

# ELEKTROGRAVIMETRIE

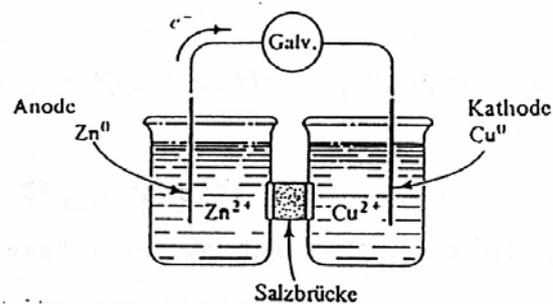
## I. Grundlagen elektrolytischer Verfahren

Man muß zwischen 2 elektrochemischen Zelltypen unterscheiden:

- galvanische Zelle (Volta-Zelle)
- Elektrolysezelle

### A. GALVANISCHE ZELLE (Abb. 1)

Elektrodenreaktionen erzeugen einen elektrischen Strom



Zellreaktion 1:  $\text{Zn}^{\circ} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$       Oxidation

Zellreaktion 2:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}^{\circ}$       Reduktion

Die Spannung ( $E_{\text{Zelle}}$ ) einer solchen Zelle

$\text{Zn}_{\text{sol}} / \text{Zn}^{2+} (0,1 \text{ Mol/L}) // \text{Cu}^{2+} (1 \text{ Mol/L}) / \text{Cu}_{\text{sol}}$

läßt sich mit Hilfe der **Nernst-Gleichung** aus den Normalpotentialen der Elektroden berechnen:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Me}^{+}]}{[\text{Me}^{\circ}]}$$

E: Elektrodenpotential

$E^{\circ}$ : Normalpotential

z : Zahl der ausgetauschten Elektroden

Potential der Kupferelektroden :  $E_{Cu} = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [Cu^{2+}]$   $E^{\circ}: 0,345 \text{ V}$

$$E_{Cu} = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = 0,345 \text{ V}$$

Potential der Zinkelektrode :  $E_{Zn} = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1}$   $E^{\circ} : -0,762 \text{ V}$

$$E_{Zn} = -0,762 \text{ V} - 0,0295 \text{ V}$$

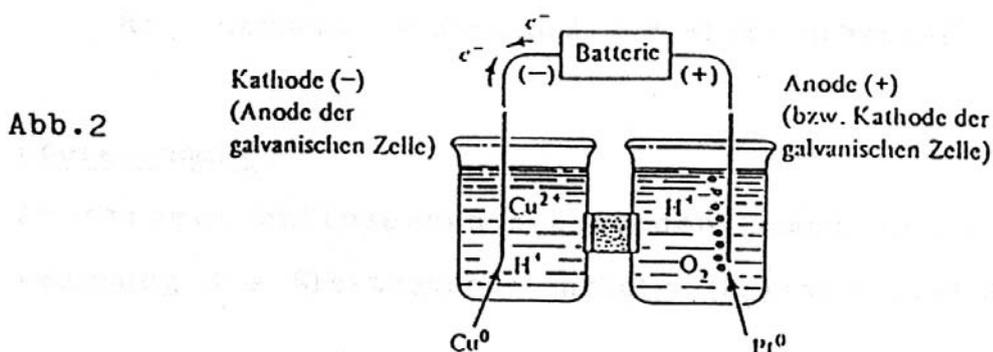
$$E_{Zn} = -0,792 \text{ V}$$

Für die Spannung ( $E_{Zelle}$ ) der galvanischen Zelle ergibt sich somit :

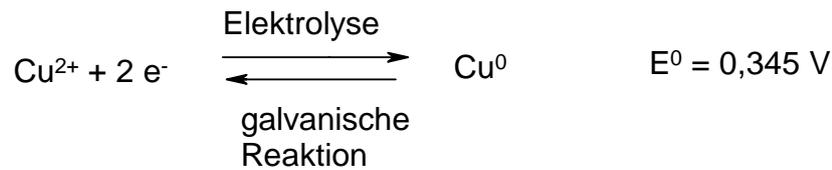
$$E_{Zelle} = E_{Cu} - E_{Zn} = 0,345 - (-0,792) = 1,137 \text{ V}$$

