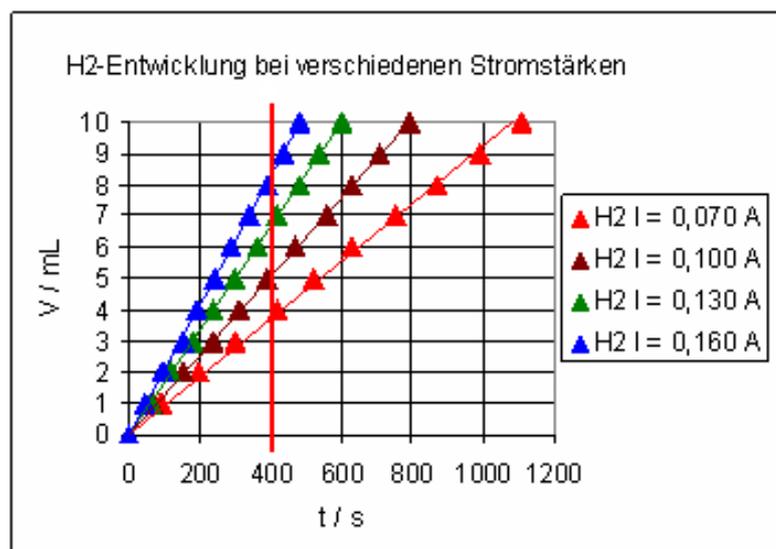


Abbildung 41: V-t-Diagramm eines Gases

Schritt 2a: Alle Gruppen tragen ihre Werte eines Gases für ein V-t-Diagramm zusammen:

Ergebnis: - Das Gasvolumen nimmt mit der Stromstärke zu.

Schritt 2b: Wie genau nimmt das Gasvolumen mit der Stromstärke zu?

V-I-Diagramm zu einem Zeitpunkt (z.B. bei $t = 400 \text{ s}$), eines Gases:

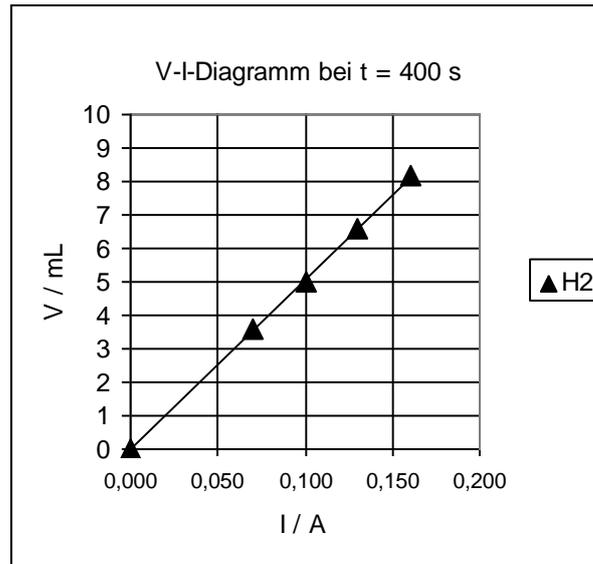


Abbildung 42: V-I-Diagramm eines Gases

Ergebnis: - Das Gasvolumen ist proportional zur Stromstärke. $V \sim I$

Schritt 3: Zusammenführung der Ergebnisse: $V \sim t$ und $V \sim I$

daraus folgt: $V \sim I \cdot t$ mit $I \cdot t = Q$

folgt daraus: $V \sim Q$ mit $V = n \cdot V_M \Rightarrow V \sim n$

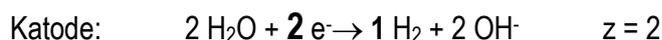
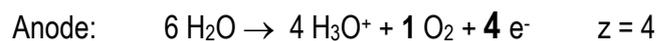
folgt daraus: $n \sim Q$

1. Faraday'sches Gesetz:

Die abgeschiedene Stoffmenge ist der „geflossenen“ Ladungsmenge proportional.

