

Elektrolytische Polarisierung mit CASSY

Versuchsziele

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

Grundlagen

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

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

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

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

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

Zersetzungsspannung =

Polarisationsspannung + Überspannung

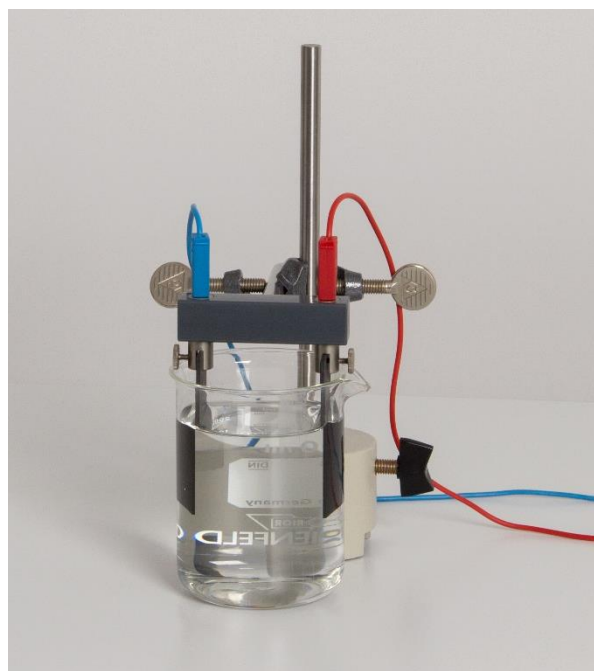
Eine Besonderheit tritt auf, wenn sowohl an Kathode als auch an Anode die gleichen Redoxpaare auftreten. In diesem Fall kann keine Polarisations- oder Zersetzungsspannung beobachtet werden, die Zelle ist unpolarisierbar. Bei so einer Elektrolyse muss lediglich der Ohm'sche Widerstand überwunden werden,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

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

Gefährdungsbeurteilung

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

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



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

Geräte und Chemikalien

1 Power-CASSY USB	524011USB
1 CASSY Lab 2	524 220
1 Elektrodenhalter	664 373
2 Plattenelektrode Kupfer, 76 x 40 mm	591 53
2 Plattenelektrode Kohle, 76 x 40 mm	591 61
1 Netzelektrode Platin, 55x40 mm, Satz 2 ..	664 420
1 Becherglas Boro 3.3, 400 ml, nF	664 131
1 Experimentierkabel 19 A, 50 cm, rot/blau,	501 45
1 Sockel	300 11
1 Stativstange 25 cm, 12 mm Ø	300 41
1 Doppelmuffe S	301 09
1 Natronlauge, 0,1 mol/l, 500 ml	673 8410
1 Kupfersulfatlösung, 1 M (= 15 %), 500 ml	672 9660

Zusätzlich erforderlich:
Rechner mit Windows 7 oder höher

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Aufbau der Apparatur

1. Die Apparatur wird wie in Abb. 1 zu sehen aufgebaut.
2. Dazu die Stativstange im Sockel befestigen.
3. An der Stativstange mit Hilfe einer Doppelmuffe S den Elektrodenhalter befestigen.
4. Die Platinnetzelektroden in den Elektrodenhalter einspannen.

5. Die beiden Experimentierkabel in den Ausgang des Elektrodenhalters einstecken und mit den jeweiligen Eingängen am Power-CASSY USB verbinden.

6. Das Power-CASSY USB mit dem USB-Port des PCs verbinden und CASSY Lab 2 starten.

7. [Einstellungen in CASSY Lab 2 laden.](#)

Einstellungen in CASSY Lab 2

Spannung U_1 (Out) aktiviert:

Signalform:

Parameter: 0,1 Hz, 3 Vp, 100%, 0 V=

Stromstärke I_1 aktiviert

Darstellung

Neue Darstellung wählen, X-Achse: U_1 Y-Achse: I_1

Durchführung

Elektrolyse von Wasser (0,1 M Natronlauge)

1. Die Elektroden in das Becherglas ablassen und so viel NaOH (0,1 M) einfüllen, bis diese etwa halb eingetaucht sind.
2. Die Messung über das Stoppuhrsymbol starten
3. Das Power CASSY steigert nun selbstständig die Spannung von 0 V bis zu dem eingestellten Endpunkt von 3 V und misst dabei gleichzeitig die Stromstärke I in mA.
4. Aus den so gemessenen Werten wird sofort eine Strom/Spannungskurve erhalten.
5. Anschließend für die Kupfer- und Kohlelektroden den Versuch wiederholen.