## B. ELEKTROLYSEZELLE (Abb. 2)

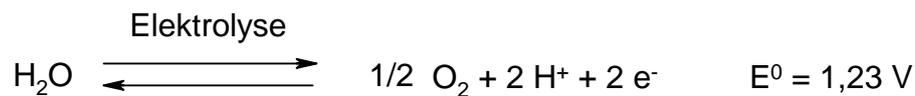
Chemische Reaktionen werden im Unterschied zur galvanischen Zelle durch Anlegen einer äußeren Spannung erzwungen. Daher verlaufen die Reaktionen an den Elektroden den spontanen galvanischen Reaktionen entgegengesetzt. Die Mindestspannung, die zur Elektrolyse erforderlich ist, ist etwas höher als die Spannung mit entgegengesetztem Vorzeichen in der galvanischen Zelle.



Reaktion an der Kathode (-):



Reaktion an der Anode (+):



Die zum Betrieb der Zelle erforderliche Spannung (U) lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$U = (E_A + \eta_A) - (E_K + \eta_K) + I \cdot R$$

U : angelegte Spannung

$E_A$  : Potential der Anode

$E_K$  : Potential der Kathode

$\eta_A, \eta_K$  : anodische bzw. kathodische Überspannung

IR: sogenannter Spannungsabfall

I: Stromstärke

R: Ohmscher Widerstand der Elektrolysezelle

## B1. Überspannung

An stromdurchflossenen Elektroden kommt es zu einer Abweichung des Elektrodenpotentials ( $E_i$ ) vom Gleichgewichtselektrodenpotentials ( $E_{G,i}$ ). Die Größe dieser Abweichung nennt man Überspannung  $\eta$ :

$$\eta = E_i - E_{G,i}$$



$$E_{G,i} = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Me}^+]}{[\text{Me}^0]}$$

Die Überspannung kann verschiedene Ursachen haben, z.B. beobachtet man eine

a) Konzentrationsüberspannung:

Wenn die Geschwindigkeit der Reduktion (oder Oxidation) an der Elektrode so groß ist daß die Konzentration an reduzierbarer (oder oxidierbarer) Substanz an der Elektrodenoberfläche von der Konzentration in der eigentlichen Lösung abweicht. Konzentrationsüberspannungen können durch kräftiges Rühren oder durch Arbeiten bei geringen Stromdichten ( $A/cm^2$ ) reduziert oder gänzlich ausgeschaltet werden.

b) Durchtrittsüberspannung:

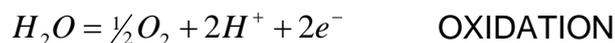
Wenn der Ladungsdurchtritt im Vergleich zum Antransport der Substanz langsam verläuft. Überspannungen können an beiden Elektroden beobachtet werden. Sie führen zu einem positiven Potential für die Oxidation an der Anode und zu einem negativeren Potential für die Reduktion an der Kathode.

Im Metall sind die Kationen auf Gitterplätzen eingebaut, in Lösung liegen sie jedoch in Form hydratisierter Ionen vor. Der Austritt aus dem Metallverband bzw. das Abstreifen der Hydrathülle sind Prozesse, die eine Aktivierungsenergie erfordern. Die Aktivierungsenergie muß durch eine erhöhte Spannung an der externen Spannungsquelle aufgebracht werden.