Schritt 4: Die Bedeutung der Ladungszahl z:

Die Ladungszahl z gibt die pro Formelumsatz ausgetauschten Elektronen an. Um herauszufinden, wie viele Elektronen zur Abscheidung eines H_2 - bzw. O_2 -Moleküls erforderlich sind, werden die Reaktionen an Anode und Katode so aufgestellt, dass jeweils genau ein H_2 - bzw. O_2 -Molekül entsteht:



Für 1 O_2 -Molekül werden 4 Elektronen, für ein H_2 -Molekül 2 Elektronen benötigt. Für 1 mol O_2 -Moleküle werden demzufolge 4 mol Elektronen und für 1 mol H_2 -Moleküle 2 mol Elektronen benötigt. Man kann also formulieren:

Stoffmenge des abgeschiedenen Stoffes $\cdot z =$ Stoffmenge der auszutauschenden e^-

$$n \cdot z = n_e \quad 7$$

Da aber aus historischen Gründen die Elektronenanzahl nicht als Stoffmenge n_e , sondern als Ladung Q angegeben wird ($Q = 6,24 \cdot 10^{18}$ Elektronen), muss n_e in Q umgerechnet werden! Das ist sehr einfach möglich: $Q = F \cdot n_e$

Der Umrechnungsfaktor F wird zu Ehren FARADAYS als Faraday-Konstante bezeichnet.

Damit folgt aus obiger Gleichung:

$$n(\text{abgeschiedener Stoff}) \cdot z = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot t}{F}$$

, das „kombinierte“ Faraday'sche Gesetz

Schritt 5: Wie lautet die Faraday-Konstante „F“? $F = \frac{Q}{n \cdot z}$

	t / s	I / A	z für H ₂ bzw. O ₂	$\frac{Q}{z} / \text{As}$	V(H ₂) bzw. V(O ₂) / mL	n(H ₂) bzw. n(O ₂) / mol	$F = \frac{Q}{n \cdot z} / \frac{\text{As}}{\text{mol}}$
H ₂	400	0,070	2	14	3,6	0,00015	95278
	400	0,100	2	20	5,0	0,00020	98000
	400	0,130	2	26	6,6	0,00027	96515
	400	0,160	2	32	8,2	0,00033	95610
O ₂	400	0,070	4	7	1,8	0,00007	95278
	400	0,100	4	10	2,5	0,00010	98000
	400	0,130	4	13	3,3	0,00013	96515
	400	0,160	4	16	4,1	0,00017	95610

Tabelle 3: Berechnung Faraday-Konstante Versuch 18

Durchschnitt: $F = 96351 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$

Die ermittelte Faraday-Konstante von $96351 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$ ist dem gerundeten Literaturwert von 96500

ähnlich. $\frac{\text{As}}{\text{mol}}$

⁷ An der Stelle kann auch die bekannte Form des 2. Faraday'schen Gesetzes $n_1 \cdot z_1 = n_2 \cdot z_2$ ausformuliert werden.

Die Vorteile dieser Auswertung sind:

- Zeitersparnis durch weniger Experimente
- Mehr Schüleraktivität durch Gruppenexperimente statt Demonstration am Hofmann
- Die Faraday-Konstante wird als Durchschnitt vieler Messwerte mehrerer Apparaturen und nicht als Durchschnitt weniger Werte einer Apparatur bestimmt. Dadurch werden die zufällige und systematische Messfehler kleiner.

Überleitung zu Versuch 19: Um das erarbeitete Gesetz zu vertiefen und anzuwenden, kann den Schülern ein fiktives Szenario dargeboten werden:

Nach einem Unfall liegt ein kleines Forschungs-U-Boot auf dem Grund der Ostsee. Die Ballasttanks sind voller Wasser und es gibt keine Pressluft mehr, um die Tanks mit Luft zu füllen und aufzusteigen. Die einzige Möglichkeit ist, mit den vollen Batterien an Bord Ostseewasser zu elektrolysieren und so Wasserstoff und Sauerstoff zu gewinnen. Der Kapitän entscheidet sich dafür, den leichteren Wasserstoff aufzufangen und in die Ballasttanks zu leiten. Aber wie lange dauert es bis das U-Boot aufsteigt - Minuten, Tage oder sogar Jahre?

