

Von der Ampulle zum komplexen HMT-System

Teil 5: Halbmikrotechnik in der Elektrochemie I: Leitfähigkeitsmessung und Elektrolyse

A. Schad

Es werden Möglichkeiten dargestellt, Elektrolysen und Leitfähigkeitsmessungen mit kleinen und preiswerten Geräten durchzuführen, die sich leicht in das HMT-Experimentiersystem integrieren lassen. Neben den geringen Kosten für die apparative Ausstattung ist die Reduktion der notwendigen Chemikalienmengen der entscheidende Vorteil dieses experimentellen Ansatzes.

1 Einleitung

Seit Jahren ist der Bereich der Elektrochemie fester Bestandteil des Chemieunterrichts der gymnasialen Oberstufe. Auch in der Sekundarstufe I sind Inhalte aus diesem Fachgebiet in die Lehrpläne aufgenommen worden, sodass sich immer wieder die Frage nach der angemessenen Durchführung der entsprechenden Versuche stellt.

Dabei ist ein Aspekt von besonderer Bedeutung: Bei sehr vielen Versuchen in diesem Bereich der Chemie spielen Schwermetalle und ihre Salze eine entscheidende Rolle. Insofern stellt sich die Frage nach der Minimierung von problematischen Abfällen in diesem Zusammenhang mit besonderem Nachdruck.

In der klassischen experimentellen Literatur [z. B. 1–7] wird häufig vorgeschlagen,

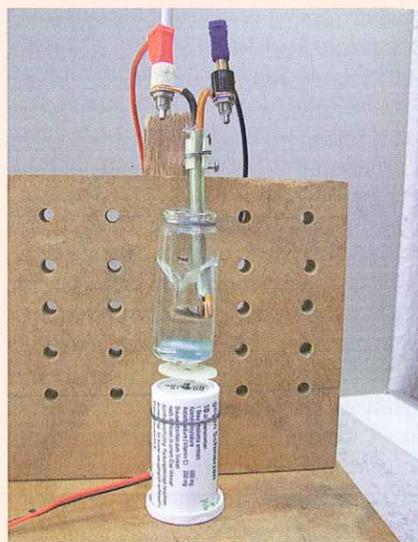


Abb. 1: HMT-Leitfähigkeitsprüfer im Einsatz bei einer Leitfähigkeitstiteration. Die Befeuchtung erfolgt über das Galgenstativ, die Analysenlösung wird durch einen Eigenbau-Magnetrührer in einer Rollrandampulle bewegt.

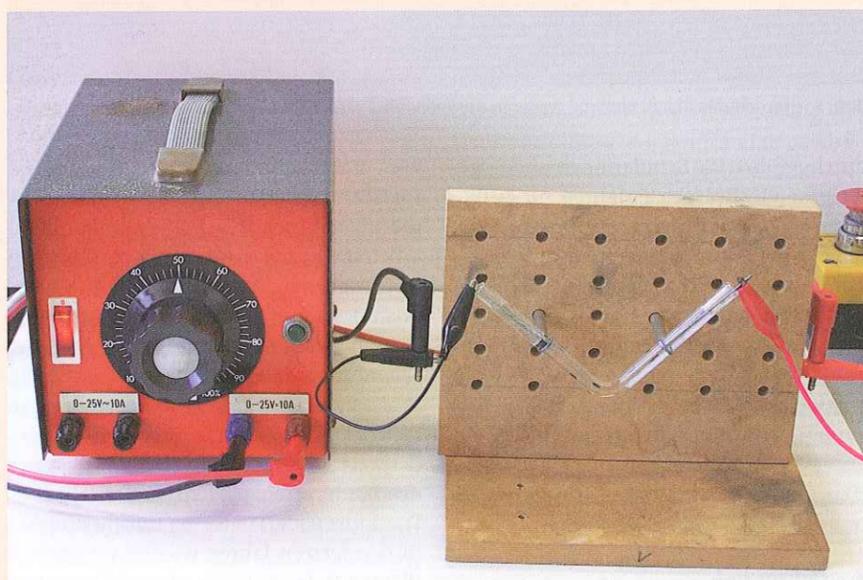


Abb. 2: Gewinkeltes Glasrohr am HMT-Stativ befestigt. Die Draht-Elektroden sind über die kurzen Anschlussleitungen fixiert. Die Verbindung zwischen den Anschlussbuchsen des Netzteils und den Querlöchern der Bananenstecker der Anschlussleitungen ist erkennbar.