## B2. Berechnung der Elektrolysespannung (U)

Für die Elektrolysespannung einer Lösung von Kupfersulfat ( $CuSO_4$ ) in Schwefelsäure/Salpetersäure lässt sich folgender Wert errechnen:

An der Anode kommt es zur Entwicklung von Sauerstoff :



An der Kathode scheidet sich Kupfer ab:



Für das Potential der Anode ( $E_A$ ) gilt nach Nernst:

$$E_A = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg[O_2]^{1/2} [H^+]^2 \quad E^\circ = 1,23 \text{ V}$$

$$E_A = 1,23 - 0,059 \cdot pH + \frac{0,059}{2} \lg p_{O_2} \quad p = \text{Partialdruck}$$

Für  $p_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$  ist das letzte Glied der Gleichung vernachlässigbar klein. Somit erhält man für das Potential der Anode:

$$E_A = 1,23 - 0,059 \cdot pH$$

Da jedoch Sauerstoff an Platin eine Überspannung ( $\eta_{O_2}$ ) aufweist, erfolgt die

Sauerstoffentwicklung erst bei positiveren Potentialen.  $E_A = 1,23 - 0,059 \cdot pH + \eta_{O_2}$

Bei  $pH = 0$  und bei geringeren Stromdichten beträgt die Überspannung  $\eta_{O_2} = 0,47 \text{ V}$ , sodaß

sich für das Potential der Elektrode  $E_A$  ergibt:  $E_A = 1,23 + 0,47 = 1,7 \text{ V}$

Für das Potential der Kathode  $E_K$ , bei dem Kupferionen reduziert werden, gilt:

$$E_K = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg [Cu^{2+}] + Cu \quad E^\circ = 0,345 \text{ V}$$

Da die Überspannung bei Abscheidung von Metallen meist gering sind, erhält man für das Potential der Kathode  $E_K$ :

a) Zu Beginn der Elektrolyse: ( $C_{Cu^{2+}} = 10^{-2} \text{ Mol/L}$ )

$$E_K = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} \quad E_K = 0,29 \text{ V}$$

b) Am Ende der Elektrolyse: ( $C_{Cu^{2+}} = 10^{-6} \text{ Mol/L}$ )

$$E_K = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} \quad E_K = 0,17 \text{ V}$$

Wenn man mit geringen Stromdichten und kleinem Ohmschen Widerstand (hohe Salzkonzentrationen) arbeitet, so ist der Spannungsabfall  $IR$  vernachlässigbar und für die Spannungen zu Beginn und am Ende der Elektrolyse ergibt sich:

$$U_{\text{Beginn}} = 1,7 - 0,29 = 1,41 \text{ V} \quad U_{\text{Ende}} = 1,7 - 0,17 = 1,53 \text{ V}$$

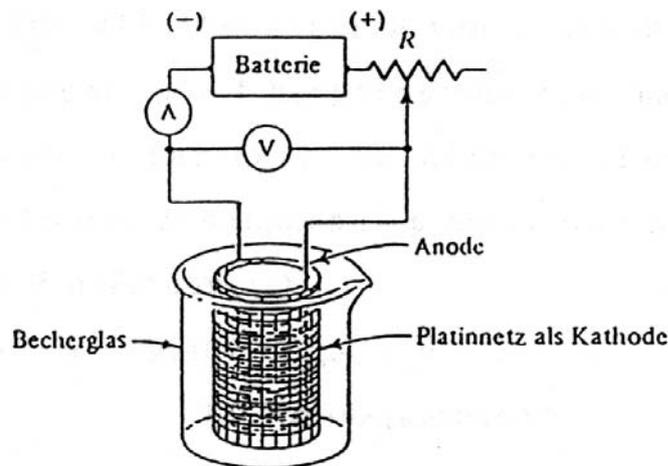
Dies bedeutet, daß für eine vollständige Abscheidung die Spannung gegen Ende der Elektrolyse zu erhöhen ist.

