DOI: 10.1002/ckon.201010147

Untersuchung von Inhaltsstoffen einer Alkali-Mangan-Zelle

Maren Stine Jaeckel* und Gerda Ledwig**



 $\begin{tabular}{ll} \textbf{Stichworte:} & Alkali-Mangan-Zelle \cdot Inhaltsstoffe \\ Alkali-Mangan-Zelle \\ \end{tabular}$

Die Betrachtung von Batterien im Kontext "Mobile Energieträger" zur Erarbeitung grundlegender Inhalte zu Redoxreaktionen und zur Elektrochemie stellt heute einen bewährten Zugang in vielen Schulbüchern dar [1]. Die analytische Untersuchung von Inhaltsstoffen durch die Anwendung grundlegender chemischer Verfahren und Arbeitsweisen wird oftmals nicht integriert.

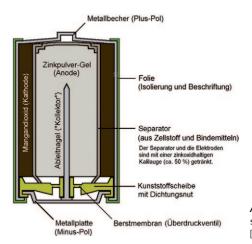


Abb. 1: Schemaskizze der Zelle [Quelle: wikipedia.org]

Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer alkalischen Zink-Braunstein-Zelle. Die wirksamen Elektrodenmaterialien sind Zinkpulver und Mangandioxid (Braunstein), als Elektrolyt dient Kalilauge. In der Zelle laufen die folgenden Reaktionen ab:

$$Zn + 4 OH^{-} \rightarrow [Zn(OH)_{4}]^{2-} + 2 e^{-}$$

2 MnO₂ + 2 H₂O + 2 e⁻ \rightarrow 2 MnO(OH) + 2 OH⁻

Die nachfolgend vorgestellten Experimente ergänzen die bereits üblichen Erarbeitungen. Die Untersuchungen können einerseits curricular in den Chemieunterricht eingebunden werden [z.B. 2, S. 40], andererseits auch in fächerübergreifenden Lernangeboten wie Projekten oder Seminarfachkursen erarbeitet werden. Dort eignet sich die Reihe auch als halboffene Forschungsaufgabe, z. B. als Seminarfacharbeitsthema [3]. Das Aufsägen der Zelle wird als Einstieg gewählt, wie schon in früheren Aufsätzen beschrieben.

[*] Maren Stine Jaeckel Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg Fakultät V – Institut für Chemie Postfach 2503

26111 Oldenburg [**] Gerda Ledwig

Olika Ledwig IPN – Leibniz Institut an der Universität zu Kiel Olshausenstr. 62 24098 Kiel

E-Mail: maren.s.jaeckel@uni-oldenburg.de ledwig@ipn.uni-kiel.de

Versuch 1: Aufsägen einer Batterie

Es werden verbrauchte Batterien aufgesägt. Sie sind ohne Probleme verfügbar, billiger und liefern die gleichen Ergebnisse wie neue Zellen.

Geräte und Chemikalien: Metallsäge, Spannbock oder Zange zum Festhalten, verbrauchte Alkali-Mangan-Batterie (Typ 1AA)

Hinweis: Vorsicht, aus den Batterien kann beim Aufsägen eine stark alkalische Flüssigkeit auslaufen. Es müssen Schutzbrille und Handschuhe getragen werden.

Durchführung: Die Batterie wird eingespannt und der Metallschutzmantel ca. 0,5 cm unter dem Pluspol ringsherum vorsichtig aufgesägt. Es ist darauf zu achten, möglichst vorsichtig kreisförmig zu sägen und nicht nur an einer Stelle anzusetzen, da nur so der Aufbau sichtbar wird. Ist der Metallmantel durchtrennt, lässt sich der Pluspol wie eine Kappe abziehen.

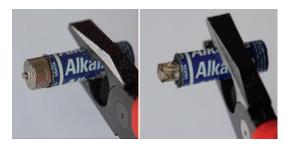


Abb. 2: Aufsägen der Batterie

Beobachtung: Die Batterie besteht aus einer dunklen bis schwarzen äußeren und einer weißgrauen inneren Schicht, die durch ein weißes, grobporiges Papier voneinander getrennt sind. Auswertung: Die Batterie besteht aus mehreren Zonen. Von außen nach innen sind dies die Kunststoffhülle mit Aufdruck, eine Stahlkapsel, eine äußere Schicht, ein Separator aus Papier und eine innere Schicht, in der sich ein nagelähnlicher Metallstift befindet (vgl. Abb. 1).