Versuch 19: Das U-Boot Desaster

Geräte: 800-mL-Becherglas (hohe Form), Gleichspannungsquelle (20 V), eine lange Kohlelektrode, Kupferkabel mit Isolierung, 1 sehr kleines, leichtes Reagenzglas (ca. 5 cm lang), Amperemeter, Stoppuhr

Chemikalien: 700 mL Natriumsulfat-Lösung $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/L}$

Vorbereitung Lehrer: In diesem Versuch soll ein kleines, leichtes Reagenzglas als U-Boot auf den Grund eines Becherglases sinken und mit einem genau dosierten Gasvolumen aufsteigen (siehe oben). Dazu muss der Lehrer ein Reagenzglas finden, das durch das Einschließen von 1 mL bis 3 mL Wasserstoff in Wasser schwimmt.

Das genaue zum Auftauchen des gefundenen Reagenzglases notwendige Wasserstoff-Volumen bestimmt der Lehrer, indem er den Schüler-Versuch einmal durchgeführt und dabei die notwendige Zeit bis zum Auftauchen misst. Aus dieser Zeit kann er dann das genaue Wasserstoff-Volumen berechnen.

Die Schüler bekommen den Arbeitsauftrag, herauszufinden wie lange bei gegebener Stromstärke elektrolysiert werden muss, bis die erforderliche Gasmenge (im Vorversuch vom Lehrer ermittelt!) entstanden ist und das „Mini-U-Boot“ aufsteigt. Anschließend wird die gefundene Lösung von den Schülern experimentell überprüft.

Durchführung: Das 800-mL-Becherglas wird mit Natriumsulfat-Lösung gefüllt und der Versuch wird wie in Abb. 43 dargestellt aufgebaut. Dazu muss das Kupferkabel beidseitig

abisoliert und wie dargestellt präpariert werden. Das vollständig mit Lösung gefüllte, kleine Reagenzglas wird auf die Kupferelektrode gestülpt.

Um den Versuch zu beginnen, wird die Stromstärke schnell auf z.B. 0,050 A geregelt und sofort die Zeitmessung gestartet. Die Stromstärke muss ständig überwacht und konstant gehalten werden.

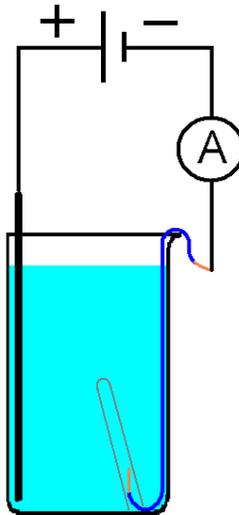
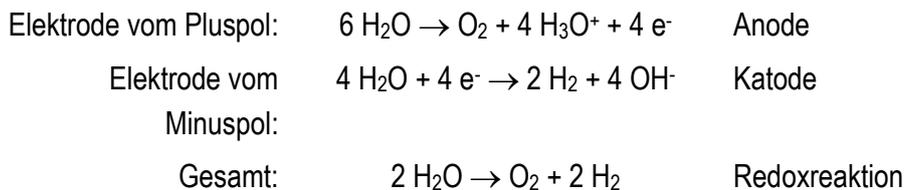


Abbildung 43: Aufbau Versuch 19

Beobachtungen: An beiden Elektroden finden Gasentwicklungen statt. Das Reagenzglas füllt sich mit Gas.

Deutung: Es finden folgende Reaktionen statt:



Das Reagenzglas füllt sich mit Wasserstoff und steigt in der berechneten Zeit ± 3 Sek. auf.

Anmerkung: Die Schüler sind erfahrungsgemäß von der Übereinstimmung zwischen ihrer Rechnung und dem Versuchsergebnis überrascht und begeistert.

