Endlich eine praxistaugliche Wasserstoffelektrode

Dr. Tanja Kurzenknabe, Gaskatel GmbH Kassel

Denise Böhm, Didaktik der Chemie, Universität Würzburg

12.04.2014, Kassel

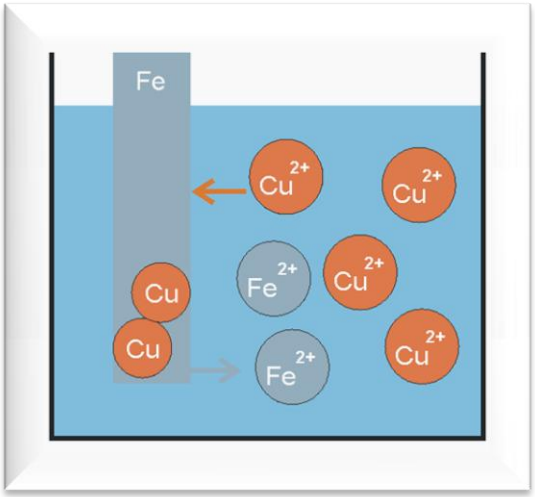
- Entstehung von Potentialen - Selbstverkupferung
- Normgerechte Potentialmessung
- HydroFlex – die einfache Lösung
- Potentiale messen
- Wasserstoff-pH-Elektrode

Denise Böhm

- Praktische Umsetzungen
- Versuche
  - Messung von Standardpotentialen
  - Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen
  - pH-Messungen

Entstehung von Potentialen

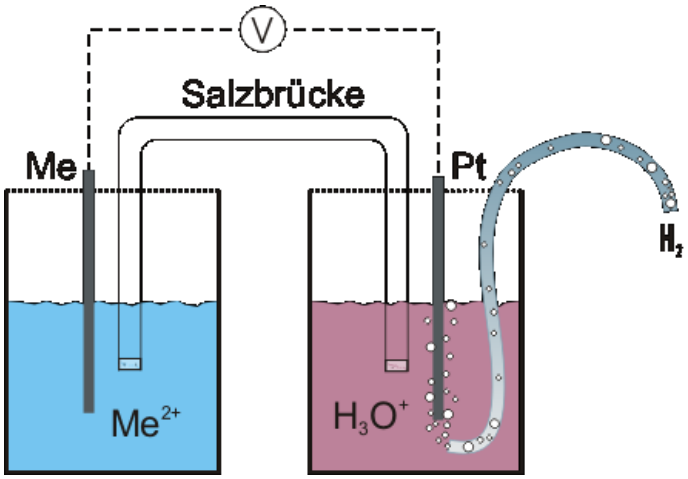
Selbst-Verkupferung von **Eisen** in einer **Kupfersulfat**lösung



Oxidation : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
Reduktion : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Normgerechte Potenzialmessung

Wasserstoffreferenzelektrode:
Per Definition ist das Potenzial 0 Volt bei allen Temperaturen.



SHE – Standard-Wasserstoff-Elektrode
Aktivität Säure $a(H_3O^+) = 1$ mol/L
(z. B. Salzsäure c = 1.18 mol/L)
$P(H_2) = 1.000$ bar = 100 kPa
T = 298.15 K

NHE – Normal-Wasserstoff-Elektrode
Konzentration Säure $c(H_3O^+) = 1$ mol/L
$P(H_2) = 1.013$ bar = 101,3 kPa
T = 298.15 K

→ Tabellenwerke geben Potenziale bezogen auf SHE an
→ Direkter Vergleich Messwerte mit Literatur

NHE/SHE in der Praxis

Kernstück ist platiniertes Platinblech, welches vor **jeder Messreihe** neu zu platinieren ist.

-Chemische Reinigung des Bleches in Königswasser und konz. HNO_3
-Elektrochemische Reinigung in 0.1 M HNO_3
-Platinierung
-**Zeitaufwändig**
-Blech muss mit Wasserstoffumspült werden: **Druckflasche**!!!

Platinelektrode, Gasröhrchen, 2 Glashalbzellen. Phywe Systeme GmbH & Co. KG, Göttingen

