

## Bestimmung der Standardpotenziale von Metallen

(Mit CASSY)

### Versuchsziele

- Das Entstehen eines elektrochemischen Potentials verstehen.
- Standardpotenziale von Metallen messen.
- Verwenden der Standard-Wasserstoffelektrode HydroFlex.

### Grundlagen

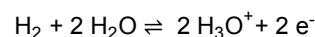
Die Elektrochemie beschäftigt sich mit chemischen Reaktionen, bei denen elektrischer Strom erzeugt wird bzw. zugeführt werden muss. Dabei handelt es sich um Redoxreaktionen, also um Elektronenaustauschreaktionen. Ein Reaktionspartner gibt Elektronen ab und wird oxidiert, der andere nimmt Elektronen auf und wird reduziert.

Nicht alle Stoffe haben dabei dieselbe Neigung, Elektronen abzugeben bzw. aufzunehmen. Es lässt sich daher die sogenannte Spannungsreihe bilden, in welcher die Stoffe nach ihrem Vermögen, Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben, geordnet werden.

Ein unedleres Metall wird leicht oxidiert und hat ein großes Lösungsbestreben, wenn es in seine Salzlösung taucht. Dies trifft z.B. auf Zink mit dem korrespondierenden Redoxpaar  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  zu. Zink begibt sich in Form seiner Ionen in Lösung. Die Elektrode lädt sich durch die zurückbleibenden Valenzelektronen negativ auf. Ein edleres Metall wird leichter reduziert und hat ein größeres Abscheidungsbestreben. Ein Beispiel dafür ist Kupfer mit dem korrespondierenden Redoxpaar  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ . Die Cu-Elektrode lädt sich in ihrer Salzlösung durch die abgeschiedenen Metallionen positiv auf. Auf diese Weise bildet sich ein Potential aus.

Einzelnen sind diese Potenziale nicht messbar. Sie müssen in Bezug auf eine zweite Halbzelle bestimmt werden. Um die

Potenziale untereinander vergleichbar zu machen, werden sie gegen die Standard-Wasserstoffelektrode gemessen. Diese besteht in diesem Versuch aus der HydroFlex, einer fertig zusammengesetzten Standard-Wasserstoffelektrode. Auch hier wird Platinblech von Wasserstoffgas umspült. Als Wasserstoffquelle dient jedoch ein kleiner Metallhydridspeicher. Das Standardpotential dieser Wasserstoffelektrode wurde 1912 willkürlich auf 0 V gesetzt. Diesem Potential liegt folgende Reaktion zugrunde:



Das Platinblech wird verwendet, da Wasserstoff selber keine Elektrode formen kann und auch nicht elektrisch leitet. Die Säure als Elektrolytlösung ermöglicht die Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen den  $\text{H}^+$ -Ionen der Säure und dem am Platin adsorbierten Wasserstoff.

In diesem Versuch werden die Standardpotenziale von den Metallen Zink und Kupfer bestimmt. Dafür wird das Potential in Bezug auf die Standard-Wasserstoffelektrode gemessen. Eine Halbzelle eines Metalls und die Wasserstoffhalbzelle werden zu einer elektrischen Zelle verbunden.

Die Potentialdifferenz gibt die Differenz des Elektronenmangels auf der einen und des Elektronenüberschusses auf der anderen Seite an. Wird Zink gegen die Standard-Wasserstoffelektrode gemessen, so überwiegt bei Zink das Lösungsbestreben und die Elektrode lädt sich negativ auf.



Abb. 1: Versuchsaufbau.

Die Standard-Wasserstoffelektrode hat in diesem Fall das größere Abscheidungsvermögen, wodurch sie sich positiv auflädt. Bei einem edleren Metall wie Kupfer verhält es sich umgekehrt. Die Kupferelektrode lädt sich positiv auf und die Wasserstoffelektrode negativ. Es ist definiert, dass die Standardpotenziale von Metallen, die Elektronen an die Standard-Wasserstoffelektrode abgeben ein negatives Vorzeichen erhalten. Bei Metallen, die Elektronen von der Standard-Wasserstoffelektrode aufnehmen, erhalten die Standardpotenziale ein positives Vorzeichen.