Mit diesem Versuch endet der erste Konzeptbaustein zum Thema Elektrolysen. Der zweite Konzeptbaustein startet mit der Wiederholung der bekannten Elektrolyse einer Natriumsulfat-Lösung (Versuch 6). Doch diesmal bringt die vermeintlich aufgeklärte Elektrolyse unerwartet einen Elektromotor zum Laufen.

Zusammenfassung

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

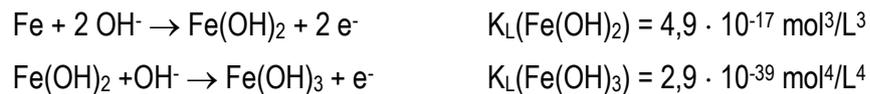
Der erste Konzeptbaustein wird initiiert durch die Untersuchung der „**musikleitenden**“ **Kartoffel** und führt von da zur Aufdeckung der elektrolytischen Leitfähigkeit von Salzlösungen. Da die Ionenleitung im Elektrolyten nach MAROHN und BURGER bei Schülerinnen und Schülern zu großen Missverständnissen führen kann, wird sie im Konzept intensiver als bislang üblich thematisiert. Es werden zu diesem Zweck entwickelte **Ionenverschiebungsexperimente** vorgestellt, die aussagekräftig sind und sich mit relativ einfachen Mitteln durchführen lassen, so dass sie sich auch als Schülerexperimente eignen. Zu ihrer Interpretation und zur Unterstützung weiterer, wichtiger Experimente des Konzeptes wurden **Computeranimationen** entwickelt, die dem Ionenverschiebungsmodell von JOHANN WILHELM HITTORF nachempfunden sind und den Schülerinnen und Schülern das Verständnis der Prozesse im Elektrolyten bei verschiedenen Elektrolysen und Galvani'schen Zellen deutlich erleichtern sollen. Da nach MAROHN viele Schülerinnen und Schüler davon ausgehen, dass die Anionen und Kationen des Elektrolyten von elektrisch „aufgeladenen“ Elektroden elektrostatisch angezogen/abgestoßen werden, wurden Experimente entwickelt, die diese Fehlvorstellung korrigieren können (siehe **Was zieht die Ionen an?**). Im Anschluss an die intensive Betrachtung der Vorgänge im Elektrolyten werden der Fokus auf die Vielfalt möglicher Stoffumwandlungen an den Elektroden gerichtet und die Grundlagen der Elektrolyse thematisiert. In dem Zusammenhang wird auch die **passivierte Eisenelektrode** vorgestellt, die als Ersatz für Edelmetall-Elektroden bei Elektrolysen im Unterricht vielfältig eingesetzt werden kann. Das Thema „Elektrolysen“ wird durch eine, ursprünglich von HITTORF entwickelte, **vertikale Elektrolyse** sehr schön zusammengefasst. Es wird weiterhin eine Möglichkeit dargestellt, wie mit einfachen, von den Schülern gebauten Hofmann'schen Wasserzersettern (**Spritzen-Hofmann**) die Faraday'schen Gesetze mit geringem Zeitaufwand erarbeiten und anhand eines anschaulichen **U-Boot-Versuches** gesichert werden können. Im Anschluss daran wird ein Vorschlag unterbreitet, wie das relativ komplexe Thema „Überspannung“ problemorientiert und phänomenologisch mit einem **Überspannungs-Petrischalen-Versuch**, statt klassisch messwertorientiert, mit Schülern erarbeitet werden kann.

Anhang

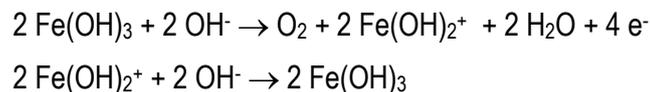
Allgemeine Hinweise

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

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



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



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

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

Die passivierte Eisenelektrode

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

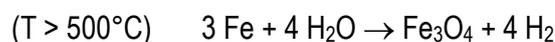
Chemikalien: Stahlnagel blank, Salzsäure $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$ (GHS05 , GHS07 )

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

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



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



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

Glühfarben von Stahl (nach [Fischer 1990])

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

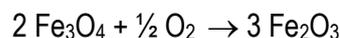
Deutung: Der Stahlnagel überzieht sich mit einer matten grau-schwarzen Fe_3O_4 -Schicht. Diese Fe_3O_4 -Schicht ist ein guter, elektrischer Leiter und chemisch relativ beständig, der Stahlnagel ist auf diese Weise künstlich passiviert. Bei der schnellen Passivierung wird die Eisenoberfläche jedoch nicht vollständig durch die Fe_3O_4 -Schicht „versiegelt“ (siehe Reaktionsgleichung oben).