Alternative Wasserstofferzeugung

Chemie in der Petrischale: Wasserstoff durch Elektrolyse

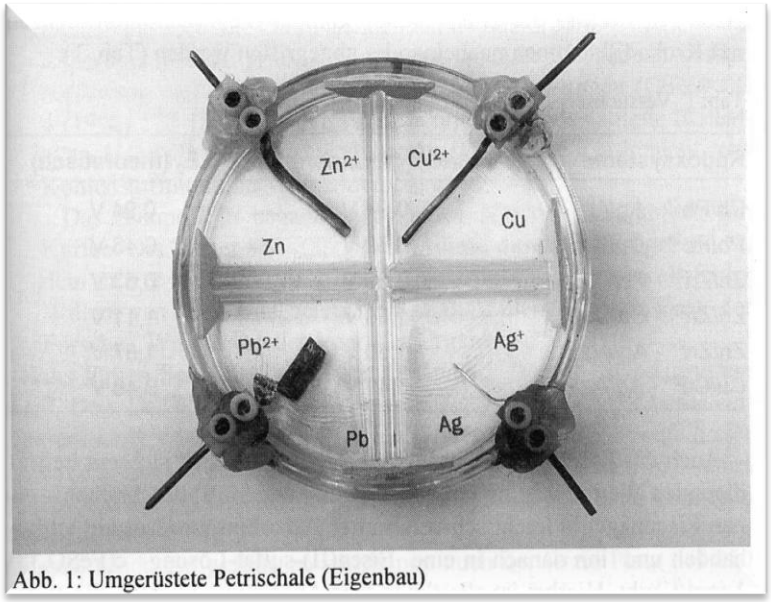
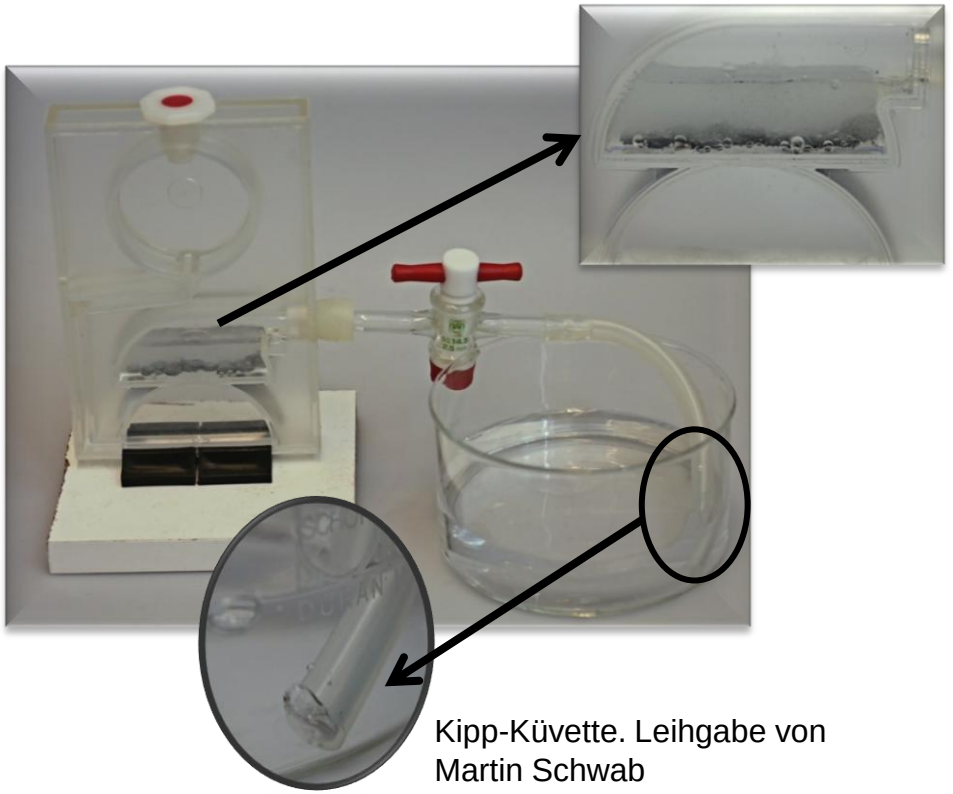


Abb. 1: Umgerüstete Petrischale (Eigenbau)

Quelle: Endlich eine funktionierende Wasserstoffelektrode, Vortrag von Martin Schwab, Pelham 2012
http://www.fachreferent-chemie.de