Werden die Potenzialdifferenzen verschiedener Metalle mit der Standard-Wasserstoffelektrode verglichen, so kann man eine Spannungsreihe der Metalle anhand der dabei ermittelten Standardpotenziale aufstellen (siehe Abb. 2).

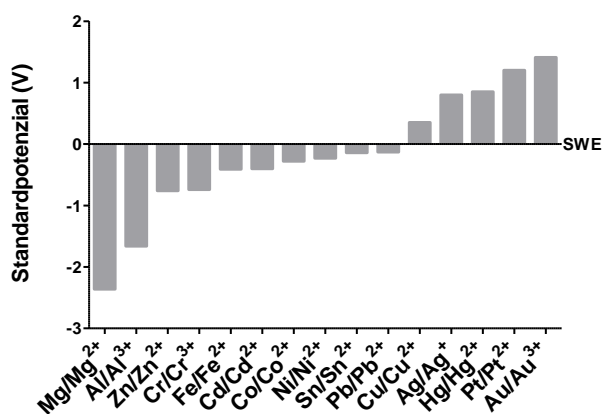


Abb. 2: Standardpotenziale der Metalle gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode (SWE) mit dem Potenzial  $E^0 = 0,00V$ .

In diesem Versuch werden die Standardpotenziale der Metalle Kupfer und Zink ermittelt. Dazu werden diese nacheinander mit der Standard-Wasserstoffelektrode HydroFlex zu einem elektrochemischen Element verbunden. Als Verbindung dient eine mit Kaliumnitratlösung gefüllte Salzbrücke. Die Potenziale können dann am Universellen Messinstrument Chemie abgelesen werden

## Gefährdungsbeurteilung

Der Hautkontakt mit den Metallsalzlösungen und der Schwefelsäure sollte vermieden werden.

Auf keinen Fall dürfen die in diesem Versuch verwendeten Lösungen in den Abfluss gelangen, da sie sehr giftig für die Umwelt sind.

Kaliumnitrat	
	<p><b>Gefahrenhinweise</b></p> <p>H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.</p> <p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P210 Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.</p>
<p><b>Signalwort:</b> Achtung</p>	

Schwefelsäure, 2 N (1 M)	
 	<p><b>Gefahrenhinweise</b></p> <p>H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. H315 Verursacht Hautreizungen. H319 Verursacht schwere Augenreizung.</p> <p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P280 Schutzhandschuhe/ Augenschutz tragen. P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. P337+P313 Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. P302+P352 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.</p>
<p><b>Signalwort:</b> Achtung</p>	
Kupfer(II)-sulfat	
 	<p><b>Gefahrenhinweise</b></p> <p>H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H315 Verursacht Verätzungen. H319 Verursacht schwere Augenreizung. H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.</p> <p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. P305+P351+P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen P302+P352 Bei Kontakt mit der Haut: Mit viel Wasser und Seife waschen</p>
<p><b>Signalwort:</b> Achtung</p>	
Zinksulfat-7-hydrat	
  	<p><b>Gefahrenhinweise</b></p> <p>H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H318 Verursacht schwere Augenschäden. H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.</p> <p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen. P305+P351+P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen</p>
<p><b>Signalwort:</b> Gefahr</p>	