Nagel ist nicht gleich Nagel: Für die beschriebenen Versuche eignen sich die *Drahtstifte-Stauchkopf-blank* und die *Drahtstifte-Senkopf-blank* sehr gut. Beide mit einem Durchmesser von 2,8 mm und einer Länge von 65 mm. Die *Drahtstifte-Stauchkopf* haben sich gegenüber den *Drahtstifte-Senkopf* als vorteilhaft erwiesen, weil sie einen schmaleren Kopf haben und so z.B. in Versuch 6 mehr Platz für die Spanprobe in einer 2-mL-Spritze lassen. Bei Versuchen mit unterschiedlichen Stahlnägeln (Marke und Typ) haben sich deutliche Unterschiede in der Beständigkeit der Passivierung herausgestellt. Der Chromanteil im Stahl scheint durch die Ausbildung einer Chromoxid-Schicht einen starken Einfluss auf die Beständigkeit der Passivierung zu haben. Die getesteten Nägel waren wahrscheinlich aus unterschiedlichem Stahl. Es kann somit hilfreich sein, die zu verwendenden Nägel vor dem Einsatz zu prüfen, z.B. durch Versuch 6: Nach 5 Minuten Elektrolyse mit einem stark passivierten Stahlnagel als Anode, einer frischen 9-V-Batterie und einem Elektrodenabstand von etwa 1 cm, sollte die Lösung kaum gelblich gefärbt sein.

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

Hinweise zur Handhabung der passivierten Eisenelektrode:

1. Magnetit (Fe_3O_4) ist ein chemisch relativ stabiles Material. Die passivierte Eisenelektrode ist hauptsächlich dadurch gefährdet, dass durch Risse oder Brüche in der Magnetitschicht Wasser oder Säure gelangt, das blanke Eisen oxidiert und so die Magnetitschicht ablöst.
2. Bei starker, lang andauernder Sauerstoff-Entwicklung in saurem Elektrolyten kann es zur teilweisen Oxidation des Magnetits (Fe_3O_4) zu Hämatit (Fe_2O_3) kommen, gut erkennbar durch die rotbraune Farbe des Hämatits.



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



3. Durch zu häufiges Ausglühen einer bereits Magnetit-beschichteten Elektrode kann die Magnetitschicht Risse und Brüche bekommen oder sogar abplatzen (gut sichtbar). In diesem

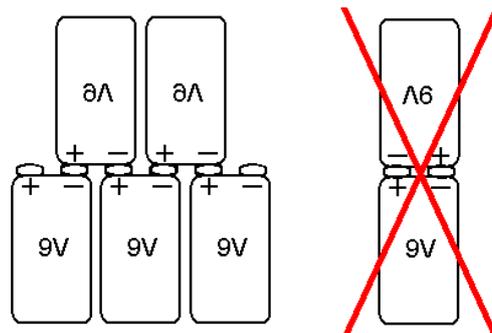
Fall sollte die Magnetitschicht mit Salzsäure [$c(\text{HCl}) \geq 2 \text{ mol/L}$] abgelöst und wie oben beschrieben neu aufgebracht werden.

4. Für die Chlor-Entwicklung ist die passivierte Eisenelektrode nur sehr bedingt geeignet. Es kommt nach wenigen Minuten zur Oxidation und Bildung des gut löslichen gelb/grünen Eisen(II)-chlorids (FeCl_2). Aber für kurze Elektrolysen, wie z.B. in Versuch 6 und 7, ist die passivierte Eisenelektrode gut zu gebrauchen.