Kipp-Küvette: Wasserstoff durch Chemie

$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$



Kipp-Küvette. Leihgabe von Martin Schwab
http://www.fachreferent-chemie.de

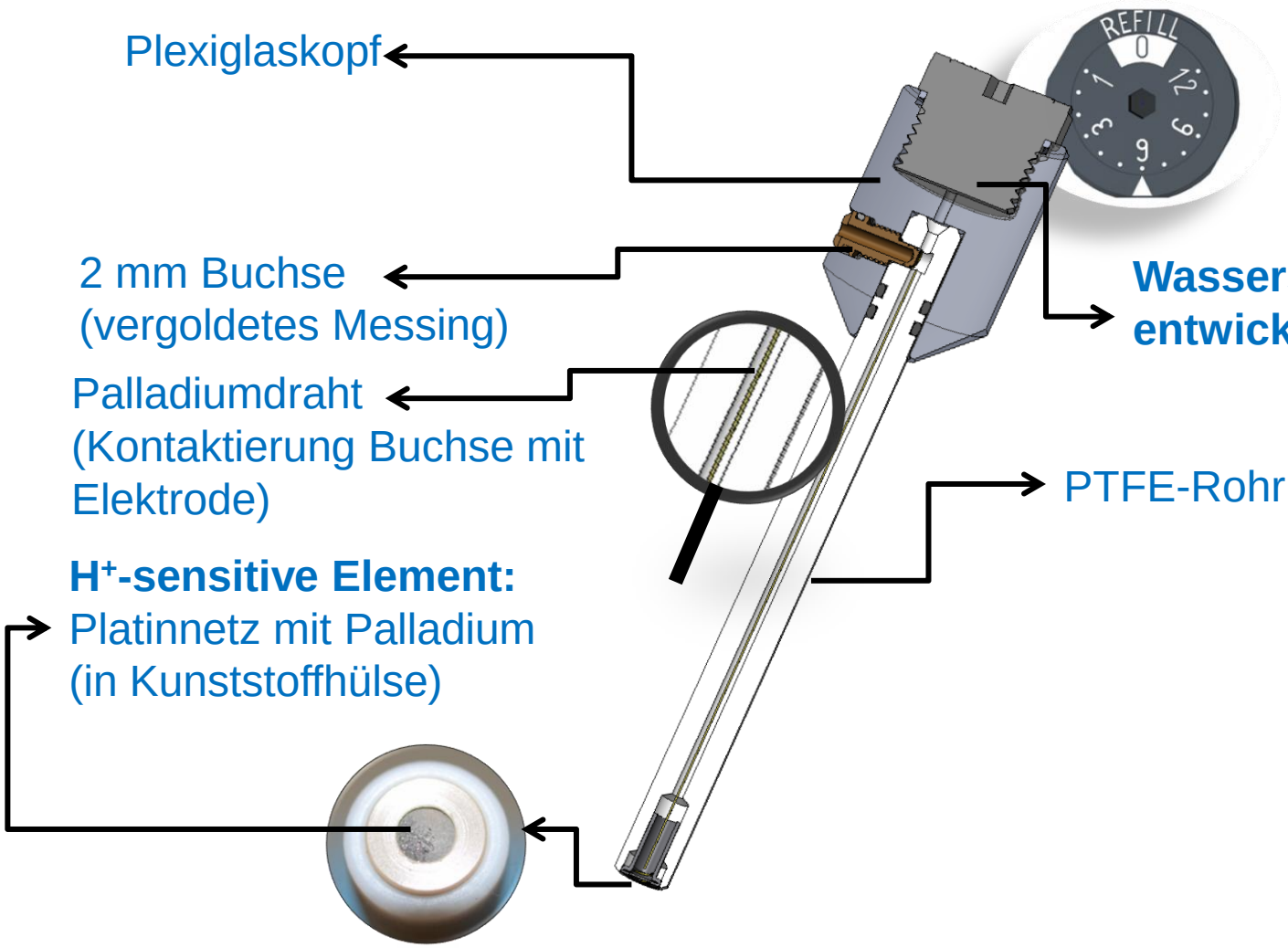
HydroFlex – die einfache Lösung

gaskatel

HydroFlex –DIE Wasserstoffelektrode im Stiftformat

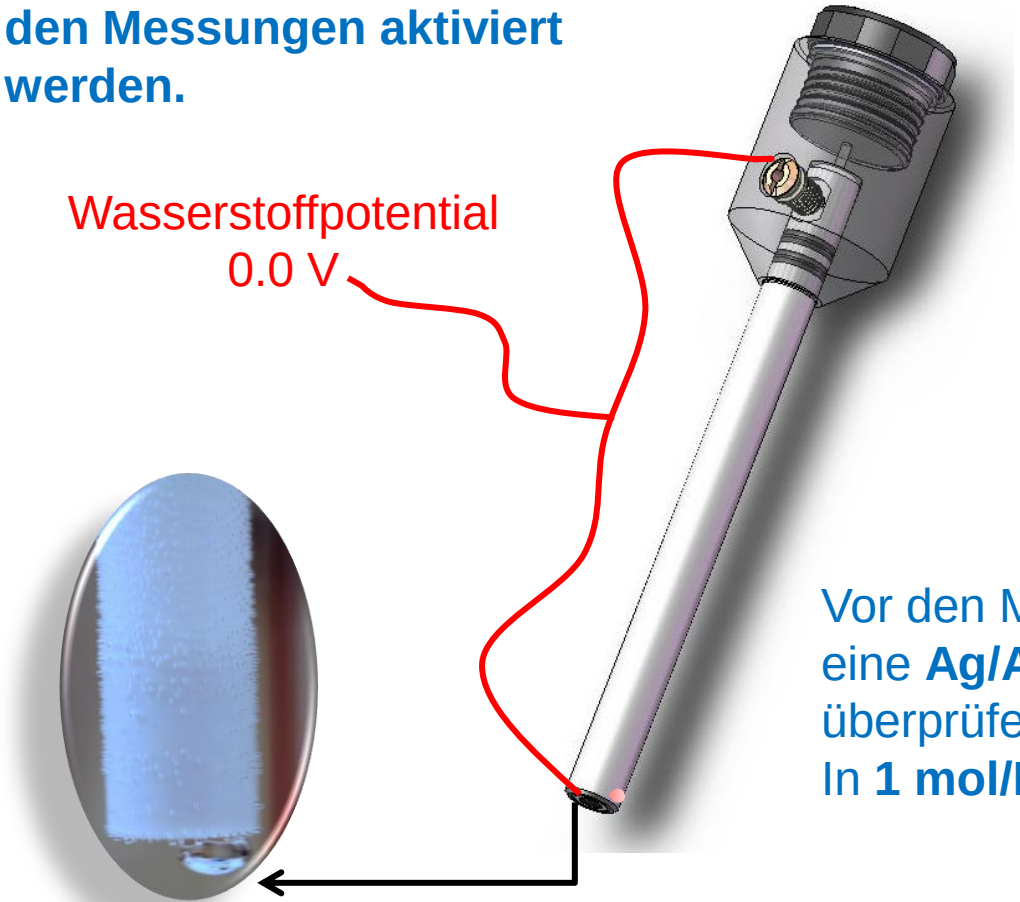
- **stabiles** Wasserstoffpotential
- **interne** Wasserstoffversorgung liefert H_2 für 6 Monate
- arbeitet **OHNE** Innenelektrolyten
- **keine** Verunreinigung der Messlösung durch Fremdionen

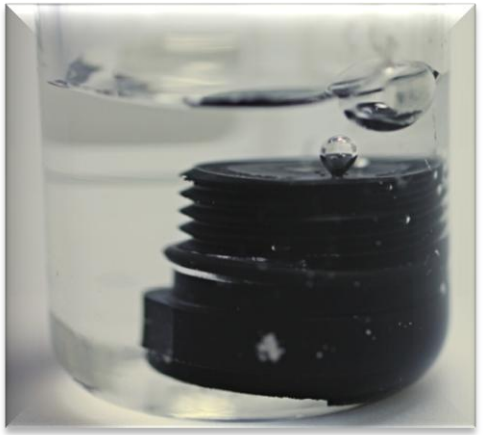
HydroFlex – Aufbau



HydroFlex – Betriebsbereit

HydroFlex muss 24 h vor den Messungen aktiviert werden.