**Geräte und Chemikalien**

1 Stativstange.....	300 41
1 Sockel.....	300 11
1 Doppelmuffe S.....	301 09
1 Universalklemme 0...80 mm.....	666 555
1 Standard-Wasserstoff-Elektrode HydroFlex ....	664 412
1 Transportbehälter für Elektroden .....	667 4195
1 Universelles Messinstrument Chemie .....	531 836
1 UIP-Sensor S.....	524 0621
4 Becherglas DURAN, 100 ml, hF .....	664 111
1 Stromschlüsselrohr, 90 mm x 90 mm .....	667 455
1 Gummistopfen voll, 16-21 mm Ø .....	667 255
1 Plattenelektrode Kupfer, 76x40 mm, Satz 10 ..	591 53
1 Plattenelektrode Zink, 76x40 mm, Satz 10 .....	591 54
1 Experimentierkabel 19 A, 25 cm, rot.....	500 4115
1 Adapterkabel 2-/4-mm, 30 cm, blau, Satz 5.....	571 26
1 Schnabelklemmen, blank, 6 Stück.....	501 861
1 Messzylinder 100 ml, Kunststofffuß.....	665 754
1 Kompaktwaage 200 g : 0,01 g.....	667 7977
1 Kaliumnitrat, 100 g.....	672 6800
1 Kupfer(II)-sulfat-5-hydrat, 100 g.....	672 9600
1 Zinksulfat-7-hydrat, 250 g.....	675 5410
1 Schwefelsäure verdünnt, ca. 2 N.....	674 7920
1 Wasser, rein, 1 l.....	675 3400

**Versuchsaufbau und -vorbereitung****Aufbau der Apparatur**

1. Die Salzbrücke in einer Halterung befestigen (siehe Abb. 1). Dazu wird eine Stativstange in einen Sockel eingesetzt und festgeschraubt.
2. An der Stativstange kann nun eine Doppelmuffe befestigt werden, mit welcher dann eine Universalklemme gehalten wird. Mit der Universalklemme die Salzbrücke fixieren.

**Vorbereitungen der Lösungen**

1. Zur Vorbereitung werden 1 M Lösungen angesetzt.
2. Die Einwaagen an Kupfer(II)-sulfat-5-hydrat sowie Zinksulfat-7-hydrat berechnen. Eine Einwaage für 50 ml ist dabei völlig ausreichend.
3. Zur Berechnung werden die molaren Massen der beiden Stoffe benötigt.

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = 249,69 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}) = 287,53 \text{ g/mol}$$

Zusätzlich wird für die Salzbrücke eine 1 M  $\text{KNO}_3$ -Lösung benötigt.

$$M(\text{KNO}_3) = 101,11 \text{ g/mol}$$

4. Die Berechnung wird nach der folgenden Formel durchgeführt:

$$m = c \cdot V \cdot M$$

5. Damit erhält man für  $V = 50 \text{ ml}$  einer  $c = 1 \text{ M}$  Lösung die folgenden Einwaagen:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = 12,49 \text{ g}$$

$$m(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}) = 14,38 \text{ g}$$

Für die Salzbrücke ( $V = 100 \text{ ml}$ ,  $c = 1 \text{ M}$ , Kaliumnitrat):

$$m(\text{KNO}_3) = 10,01 \text{ g}$$

6. Die Einwaagen werden in der entsprechenden Menge destillierten Wassers gelöst.

**Vorbereitung der Standard-Wasserstoffelektrode**

1. Vor der ersten Benutzung wird die Standard-Wasserstoffelektrode in Betrieb genommen. Dazu mit einem Sechskantschlüssel (3 mm) die Einstellscheibe zwischen 0 und 1 einstellen. Das Datum der Inbetriebnahme unbedingt notieren.

2. Anschließend die Standard-Wasserstoffelektrode für 60 min in ein mit Wasser gefülltes Becherglas stellen. Nach Ablauf der 60 min kann der austretende Wasserstoff zu sehen sein.

3. Um nun eine möglichst lange Nutzungsdauer zu gewährleisten, mit einem Sechskantschlüssel eine Laufzeit von 12 Monaten einstellen.

4. Nun die HydroFlex Standard-Wasserstoffelektrode zur Sicherheit für weitere 24 Stunden in ein mit Wasser gefülltes Becherglas geben. Die Standard-Wasserstoffelektrode sollte dann in dem am meisten genutzten Elektrolyten aufbewahrt werden, z.B. in dem Transportbehälter für pH-Elektroden (667 4195).