Elektrolysen in Bechergläsern bzw. U-Rohren zu realisieren, was leicht zu Lösungsvolumina von 50–200 mL je Ansatz führt. Bei einem Schülerversuch mit 12 Arbeitsgruppen summieren sich diese Volumina schnell zu 500 bis 2500 mL für jeden Ansatz. Bei der hier vorgestellten Alternative kommt man unter gleichen Bedingungen mit maximal 40 mL für die angenommenen 12 Arbeitsgruppen aus.

In den letzten Jahren sind allerdings auch verschiedentlich Vorschläge zur Durchführung elektrochemischer Reaktionen in bedeutend kleineren Volumina vorgestellt worden [8–15].

Im vorliegenden Beitrag sollen Ansätze zur Reduzierung der Volumina bei Leitfähigkeitsuntersuchungen und Elektrolysen innerhalb des HMT-Systems vorgestellt werden.

2 Leitfähigkeitsuntersuchungen im Halbmikro-Maßstab.

Für qualitative Leitfähigkeitsuntersuchungen kommen alle möglichen kleinen Gefäße in Betracht, in die Leitfähigkeitsprüfer bzw. geeignete Elektroden eingetaucht werden können. Neben den üblichen Bechergläsern werden in diesem Zusammenhang die folgenden Gefäßtypen verwendet: Die Kammern der Wellplatte 6 [13], Tablettenbriefchen [13], die auch als Tüpfelplatten vielseitig eingesetzt werden können, sowie Deckel von Milchpackungen, die wegen ihrer weißen Farbe die Beobachtung von Farbeffekten erleichtern. Um vergleichbare Werte der Leitfähigkeit zu erhalten, ist es zweckmäßig, Messzellen gleicher Geometrie zu verwenden. Dies wird bei frei beweglichen Einzelelektroden durch die Gleichartigkeit

der Messkammer, die gleiche Füllhöhe und die Messung an gegenüberliegenden Rändern der Messkammern erreicht.

Leitfähigkeitsprüfer für quantitative Untersuchungen enthalten 2 Messelektroden in konstantem Abstand, womit beim vollständigen Eintauchen des Sensors in die Flüssigkeit die Vergleichbarkeit der Geometrie der Messzelle weitgehend gegeben ist.

Für die HMT wurden einfache Leitfähigkeitsprüfer gebaut, die aus zwei Kupferdrähten von 1,5 mm² Querschnitt und etwa 15 cm Länge bestehen. Am einen Ende der Drähte werden Telefonbuchsen angebracht, das andere wird auf etwa 4 mm von der Isolierung befreit.

Die beiden Kupferdrähte werden mit Silikonmasse in einen dicken Strohhalm von ca. 8 cm Länge eingekittet. Ein kurzes Stück Silikonschlauch am oberen Ende dient gegebenenfalls zur Fixierung am Stativ mit einer passenden Federstahlklammer (s. Abb. 1 und 3).

Diese Konstruktion ist für alle Versuche zum Leitfähigkeitsnachweis in Verbindung mit einem Taschenlampenbirnchen als Indikator geeignet. Weiterhin lassen sich vielfältige konduktometrische Titrations durchführen [16].

3 Elektrolysen im Halbmikromaßstab

3.1 Elektrolyse im Winkelrohr

Für die Elektrolyse von Lösungen werden in dem hier vorgestellten Experimentiersystem überwiegend rechtwinklig gebogene Glasrohre (Durchmesser 8 mm) mit einer Schenkellänge von etwa 10 cm benutzt. Diese sind ohnehin in jeder Chemiesammlung in größerer Zahl vorhanden und lassen sich zudem sehr preiswert aus Kilogramm-Ware von Glasrohren über einen Lötbrenner herstellen. Die Winkelrohre werden mit zwei Klammern für 8 mm-Glasrohr und die entsprechenden Aluminiumröhrchen am HMT-Stativ befestigt (s. Abb. 2) und mit 2 bis 3 mL Elektrolytlösung beschickt.