5. Sollte es bei komplizierter geformten Eisenelektroden direkt nach dem Aufbringen der Magnetitschicht noch Bereiche auf der Elektrode geben, die rotbraun gefärbt sind (Fe_2O_3), so ist der Vorgang zu wiederholen.

Reihenschaltung von 9-V-Batterien

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



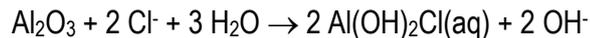
mehrere 9-V-Batterien zusammengesteckt

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

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

Lagerung polierter Eisenelektroden

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

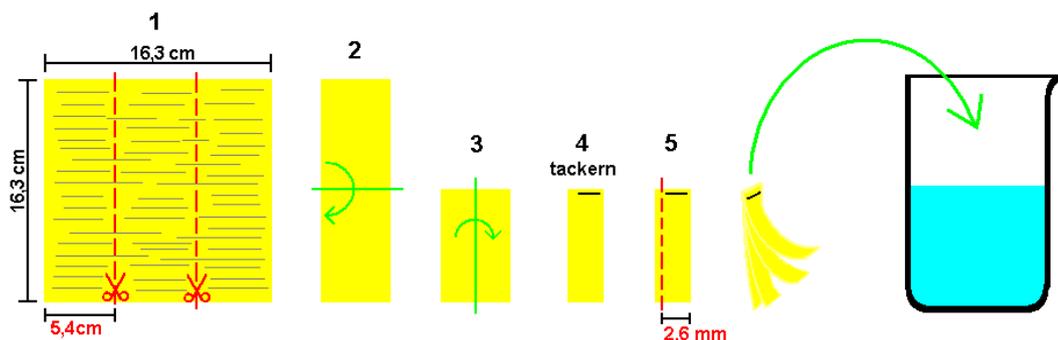


So lange noch Aluminiumfolie vorhanden ist, sind die Eisenelektroden vor Korrosion geschützt.

Präparation von Einmachfolie

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

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



Präparation der vierlagigen Einmachfolie

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

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

Materialquellen

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

Bezugsquellen der Animationen

Alle Computeranimationen können unter www.chemie-fuers-leben.de bezogen werden. Sie dürfen nur zu Ausbildungszwecken und dem privaten Gebrauch verwendet werden.

Literaturverzeichnis

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

- [Chemie heute Sek II] M.Jäckel, K.T.Risch, Chemie heute – Sekundarbereich II, Schroedel Schulbuchverlag GmbH, Hannover, 1993
- [deBethune 1955] A.J.deBethune, The Electrochemical Thermodynamics of J. Willard Gibbs and the Stockholm Conventions, Journal of the Electrochemical Society, Vol.102, No. 12, p. 289C
- [Dierks 2004] W.Dierks, H.Vennemann, Mit Peroxodisulfat zu extremen Potentialdifferenzen - eine 5V-Monozelle, CHEMKON, 2004, Heft 4, S 197 f
- [Döhring-Nisar 2007] E.Döhring-Nisar, Die Welt der Batterien, Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien; Hamburg, 2007, S. 11
- [electronic] <http://www.electronic-things.de/de/eloxieranleitung.html>
(Stand: 20.08.2012)
- [EutecticFinder] <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/KCl-LiCl.jpg>
(Stand: 20.08.2012)
- [Felber 1999] W.Felber, D.Lohmann, I.F.Müller, G.Röhbisch, Chemie - Physikalische Chemie / Chemie und Umwelt, Lehrbuch für Sekundarstufe II Gymnasium / Gesamtschule, Volk und Wissen Verlag GmbH, 1999, S. 148
- [Forum 1] <http://www.talkteria.de/forum/topic-86228.html> (Stand 31.03.2012)
- [Forum 2] <http://www.forum-3dcenter.org/vbulletin/showthread.php?t=158699>
(Stand 31.03.2012)
- [Fischer 1990] U.Fischer (Hrsg.), Tabellenbuch Metall, 41. Auflage, Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co., Haan Gruiten 1999, S. 128 B
- [Flint 2005] A.Flint, M.Rosow, Natrium aus Natriumhydroxid und Magnesium – ein Widerspruch zur Spannungsreihe?, CHEMKON, 2005, Ausgabe 3, S. 129 ff