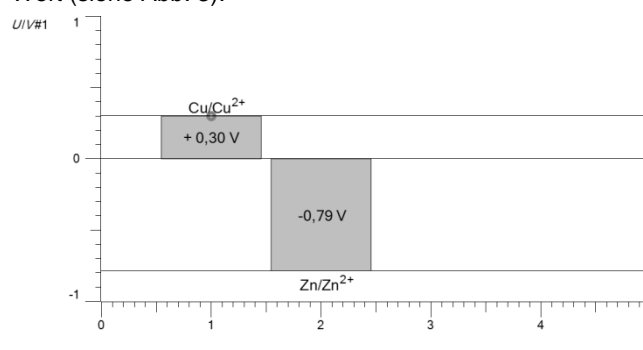
**Versuchsdurchführung**

1. In die Bechergläser mit den Lösungen die jeweilige Metallelektrode einsetzen und in ein drittes Becherglas mit ca. 50 ml 1 M Schwefelsäure die Standard-Wasserstoffelektrode. Dies sind die vorbereiteten Halbzellen.
2. Die Salzbrücke bis zum Stopfenbett mit der 1 M Kaliumnitratlösung befüllen und mit einem Stopfen verschließen.
3. Die Salzbrücke in die Wasserstoff- und die Kupferhalbzelle so ablassen, dass sie gut in die beiden Lösungen eintaucht.
4. An das Universelle Messinstrument Chemie den UIP-Sensor anstecken. Das Gerät anschalten.
5. Mit dem blauen Kabel die Standard-Wasserstoffelektrode mit dem blauen Spannungseingang am UIP-Sensor zur Spannungsmessung  $U$  verbinden.
6. Die Metallelektrode wird mit einer Schnabelklemme und dem roten Experimentierkabel mit dem roten Eingang des UIP-Sensors verbunden.
7. Wenn sich ein konstanter Messwert eingestellt hat, diesen notieren.
8. Die Messung mit Zink wiederholen. Dafür zunächst die Salzbrücke aus dem Becherglas mit Kupfer entfernen, kurz abtupfen und in das Becherglas mit der Zink-Elektrode tauchen.
9. Erneut einen Messwert aufnehmen.

*Hinweis: Alternativ können die Messwerte auch in der Software CASSY Lab aufgenommen und dargestellt werden. Auch die Messung mit einem Sensor- oder Pocket-CASSY ist einfach möglich.*

**Beobachtung**

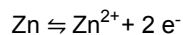
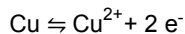
Mit der Kupferelektrode wird ein positiver Wert für die Spannung bestimmt und mit der Zinkelektrode ein negativer Wert (siehe Abb. 3).



**Abb. 3:** Balkendiagramm der beiden Standardpotenziale. Darstellung in CASSY Lab.

## Ergebnis

An den Elektroden finden die folgenden Reaktionen statt:



Die im Versuch erhaltenen Standardpotenziale lauten:

$$E^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = + 0,30 \text{ V (Literaturwert: } + 0,34 \text{ V)}$$

$$E^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = - 0,79 \text{ V (Literaturwert: } - 0,76 \text{ V)}$$

Die erhaltenen Messwerte können mit den in der Literatur bekannten Standardpotenzialen verglichen werden. Die Messwerte weichen kaum von den theoretischen Werten ab. Abweichungen können schon durch die Umgebungsbedingungen entstehen. Normwerte der Potenziale werden bei 25 °C und 1,013 bar aufgenommen. Mit Hilfe der Soft-

ware CASSY Lab kann ein Balkendiagramm erstellt werden (siehe Abb. 3). Aus diesem Diagramm lässt sich direkt die elektromotorische Kraft ablesen, die bei einer Kombination von beiden Halbzellen erhalten werden würde.

## Reinigung und Entsorgung

Die verwendeten Lösungen dürfen auf keinen Fall über den Ausguss entsorgt werden. Sie müssen in gekennzeichneten Gefäßen für anorganische Abfälle mit Schwermetallen gesammelt werden und später dem Sondermüll zugeführt werden. Sollte es zu keiner Verunreinigung der Lösungen während des Versuches gekommen sein, so können diese aufbewahrt werden und erneut verwendet werden.