Chemische Untersuchung der Alkali-Mangan-Zelle

Die Untersuchung erfolgt z. T. mit Hilfe von Versuchen, die in der anorganischen Analytik als Vorproben bezeichnet werden. Die Nachweise sind eindeutig genug.

Durch das vorsichtige Aufsägen lassen sich den verschiedenen Zonen der Batterie gezielt Proben entnehmen, die auf ihre chemisch relevanten Bestandteile untersucht werden. Analytisch ist dies ebenfalls von Bedeutung, da die Einzelnachweise von den jeweils anderen Ionen gestört werden können.

Versuch 2.1: Nachweis von Mangan (Kathode, äußere Zone)

Der Mangannachweis erfolgt durch die Oxidationsschmelze. *Geräte und Chemikalien:* Probe aus der äußeren Zone der Zelle, Natriumcarbonat (wasserfrei) Na₂CO₃, Kaliumnitrat KNO₃, Magnesiarinne, Porzellanschale, Tiegelzange, Brenner, Mörser mit Pistill, Spatel

Durchführung: Fein gepulvertes (u. U. gemörsertes) Natriumcarbonat und Kaliumnitrat werden zu gleichen Teilen gemischt. Die Probe wird mit etwa der dreifachen Menge des Gemisches auf eine Magnesiarinne gegeben. Die Magnesiarinne wird an die Spitze des Innenkegels der nicht leuchtenden Brennerflamme gehalten und bis zur Rotglut erhitzt.

Beobachtung: Nach dem Abkühlen ist die Stelle der Magnesiarinne, auf der sich die Oxidationsschmelze mit der Probe befand, grün gefärbt (Abb. 3).



Abb. 3: Die Oxidationsschmelze

Auswertung: Die grünliche Verfärbung zeigt das Vorhandensein von Manganverbindungen. Im geladenen Zustand handelt es sich bei der schwarzen Paste um Braunstein MnO₂. Im entladenen Zustand hat sich daraus dunkel gefärbtes Mangan(III)-oxidhydroxid MnO(OH) gebildet:

$$MnO_2 + NO_3^- + CO_3^{2-} \rightarrow MnO_4^{2-} + NO_2^- + CO_2(g)$$

 $2 MnO(OH) \rightarrow Mn_2O_3 + H_2O$

$$Mn_2O_3 + 3 NO_3^- + 2 CO_3^{2-} \rightarrow 2 MnO_4^{2-} + 3 NO_2^- + 2 CO_2 (g)$$

Die zunächst entstehenden Nitrit-Ionen können ebenfalls Manganverbindungen zu Manganat (VI)-Verbindungen oxidieren. Die Paste besteht also aus Mn(III)- und Mn(IV)-Verbindungen.

Versuch 2.2: Nachweis des Elektrolyten

Der Nachweis des Elektrolyten erfolgt über die Bestimmung des pH-Wertes und der Flammenfärbung.

Geräte und Chemikalien: aufgeschnittene Batterie, Paste aus dem Inneren der Batterie, Indikatorpapier, Magnesiastäbchen, Bunsenbrenner, Kobaltglas

Durchführung: Ein angefeuchtetes Stück Indikatorpapier wird an die äußere Zone gehalten. Es verfärbt sich blau (Abb. 4, links). Auswertung: Die äußere Zone der Batterie ist stark alkalisch. Eine weitere Probe aus der äußeren sowie eine Probe aus der inneren Zone (dazu muss das als Separator fungierende Papier vorsichtig aufgeschnitten werden) wird mit einem Magnesiastab in die nicht leuchtende Brennerflamme gehalten und durch ein blaues Kobaltglas betrachtet.

Beobachtungen: Die Flamme erscheint durch das Glas violett. Dies weist auf das Vorhandensein von Kalium hin. Auch an die innere Zone wird ein angefeuchtetes Stück Indikatorpapier gehalten, das sich blau verfärbt (Abb. 4, rechts).

Auswertung: Der Elektrolyt der Batterie besteht aus gelöstem Kaliumhydroxid.