## II. Elektrolytische Abscheidung

Die elektrolytische Abscheidung wird zur elektrogravimetrischen Bestimmung von Metallionen verwendet. Voraussetzung ist, daß das zu bestimmende Ion an einer geeigneten Elektrode einen festhaftenden, schwerlöslichen Stoff bildet. Läßt man die gewünschte elektrochemische

Reaktion solange ablaufen bis das zu bestimmende Ion mindestens auf eine Konzentration von  $10^{-6} \text{ Mol/L}$  abgesunken ist, so lässt sich durch Differenzwägung der Elektrode (vor und nach der Elektrolyse) die Konzentration des Ions in der Lösung bestimmen. Die Analyse wird in einer Elektrolyseapparatur durchgeführt.

### A. ELEKTROLYSEAPPARATUR (Abb. 3)



Die Spannungsquelle (Batterie) liefert Gleichstrom. Die zwischen den Elektroden liegende Spannung wird mit dem Voltmeter (V) und der fließende Strom mit dem Amperemeter (A) gemessen. Mit dem regelbaren Widerstand R kann die für die Elektrolyse erforderliche Spannung eingestellt werden. Die Lösung wird durch einen Magnetrührer gerührt.

### B. STROM und ABSCHIEDUNGSDAUER

Für die Abscheidung von Ionen an Elektroden gelten die Faradayschen Gesetze:

#### 1. Faradaysches Gesetz

Die abgeschiedenen Stoffmengen sind proportional der Strommenge, die durch den Leiter geflossen sind.

#### 2. Faradaysches Gesetz

Durch gleiche Strommengen werden stets äquivalente Stoffmengen aus verschiedenen Elektrolyten abgeschieden.

z.B. für die Abscheidung von einem Mol eines Metalls der Ladungszahl  $z = 1$  benötigt man eine Ladungsmenge  $Q = 96487$  Coulomb (1 Faraday). Um eine Stoffmenge  $n$  ( $n$  Mol) eines Metalls der Ladungszahl  $z$  abzuscheiden, ist eine Ladungsmenge  $Q$  erforderlich.

$$Q = n \cdot z \cdot 96487 \text{ C/Mol} = n \cdot F \cdot z \quad F : \text{Faradaykonstante} \quad (F=96487 \text{ C/Mol} = 96487 \text{ As/Mol})$$

Der Strom  $I$  ist die in der Zeiteinheit transportierte Ladungsmenge  $I = \frac{Q}{t}$

Berücksichtigt man noch die Beziehung zwischen Stoffmenge  $n$ , Masse  $m$  und molarer

$$\text{Masse } M : n = \frac{m}{M}$$

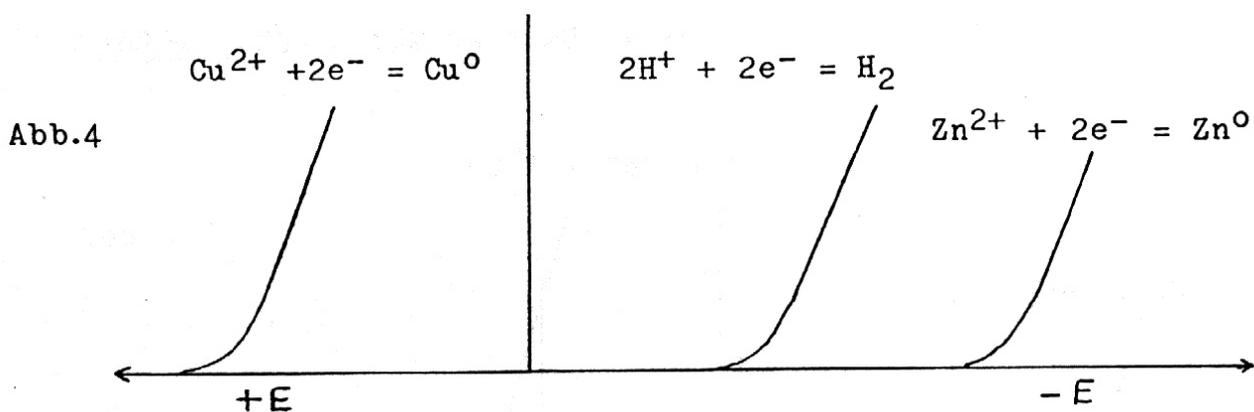
So ergibt sich folgende Gleichung  $Q = I \cdot t = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F$