- [Flint 2010] A.Flint, A.Witt, L.Wille, Überspannung „sichtbar“ gemacht, CHEMKON, 2010, Ausgabe 1, S. 7 ff
- [Forker 1989] W.Forker, Elektrochemische Kinetik, Akademie-Verlag Berlin 1989, S.178 f
- [Gruß 2007] A.Gruß, U.Hänsler, Knallraketen und Gummigeister, Fischer Schatzinsel, Frankfurt am Main, 1. Auflage, 2007, S. 74
- [Hamann 2005] C.H.Hamann, W.Vielstich, Elektrochemie, 4. Auflage, 2005, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [Handbook] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition, 2008-2009
- [Heinzerling 2010] P.Heinzerling, Elektrochemie - Von Nernst über Batterien zur Korrosion, Präsentation und Handout, MNU-Tag Hannover, 15.09.2010, 13:30 Uhr, S.29ff
- [Hittorf] W.Hittorf, Über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse, Reprint der 2. erw. Aufl. [d. Ausg.] Leipzig, Engelmann, 1903 bzw. 1891, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig, 1986
- [Holleman 2007] A.F.Holleman, N.Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, 2007, Walter de Gruyter & Co, Berlin, S. 1447
- [Holze 2003] R.Holze, Eine einfache Wasserstoffbezugselektrode, CHEMKON, 2003, Ausgabe 2, S.87f
- [Jansen 1994] W.Jansen (Hrsg.), Handbuch der experimentellen Chemie – Sekundarbereich II, Band 6, Elektrochemie, Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln, 1994
- [Jansen 1986] W.Jansen, et al, Geschichte der Chemie im Chemieunterricht - das historisch-problemorientierte Unterrichtsverfahren Teil1&2, Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht (MNU), 1986, Ausgabe 39, S.321 ff

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

- [Michaud 2000] P.A.Michaud, E.Mahé, W.Haenni, A.Perret, C.Comninellis, Preparation of Peroxodisulfuric Acid Using Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes, Electrochemical and Solid-State Letters, Ausgabe 2, 2000, S. 77 ff
- [Moore 1990] W.J.Moore, Grundlagen der Physikalischen Chemie, Berlin; New York : de Gruyter, 1990
- [Obendrauf 1998] V.Obendrauf, Wasserzerlegung im Schülerversuch, Chemie & Schule, 1998, Ausgabe 4, S. 19 f
- [Pletz 1993] V.Pletz, M.Eichbaum, Versuche zur Entwicklung einer Traubenzucker-Batterie, Praxis der Naturwissenschaften, Heft 7, 1993, S. 41 ff
- [Parchmann] M.Martensen, K.Tietjens, I.Parchmann, „Strom durch Chemie“
<http://www.katharineum.de/fachraeume/ch/chefobi/andere/versuche-luebeck.pdf> (Stand 12.01.2012)
- [Pharmacie] L.Bley, H.Ludwig (Hrsg.), Archiv der Pharmacie, Band 182, 1892, Ausgabe 1-2, S. 112
- [Reimann 1998] A.Reimann, Das Experiment: Eine Normalwasserstoff-Elektrode zum Selbstbauen., Chemie in unserer Zeit, 1998, Ausgabe 3, S.101
- [Riedel 1999] E.Riedel, Anorganische Chemie, 4. Auflage, Berlin; New York : de Gruyter, 1999
- [Rossow, 2007] M.Rossow, Chemie fürs Leben - eine neue Unterrichtskonzeption von der Einführung der Oxidationsreaktionen bis zur Erweiterung des Redox-Begriffes und Anknüpfungspunkte für die Sekundarstufe II, Dissertation Rostock, 2007, S. 152 ff
- [Schwabe 1974] K.Schwabe, Physikalische Chemie, Band 2 Elektrochemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1974, S. 309

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