Als Elektroden dienen – je nach Fragestellung – unterschiedliche Drähte (Cu, Ag, Ni, Fe, Edelstahl) bzw. schmale Blechstreifen (Zn, Pb), die in entsprechenden Gefäßen getrennt gelagert werden. Als inerte Elektroden haben sich Bleistiftminen (Durchmesser 2 mm, Länge 12 cm) sehr gut bewährt, die auf 6 cm gekürzt werden.

Die elektrische Verbindung erfolgt über kurze Anschlussleitungen, die am einen Ende eine kleine Abgreifklemme, am anderen einen Bananenstecker (4 mm) tragen. Diese lassen sich aus dünnen, hoch

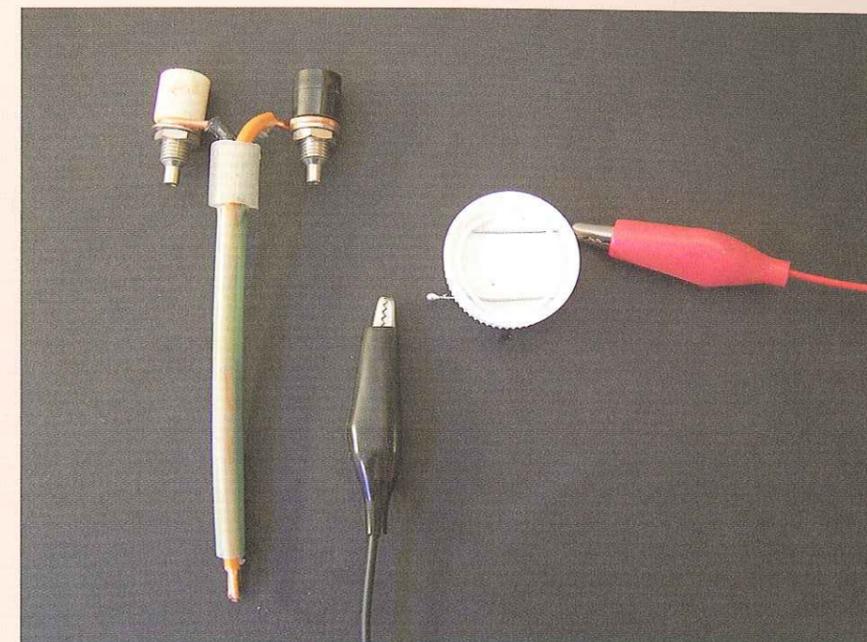


Abb. 3: Leitfähigkeitsprüfer für die HMT und Elektrolysekammer aus H-Milch-Deckel; erkennbar sind die beiden Stecknadeln, deren Köpfe auf gegenüberliegenden Seiten liegen.

flexiblen Verbindungsleitungen herstellen, die etwa 35 cm lang sind und an beiden Enden schon die Abgreifklemmen tragen. Diese Leitungen sind in Sätzen von 10 Stück im Elektronik-Versand für ca. 1,20 € pro Satz zu bekommen. Teilt man diese Verbindungsleitungen in der Mitte und bringt an den freien Enden Bananenstecker mit Querloch an, erhält man die Anschlussleitungen, die in unserem Experimentiersystem vielfältig eingesetzt

werden (s. Abb. 4). Auch die unveränderten Verbindungsleitungen mit zwei Abgreifklemmen werden vielfach verwendet, etwa zur Verbindung zwischen 9V-Blockbatterien und Elektroden.

Die Abgreifklemmen der Anschlussleitungen stellen die Verbindung zu den Elektroden her und fixieren sie gleichzeitig, die Bananenstecker werden in die 4 mm-Löcher an den seitlichen Schmalwänden der HMT-Stativ gesteckt (s. Abb. 2). Die