Die Abscheidungsdauer ( $t$  in Sekunden) eines Metallions mit einer bestimmten Masse  $m$  (in Gramm) bei bekanntem Strom  $I$  (in Ampere) lässt sich aus obiger Gleichung berechnen:

$$t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I}$$

### III. Anwendung

Metallionen mit positiven Reduktionspotentialen (z.B.  $\text{Cu}^{2+}$ ) können ohne Kontrolle des Kathodenpotentials von Metallionen, die ein negativeres Reduktionspotential haben als Wasserstoffionen (z.B.  $\text{Zn}^{2+}$ ) getrennt werden.

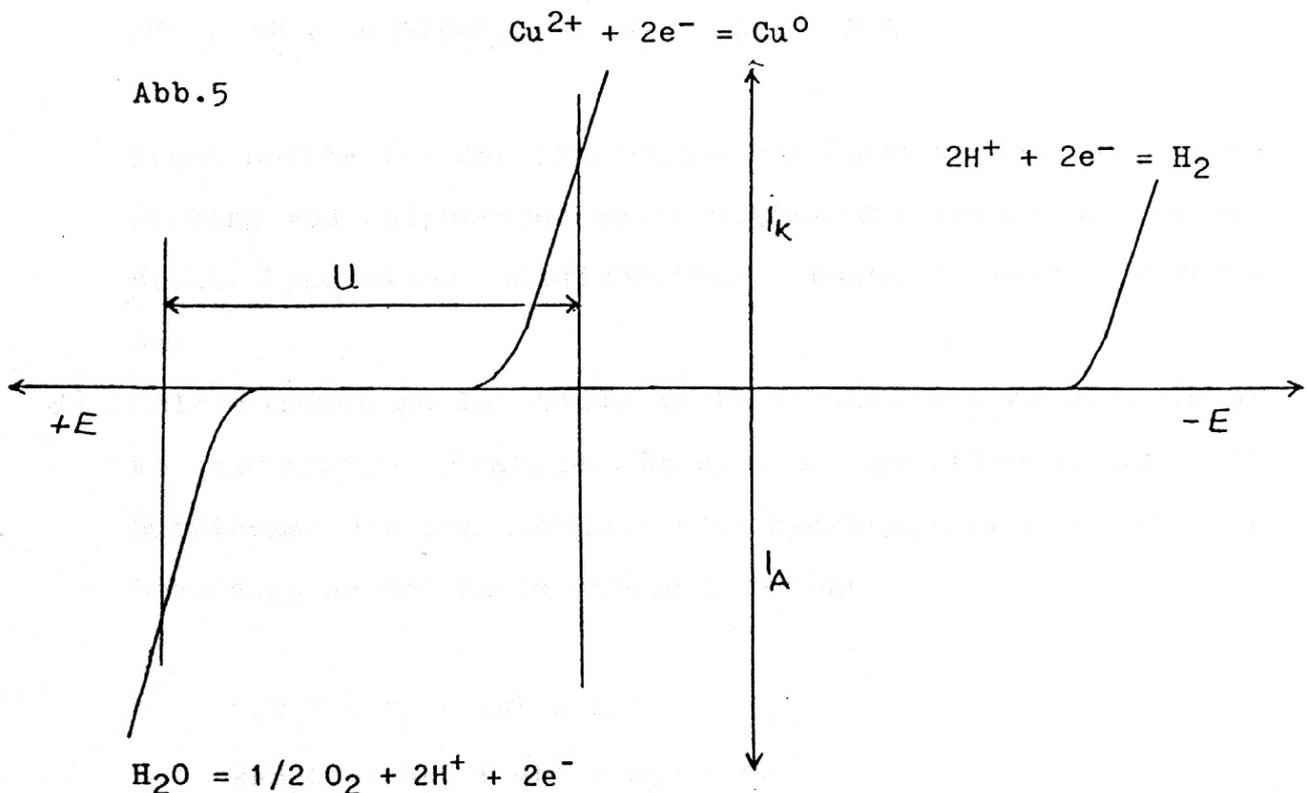
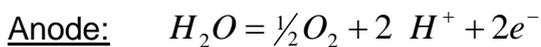
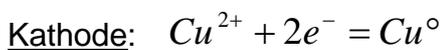