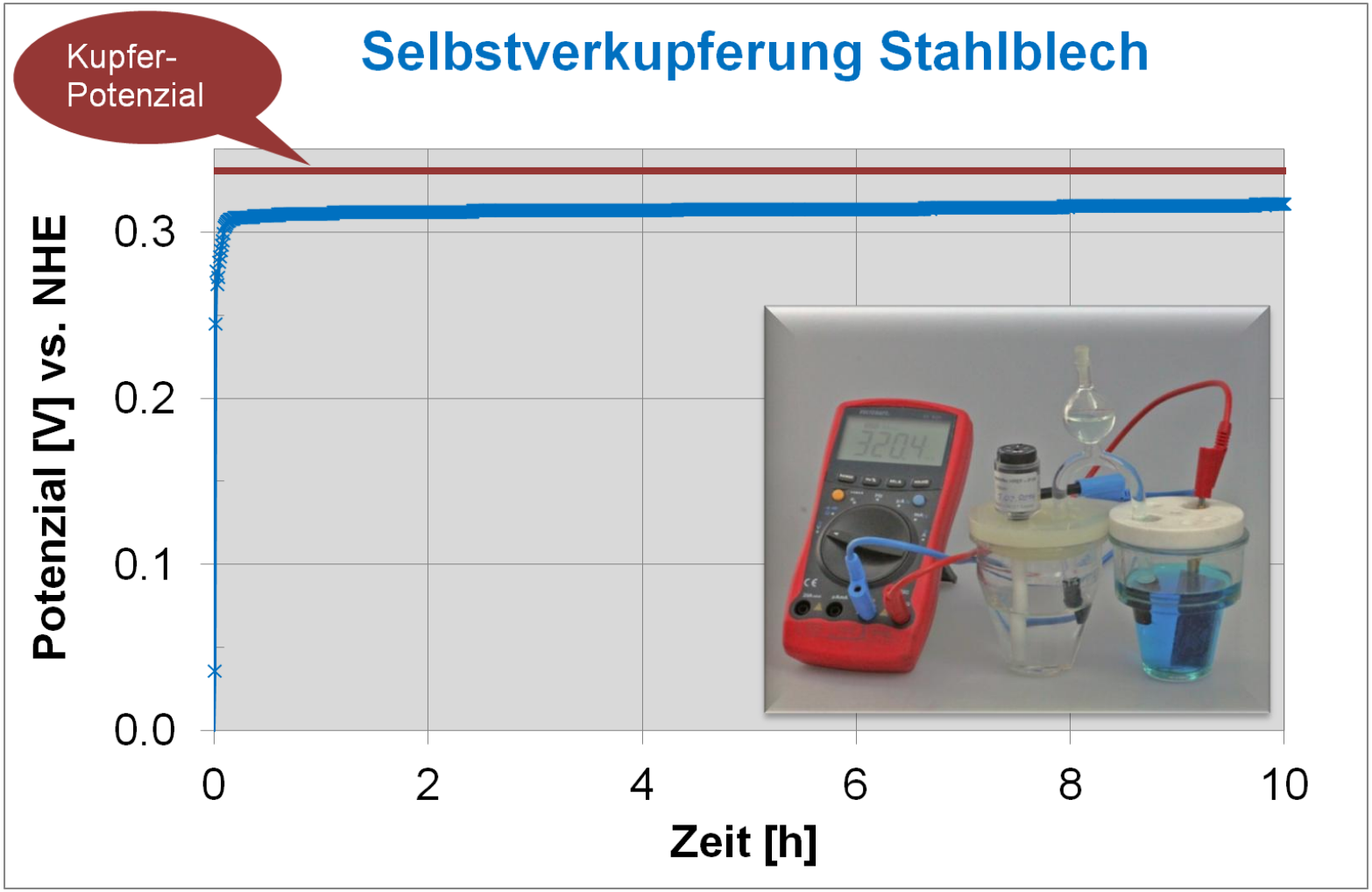




Vor den Messungen das Potential gegen eine **Ag/AgCl/3 M KCl-Elektrode** überprüfen
In **1 mol/L HCl: 207 mV @25°C**