Zusatzversuch: Die wässrige Lösung der Probe wird filtriert und mit Perchlorsäure-Lösung (w = 10%) versetzt. Es entsteht ein feiner, weißer Niederschlag von Kaliumperchlorat. Dieser Nachweis stellt eine Ergänzung dar.

Versuch 2.3: Nachweis von Zink (Anode, innere Zone)

Der Zinknachweis erfolgt durch Fällung mit Kaliumhexacyanoferrat(II) oder (III).

Geräte und Chemikalien: Kaliumhexacyanoferrat(II) und (III), verd. Salzsäure, Stoffprobe aus der inneren Zone, 2 Reagenzgläser, Stopfen, pH-Papier, Pipette, lange Pinzette, dest. Wasser Durchführung: Zu der Probe wird im Reagenzglas dest. Wasser gegeben und die Probe leicht angesäuert. Nachdem sich die graue Substanz unter Schütteln (ggf. Erwärmen) gelöst hat, wird die Flüssigkeit auf zwei Reagenzgläser aufgeteilt und mit Kaliumhexacyanoferrat(II)- [RG 1] bzw.



Abb. 4: Prüfung der äußeren Probe a) mit Indikatorpapier (links), b) mit der Flammenfärbung

Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung [RG 2] versetzt. Das Reagenzglas 1 wird leicht erwärmt.

Beobachtung: Im RG 1 bildet sich nach dem Erwärmen langsam ein schmutzig weißer Niederschlag (Abb. 5, links). Im RG 2 fällt ein bräunlich gelber Niederschlag aus. (Abb. 5, rechts)



Abb. 5: Nachweis der Zinkionen mit Kaliumhexacyanoferrat(II) bzw. Kaliumhexacyanoferrat(III) (rechts)

Auswertung: Im salzsauren Medium lösen sich die Zn²⁺-Ionen und reagieren mit den Kaliumhexacyanoferrat-Lösungen wie in den folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben.

Reagenzglas 1 mit Kaliumhexacyanoferrat(II):

 $3 Zn^{2+} + 2 K^{+} + 2 [Fe(CN)_{6}]^{4-} \rightarrow K_{2}Zn_{3}[Fe(CN)_{6}]_{2} (s)$

Es fällt ein Niederschlag von $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ aus, der schmutzig weiß aussieht [4, S. 411].

Reagenzglas 2 mit Kaliumhexacyanoferrat(III):

 $3 Zn^{2+} + 2 [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Zn_3 [Fe(CN)_6]_2 (s)$

Es fällt ein gelber Niederschlag von $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ aus [4, S. 411].

Ergebnis der Untersuchung

Die graue Paste im Inneren der Alkali-Mangan-Zelle besteht aus Zinkpulver und den daraus entstandenen Zinkverbindungen. Der äußere Mantel besteht aus Mangandioxid (Braunstein), der durch grob-poriges Papier vom inneren Kern getrennt ist. Als Elektrolyt dient Kalilauge. Die wesentlichen Teile der alkalischen Zink-Braunstein-Zelle sind demnach Zinkpulver, Mangandioxid und Kalilauge.

Wir danken Herrn S. Schwarzer für die Erstellung der Fotos.

Literatur

- z. B. Jansen, W. et al. (1994). Elektrochemie. 4. Aufl., Aulis Verlag, Köln. Demuth, R., Parchmann, I.; Ralle, B. (2006). Chemie im Kontext, Sekundarstufe II. Cornelsen Verlag, Berlin. Tausch, M., Wachtendonk, M. (1998). Stoff, Formel, Umwelt, Chemie S II.
 2. Aufl., Verlag Buchner, Bamberg.
- [2] Niedersächsisches Kultusministerium (2009). Kerncurriculum für die gymnasiale Oberstufe Chemie. Unidruck. http://cuvo.nibis.de, Version: (Februar 2010).
- [3] Jaeckel, M. S., Parchmann, I. (2010). Bioenergieträger der zweiten Generation. CHEMKON 17/3, 117–123.
- [4] Strähle, J., Schweda, E. (2002). Jander Blasius Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie. Hirzel Verlag Stuttgart.

Eingegangen am 20. Juli 2010 Angenommen am 21. September 2010 Online veröffentlicht am 22. Dezember 2010