Sollen Ionen links vom Gebiet der Wasserstoffentwicklung voneinander getrennt werden, so müssen sich deren Abscheidungspotentiale zumindest um  $0,25 \text{ V}$  unterscheiden. Für praktische Zwecke ist es am besten, wenn der Potentialunterschied  $0,4 \text{ V}$  beträgt.

Wenn die Ausscheidungspotentiale zweier Metallionen sehr ähnlich sind, so ist die elektrolytische Trennung schwierig. Unter Umständen können jedoch durch Komplexbildung die Ausscheidungspotentiale so verändert werden, daß eine Trennung möglich ist. z.B. direkte quantitative Trennung  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cd}^{2+}$ : Kupfer wird zuerst in saurer Lösung abgeschieden, dann neutralisiert man die Lösung, setzt Kaliumcyanid zu und scheidet Cadmium ab.

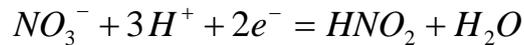
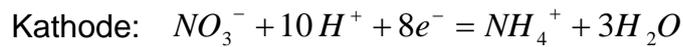
### Elektrolyse von Kupfer

Kupfer ist praktisch das einzige Metall, das aus saurer Lösung kathodisch abgeschieden werden kann, denn es wird in Abwesenheit von Nitrat erst gegen Ende der Elektrolyse ein Kathodenpotential erreicht, bei dem sich Wasserstoff entwickelt.

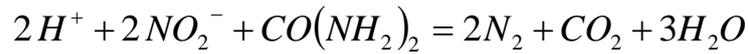


Bei der Elektrolysespannung  $U$  stellen sich die Elektrodenpotentiale so ein, das  $|i_A| = |i_K|$  ist. Die Elektrolyse von Kupfer führt man im allgemeinen in einer verdünnten salpetersauren / schwefelsauren Lösung durch, um eine unvollständige Abscheidung der Kupferionen zu

verhindern. Die Reduktion des Nitrats an der Kathode unterbindet die Wasserstoffabscheidung.

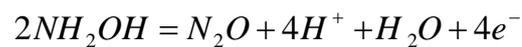
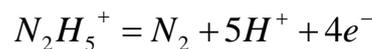


Die kathodisch ebenfalls gebildete salpetrige Säure stört (unvollständige Abscheidung) und muß durch Zusatz von Harnstoff oder Amidosulfonsäure entfernt werden.



Eisen sollte vor der Elektrolyse entfernt werden, da es die Bildung von salpetriger Säure begünstigt. Ebenso sollte die Elektrolyse einer chloridhaltigen Lösung vermieden werden, da:

$\alpha$ ) Chloridionen an der Anode zu Chlor oxidiert werden. Chlor korrodiert die Elektrode. Um diese zu unterbinden, kann man Substanzen wie z.B. Hydrazin oder Hydroxylamin zusetzen, die bevorzugt an der Anode oxidiert werden.



$\beta$ ) Kupfer (I) als Chlorokomplex  $[\text{CuCl}_2]^-$  stabilisiert wird und in der Lösung bleibt (fehlerhafte Analyse).

# **Praktikumsbeispiel: Elektrogravimetrische Bestimmung von Kupfer**

## **1. Reinigung der Elektroden**

Beide Elektroden werden in halbkonzentrierte Salpetersäure (1:1) eingetaucht, mit destilliertem Wasser gespült, anschließend in Aceton getaucht und bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Anhaftender Schmutz und Fettreste (Fingerabdrücke), die die Abscheidung des Kupfers beeinträchtigen, sollen damit entfernt werden.