Elektrolyse von Kupfersulfat-Lösung

1. Bei der Elektrolyse der Kupfersulfat-Lösung wird genauso verfahren wie bei der Elektrolyse von Wasser.
2. Dazu die Elektroden in das Becherglas ablassen und so viel Kupfersulfat-Lösung (1 M) einfüllen, bis diese etwa halb eingetaucht sind.
3. Der Versuch wird zuerst mit den Kupferelektroden durchgeführt, diese werden dann durch die Kohlelektroden ersetzt.
4. Die Messung über das Stoppuhrsymbol starten

Beobachtung

Elektrolyse von Wasser (0,1 M Natronlauge)

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

Elektrolyse von Kupfersulfat-Lösung

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

Auswertung

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

Elektrolyse von Wasser (0,1 M Natronlauge)

Mit Hilfe von CASSY Lab 2 wurden Strom/Spannungskurven aufgezeichnet. Das Ergebnis ist in Abb. 2 zu sehen.

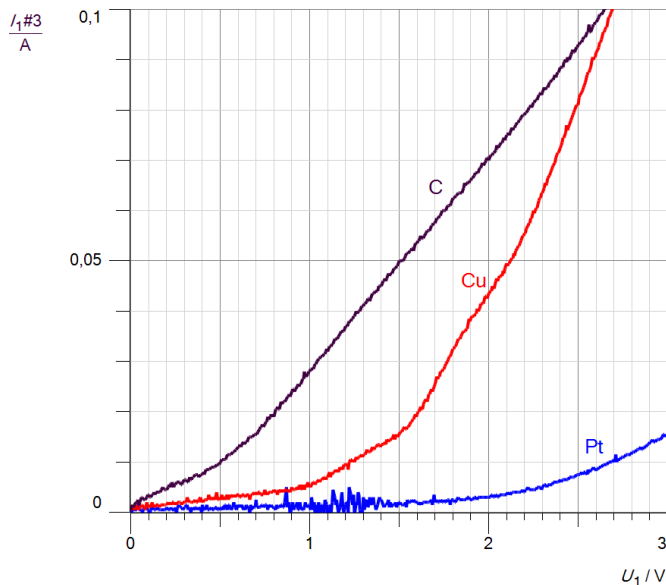


Abb. 1 Strom/Spannungskurven für die Elektrolyse von Wasser.

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

Elektrolyse von Kupfersulfat-Lösung

Die Strom-/Spannungskurven der Elektrolyse von Kupfersulfat-Lösung sind in Abb.3 zu sehen.

In diesem Teilversuch wird der Unterschied der Polarisation bei verschiedenen Elektrodenmaterialien bei gleichem Elektrolyten noch deutlicher. Bei den Kohlelektroden ist für die Elektrolyse von Kupfersulfat eine deutlich höhere Zersetzungsspannung nötig. Sie steigt stark linear steigt sie ab einem Wert von etwa 1,5 V an. Bei der Elektrolyse mit Kupferelektroden ist keine Polarisation zu sehen. Da sowohl an Anode, als auch an Kathode gleiche Redoxpaare vorliegen, handelt es sich in diesem Fall um eine unpolarisierbare Zelle.

Diese muss lediglich den Ohm'schen Widerstand überwinden, so dass der Strom linear zur Spannung ansteigen kann.

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

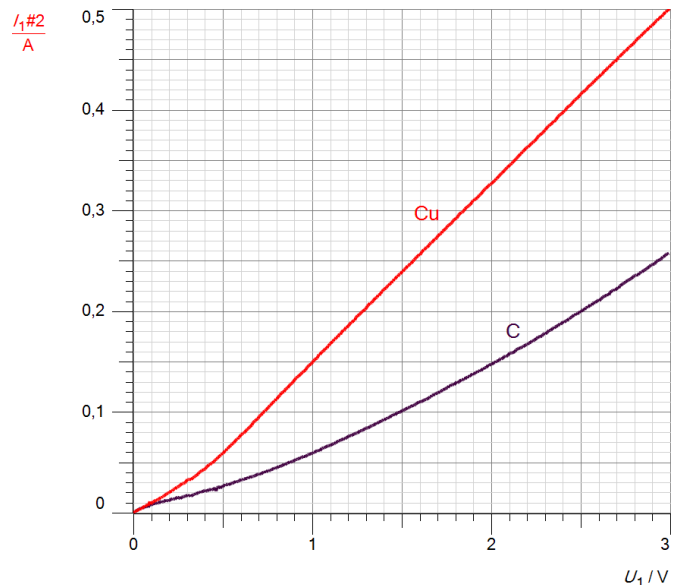


Abb. 2 Strom/Spannungskurven für die Elektrolyse von Kupfersulfat-Lösung.

Ergebnis

Die Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse hängt von mehreren Faktoren ab. Neben dem Elektrodenmaterial spielt auch der Elektrolyt eine entscheidende Rolle. Da auch Konzentration und Temperatur einen Einfluss haben, sind die hier gemessenen Werte eher als Tendenzen zu sehen. In Wasser ist die Zersetzungsspannung an Kohle mit unter 0,4 V am geringsten, Kupfer zeigt ca. 1 V und Platin ca. 2 V.

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

Reinigung und Entsorgung

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