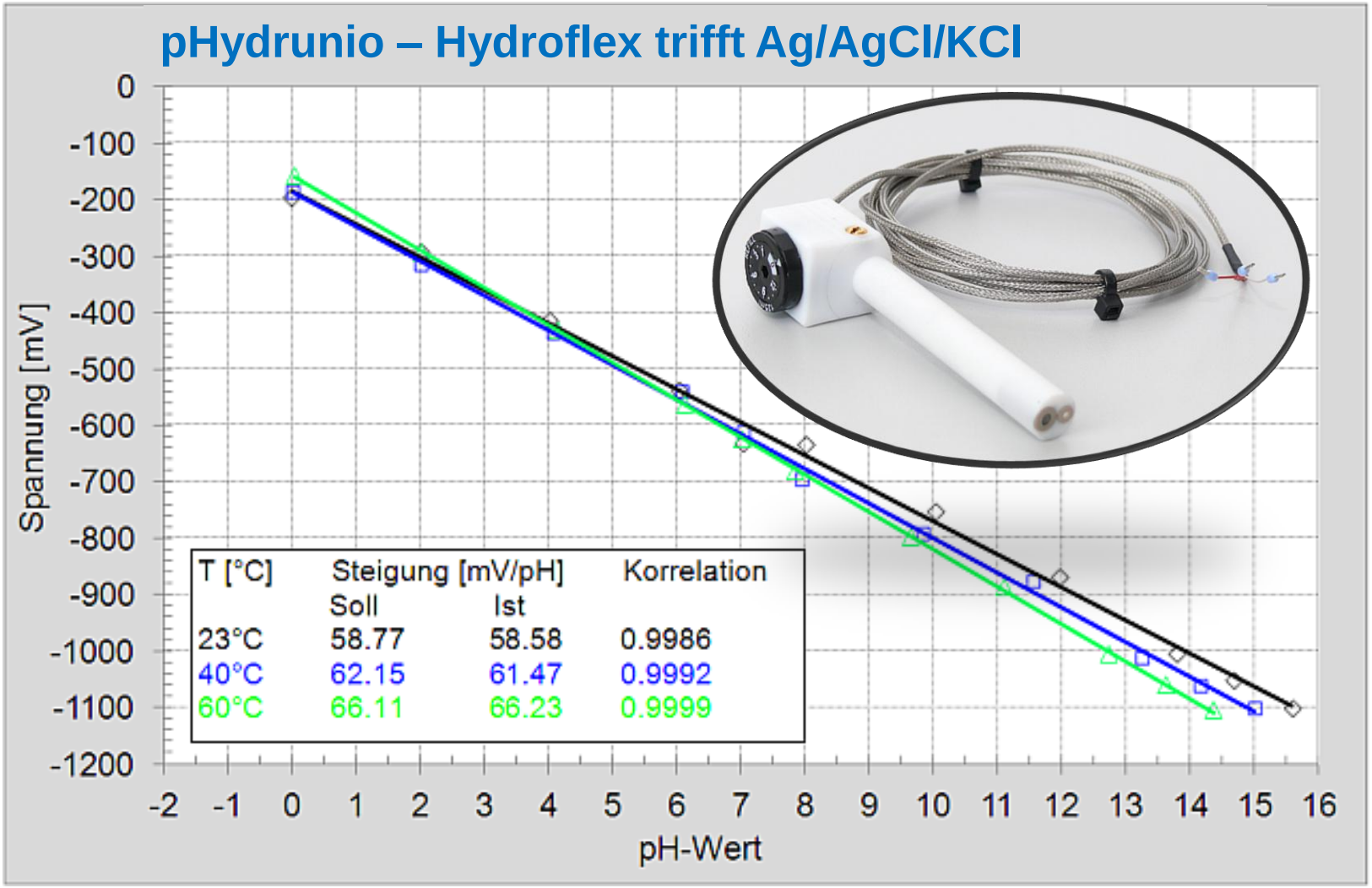
Potenziale messen leicht gemacht

Selbstverkupferung Stahlblech



Wasserstoff-pH-Elektrode

pHydrunio – Hydroflex trifft Ag/AgCl/KCl



T [°C]	Steigung [mV/pH] Soll	Ist	Korrelation
23°C	58.77	58.58	0.9986
40°C	62.15	61.47	0.9992
60°C	66.11	66.23	0.9999

Praktische Umsetzung

Lehrplan

- Einordnung der Wasserstoffelektrode in den Lehrplan
- Gymnasiale Oberstufe; Bereich „Elektrochemie“

Beispiel: Bundesland Hessen

- Sekundarstufe I
  - **8G3** bzw. **9.3**: Salze; Elektrolyse und Ionenbegriff
- Sekundarstufe II
  - **E1** bzw. **11.1**: Redoxreaktionen
  - **Q4 LK** bzw. **13.2 LK**: Wahlthema Elektrochemie (!)

Zielsetzung

Entwicklung für den Chemieunterricht (CU) geeigneter Versuche mit der Wasserstoffelektrode Hydroflex:

- Messung der **Standardpotentiale**
- **Konzentrationsabhängigkeit** von Potentialen
- Konzentrationszellen → **pH-Messungen**

Messwerterfassungssystem

Sensor-CASSY 2

- Cassy-System der Firma LD Didactic GmbH
- Messgerät: Sensor-Cassy 2 bzw. Pocket-Cassy
- Software: Cassy Lab 2

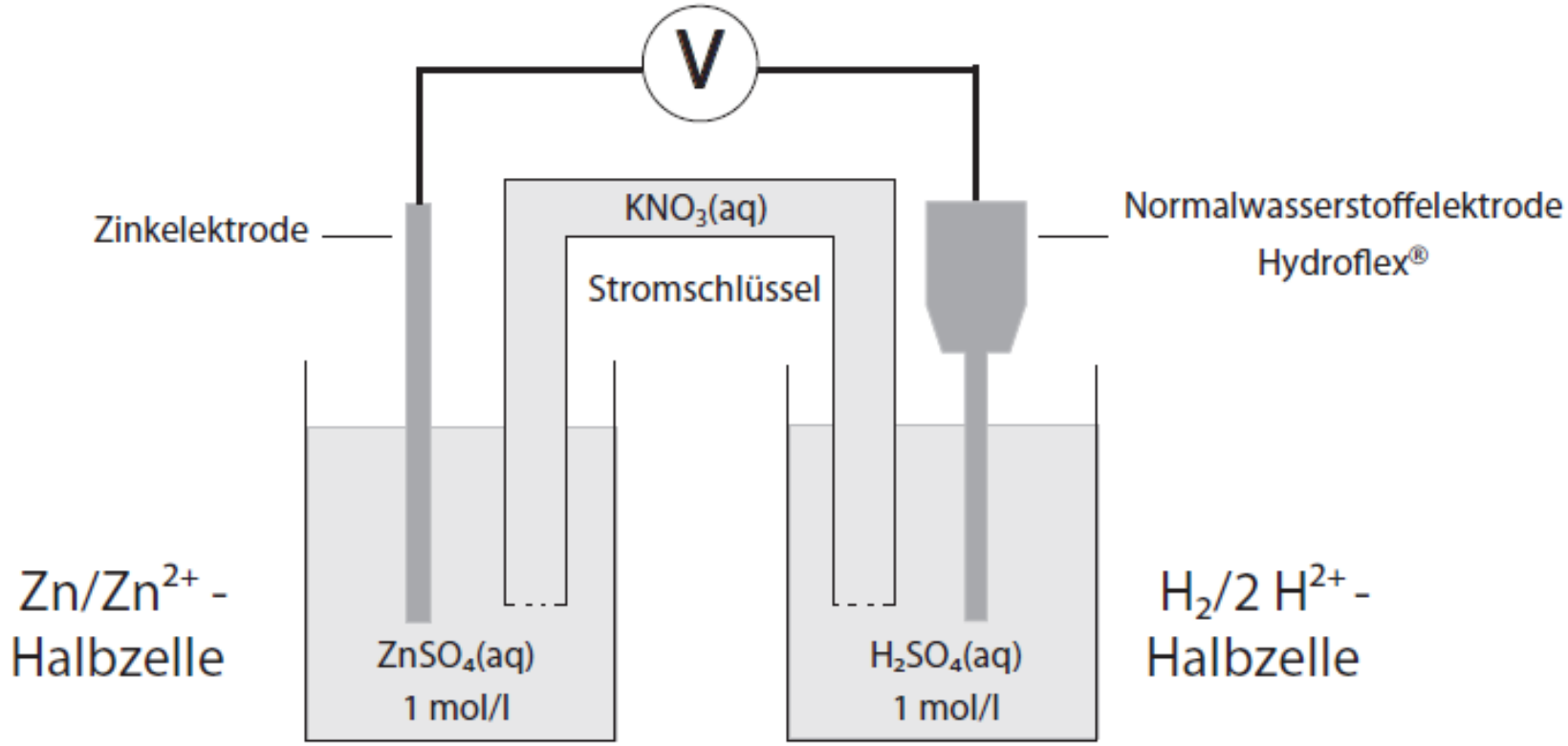
Pocket-CASSY

- **Weitere Informationen:**
  *http:/ /*www.ld-didactic.de oder hier vor Ort

Versuche

Messung von Standardpotentialen

Versuchsaufbau:



Messung von Standardpotentialen

Experimentelle Bestimmung der **Standardpotentiale E°** von:

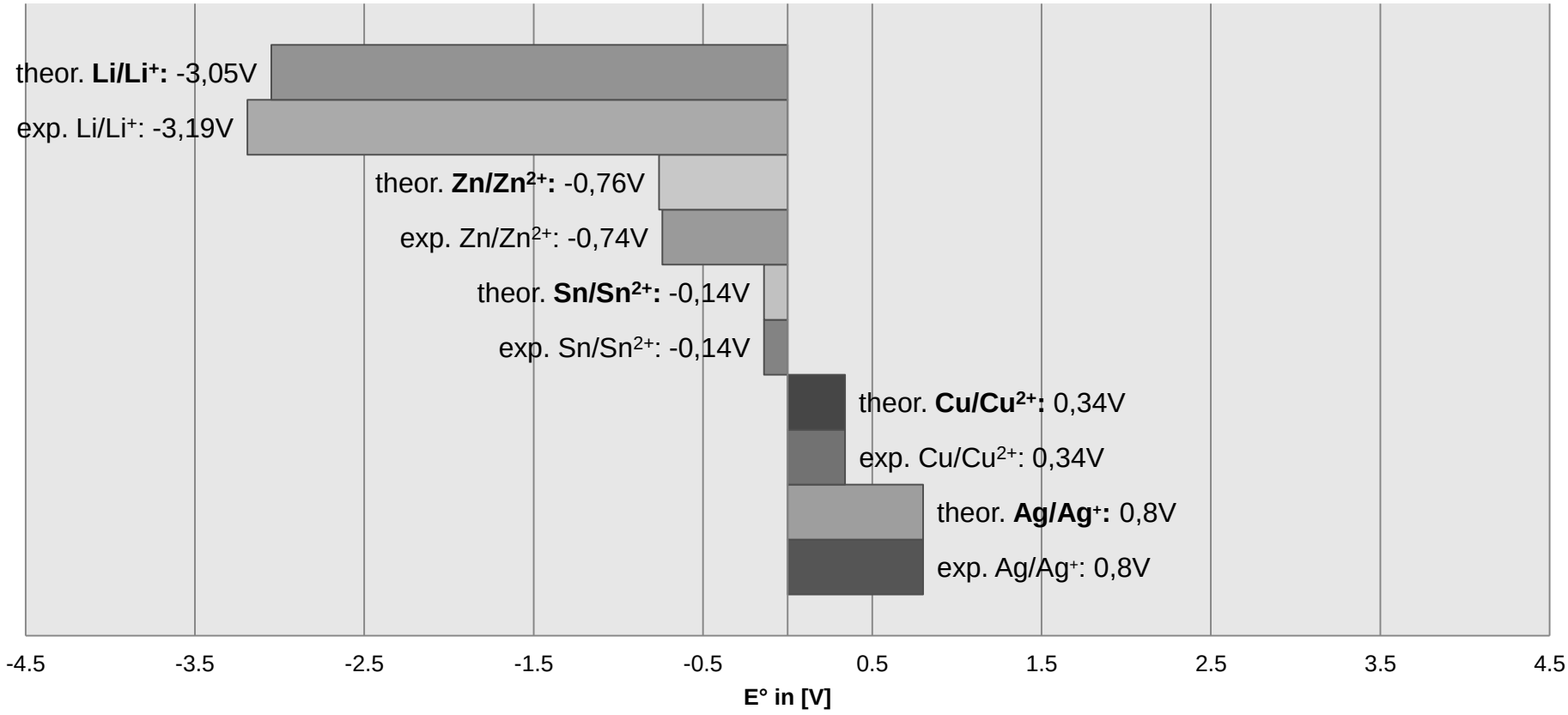
- Cu/Cu^{2+}
- Zn/Zn^{2+}
- Ag/Ag^{+}

- Sn/Sn^{2+}
- Li/Li^{+}

gegen die Wasserstoffelektrode Hydroflex.