## **2. Bestimmung des Gewichtes der Kathode**

**Als Kathode wird die größere, äußere Elektrode gewählt**, da aufgrund der größeren Oberfläche eine bessere Ausscheidung des Kupfers erfolgt. Die Bestimmung des Gewichtes erfolgt durch Wägen mit der Analysenwaage.

## **3. Elektrolyse**

Die ausgegebene Probe wird mit dest. Wasser in einem 250 ml Kolben aufgefüllt. Pro Bestimmung wird ein Aliquot von 25 ml entnommen. Diese werden mit destilliertem Wasser in einem 150 ml Becherglas auf ca. 100 ml verdünnt. Es werden 2 ml konzentrierte Schwefelsäure und eine Spatelspitze Harnstoff unter Rühren zugesetzt. Die Kathode wird an den (-)-Pol und die Anode an den (+)-Pol angeschlossen. Hierbei muß besonders darauf geachtet werden, daß sich die beiden Elektroden nicht berühren, da sie sonst kurzgeschlossen werden. Anschließend wird die Lösung elektrolysiert.

Bedingungen: Spannung: 4 V

Stromstärke: ca. 1,5 A

Rührgeschwindigkeit: Stufe 6



#### Bedienung des Netzgerätes:

- Kathode (äußere Elektrode) mit negativen Pol (-) und Anode mit positiven Pol (+) verbinden.
- Hauptschalter auf „1“
- Spannung auf „4 V“ am linken unteren Drehknopf einstellen
- Stromstärke mit rechtem Drehknopf auf Stellung 2 drehen. Achtung: Es stellt sich nicht ein Strom von 2 A ein. Dieser Drehknopf aktiviert die Strombegrenzung des Netzgerätes. In diesem Fall ist ein maximaler Stromfluß von 2 A möglich. Bei einem möglichen Anstieg des Stromflusses über diesen Wert hinaus wird die angelegte Spannung automatisch reduziert,

Nach dem Verschwinden der Blaufärbung (ca. 30 min) wird noch 15 min weiter elektrolysiert. Die Stromstärke reduziert sich dabei auf ca. 0,7 A. Anschließend wird destilliertes Wasser zugesetzt, bis sich der ursprüngliche Flüssigkeitsstand um ~ 5 mm erhöht hat. Nach weiterer 15-minütiger Elektrolyse sollte sich bei Vollständigkeit die frische in die Lösung tauchende (silberne) Platinelektrode nicht mehr kupfern färben. Ist dies trotzdem der Fall, muß noch weitere 15 min elektrolysiert werden. Eventuell wieder Flüssigkeitsstand erhöhen, um die Vollständigkeit der Abscheidung zu überprüfen.

#### Bei Vollständigkeit der Elektrolyse:

- ✓ Magnetführer ausschalten
- ✓ Bei eingeschalteten Strom die Elektrode langsam unter ständigem Spülen mit destilliertem Wasser aus der Lösung heben.
- ✓ Strom abschalten
- ✓ Elektrode kurz in ein Becherglas mit dest. Wasser tauchen

- ✓ Anschließend in Aceton tauchen, > 5 min im Trockenschrank bei 100°C (bis zur Gewichtskonstanz) trocknen und nach dem Abkühlen auswägen

Die Reinigung der Elektroden erfolgt wie unter Punkt 1 beschrieben.

Die Elektrolyse wird mit einem neuen Aliquot noch einmal durchgeführt.

#### 4. Angabe der Analyseergebnisse

Elektrogravimetrische Bestimmung in mg / 250ml (Mittelwert aus 2 Bestimmungen)

Die Elektroden werden zu Beginn des Arbeitstags vom Assistenten ausgegeben und sind nach Abschluß des Beispiels **gereinigt** zurückzugeben!