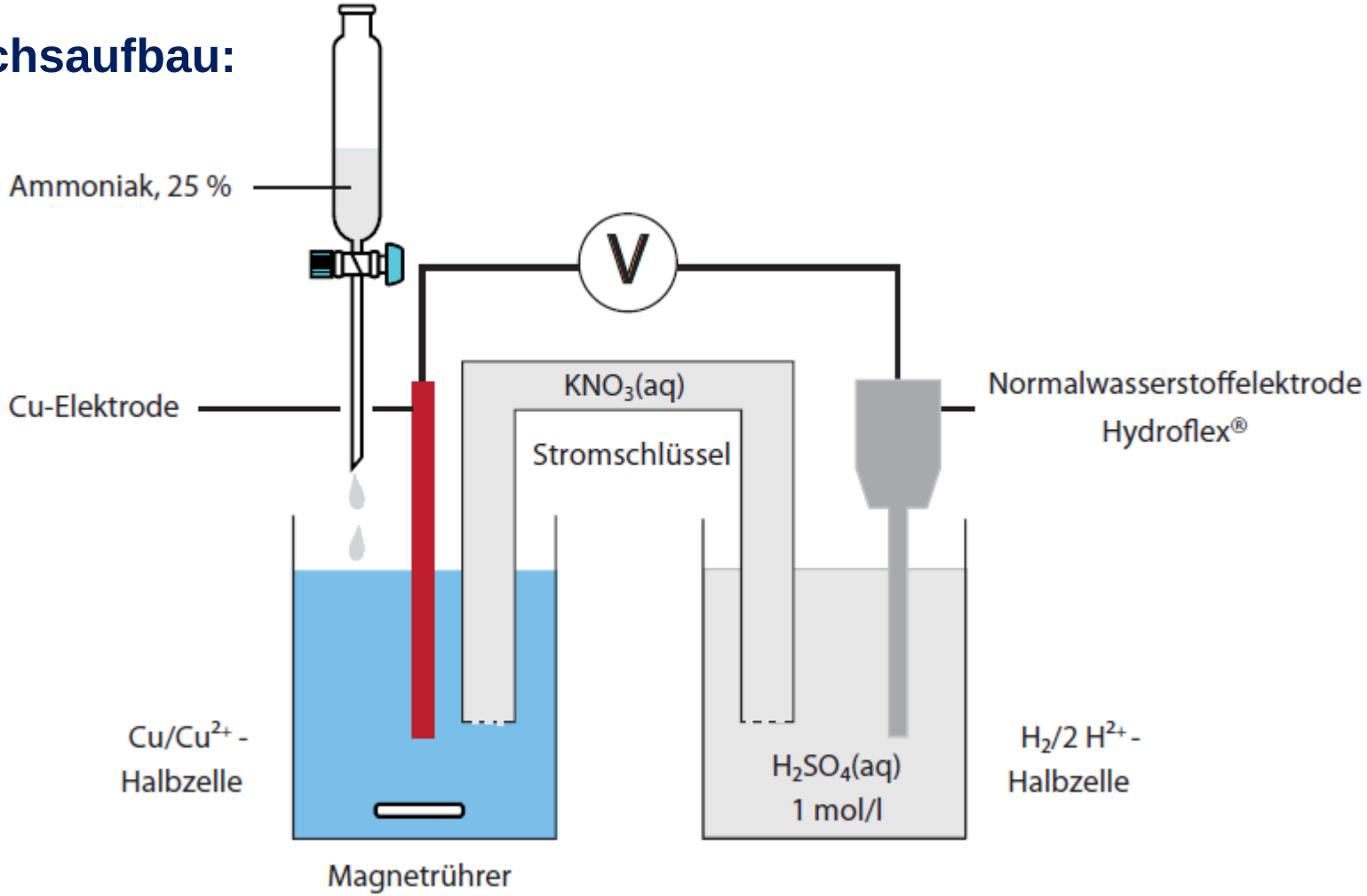
Ergebnisse

Standardpotentiale E°
theoretisch vs. experimentell



Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen

Versuchsaufbau:



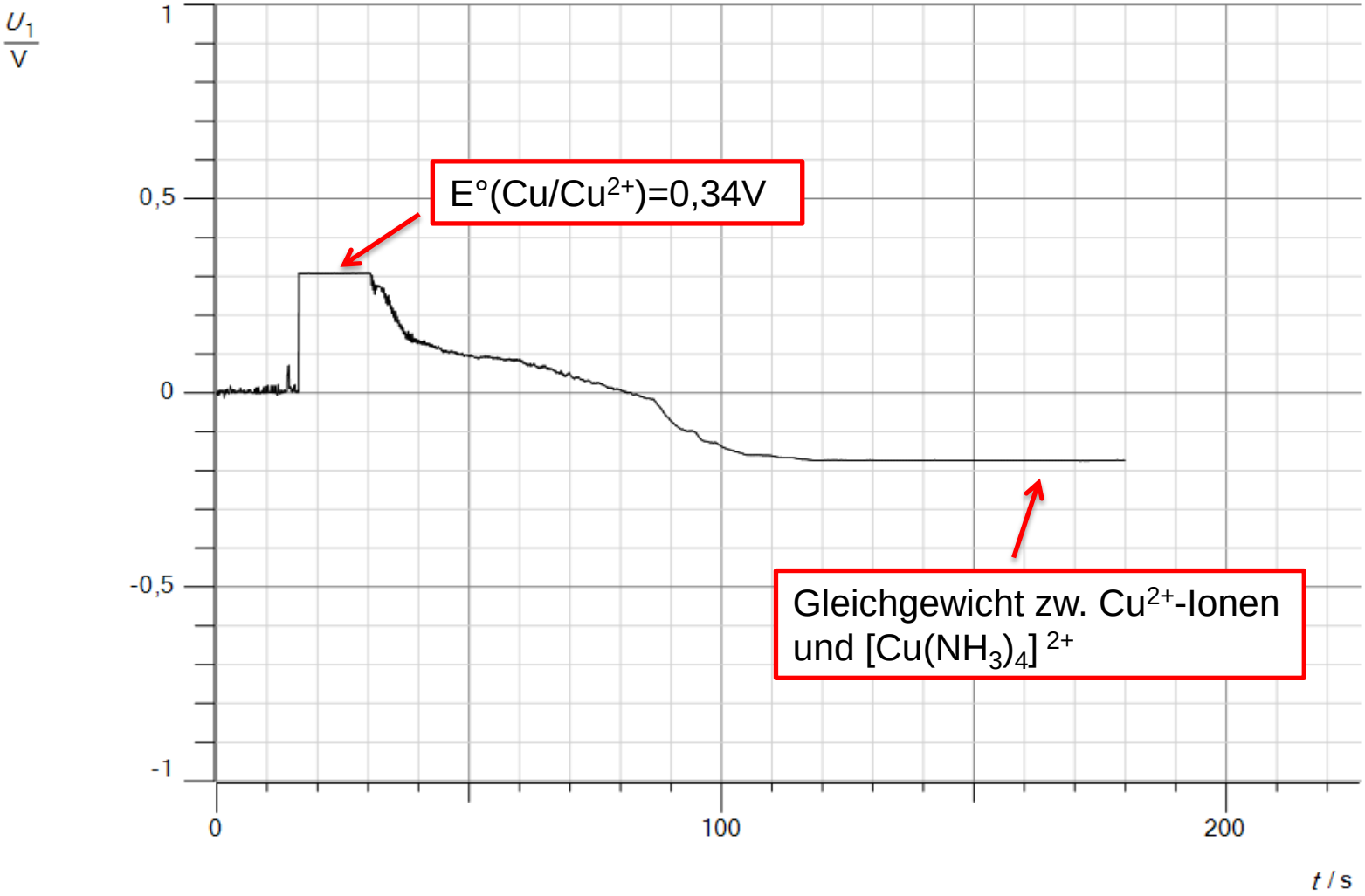
Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen

- Bildung eines Tetraaminkupfer(II)-Komplexes $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
- Potentialänderung bis hin zu negativen Werten
- Nernst‘sche Gleichung

$$\Delta E(Cu/Cu^{2+}) = E°(Cu/Cu^{2+}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot ln\ \frac{c(Cu^{2+})}{1}$$

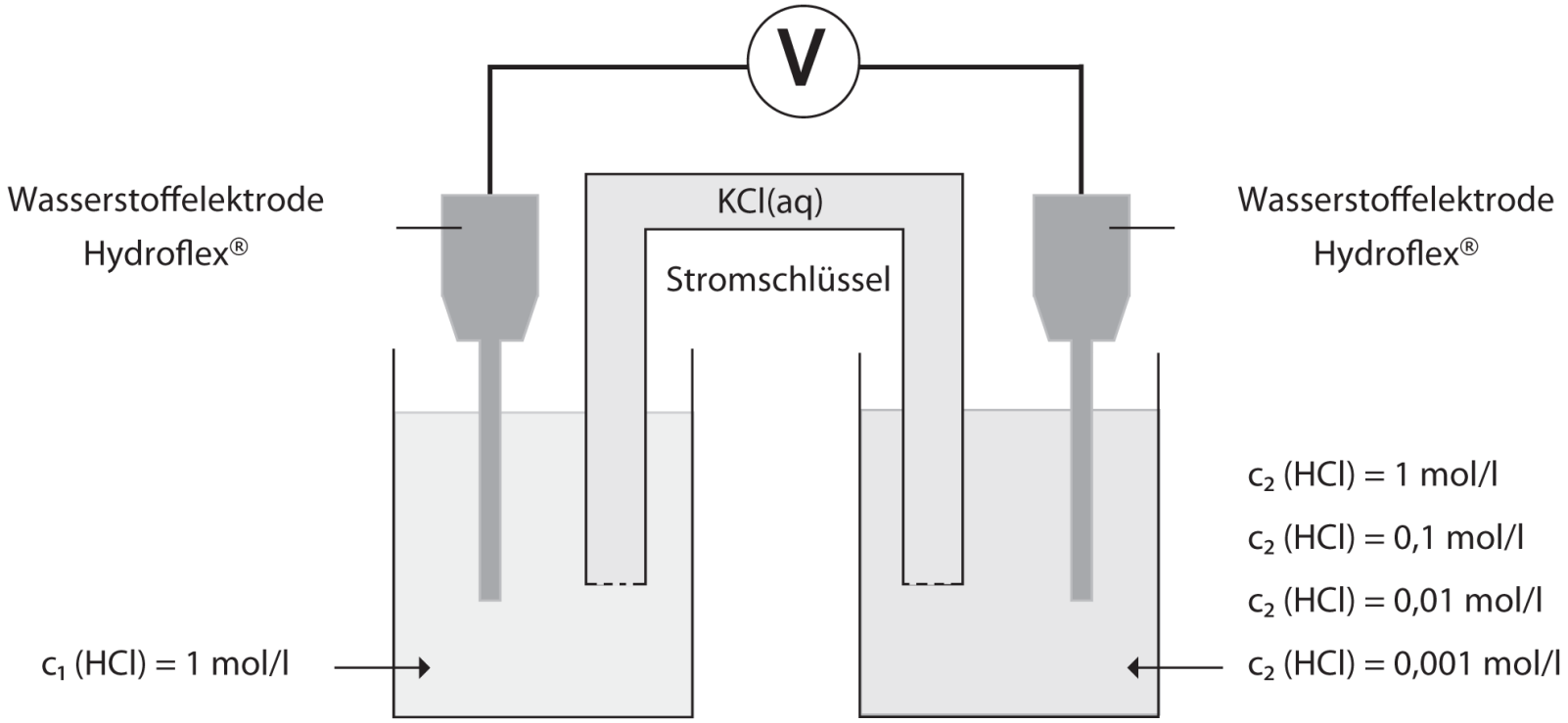
- **Versuchsdurchführung:**
  - mit Hilfe des Cassy-Systems
  - vereinfachter Freihand-Versuch
  - **Achtung: 25% Ammoniak**

Ergebnisse


U_1 / V
1
0,5
0
-0,5
-1
0
100
200
t / s
E°(Cu/Cu^{2+})=0,34V
Gleichgewicht zw. Cu^{2+}-Ionen und [Cu(NH$_3$)$_4$] $^{2+}$

pH-Messungen

Versuchsaufbau:



pH-Messungen

Theorie:

Akzeptor-Halbzelle		Donator-Halbzelle		ΔE
c_1 in mol/l	pH_1	c_2 in mol/l	pH_2	in Volt
1	0	1	0	0
1	0	0,1	1	-0,059
1	0	0,01	2	-0,118
1	0	0,001	3	-0,177

$$\Delta E = E(Donator - Halbzelle) - E(Akzeptor - Halbzelle)$$

$$\Delta E = E^{\circ}(H/H^{+}) + \frac{0,059V}{z} \cdot lg\ c_2 - E^{\circ}(H/H^{+}) + \frac{0,059V}{z} \cdot lg\ c_1$$

$$\Delta E = \frac{0,059V}{z} \cdot lg\ \frac{c_2}{c_1}$$

$$\Delta E = 0,059V \cdot lg\ c_2$$

$$\Delta E = 0,059V \cdot (-pH_2)$$

Ergebnisse

Praxis:

- **theoretische Werte nicht exakt messbar**

- Einfluss äußerer Faktoren, z.B.
  - Ungenauigkeiten bei der HCl-Konzentration
  - Diffusionspotentiale an Phasengrenzen
  - Langsames Ansprechverhalten der Hydroflex

Ausblick: pH-Elektrode basierend auf zwei Hydroflex -> Gaskatel

Bezugsquellen

[1] Hydroflex und pHydrunio; Gaskatel GmbH, http://www.gaskatel.de/

[2] Cassy-System; LD Didactic GmbH; http://www.ld-didactic.de/

[3] Versuchsbeschreibungen: Schwab, M.; Fachreferent für Chemie in Unterfranken; http://www.fachreferent-chemie.de/

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!