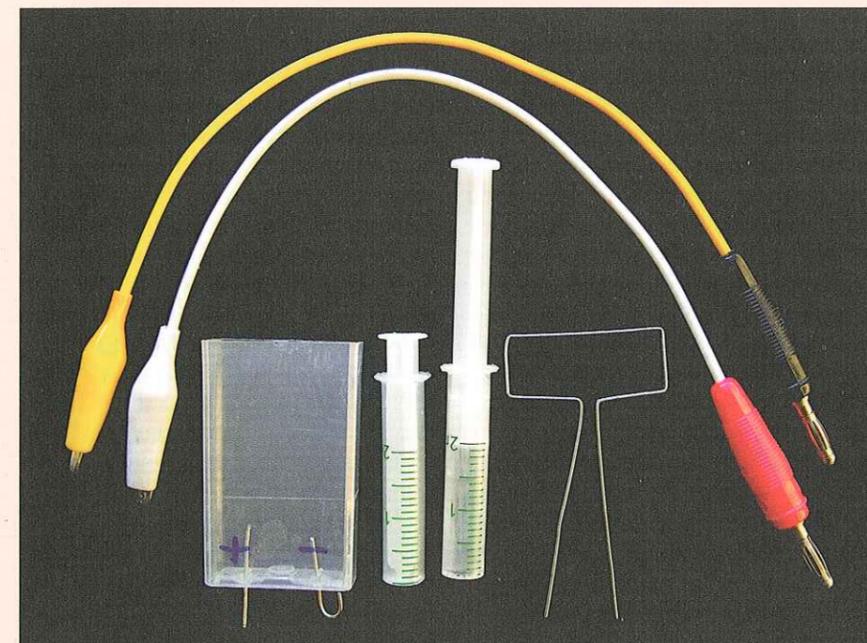


Abb. 4: Der tictac®-Hofmann: links tictac®-Gefäß mit Elektroden (hier Teile von Büroklammer), zwei modifizierte Spritzen, Trägerklammer für das tictac®-Gefäß und Anschlussleitungen mit Abgreifklemme und Bananenstecker.

V(+) in mL	0,3	0,4	0,6	0,7(5)
V(-) in mL	0,8	1,0	1,4	1,7

Tab. 1: Volumenverhältnisse am +Pol (V(+)) und Minuspol (V(-)) nach 5 Minuten Elektrolysezeit

eigentliche Stromversorgung wird dann über Experimentierkabel zwischen den Querlöchern dieser Bananenstecker und den Anschlussbuchsen der Gleichstromquelle hergestellt. Dies hat den Vorteil, dass über die Experimentierleitungen kein Zug auf die eigentliche Apparatur ausgeübt wird und damit die Elektroden nicht durch unvorsichtiges Hantieren mit den Zuleitungen aus dem Winkelrohr gezogen werden können.

Wegen des geringen Querschnitts der Elektrolysezellen muss mit relativ hohen Spannungen (10–15 V) elektrolysiert werden, um hinreichende Stromflüsse zu erreichen.

Farbänderungen an den Elektroden und in den Lösungen lassen sich besonders gut vor weißem Hintergrund beobachten (laminiertes Papier).

Die beschriebene Apparatur eignet sich für alle klassischen Elektrolysen in wässrigen Lösungen. Gasentwicklungen und Metallabscheidungen sind erkennbar, allerdings können die gasförmigen Produkte an den Elektroden nur teilweise identifiziert werden.

Bei Halogenen gelingt der Nachweis etwa durch Wattestäbchen, die mit Kaliumiodid- bzw. Kaliumbromid-Lösung angefeuchtet sind. Gebildetes Iod bei der Elektrolyse von Iodid-Lösungen lässt sich durch Aufsaugen eines Tropfens Lösung aus dem Anodenraum und Auftropfen auf Stärke (z. B. Stück einer Backplatte oder Stärkepapiere) nachweisen.

Sauerstoff lässt sich im Winkelrohr anreichern, indem man einen kleinen Wattestopfen einbringt, der das Winkelrohr am Pluspol teilweise verschließt. Dadurch reichert sich der Sauerstoff in dem Gasraum zwischen Flüssigkeit und Wattestopfen an. Nach einigen Minuten der Gasentwicklung kann man mit einer Pinzette den Wattebausch entfernen und unmittelbar anschließend einen glimmenden Holzspan einführen.

Der Nachweis von Wasserstoff gelingt allerdings aufgrund des wesentlich besseren Diffusionsvermögens im Vergleich zu Sauerstoff leider nicht.

3.2 Elektrolyse im H-Milch-Deckel

Für die Einführung der Elektrolyse im Unterricht und für Heimexperimente ist eine weitere Elektrolysekammer entwickelt worden. Sie basiert auf den schon ge-

nannten Kunststoffdeckeln von H-Milch-Packungen. Sie weisen im Inneren einen kreisförmigen Steg von ca. 3 mm Höhe auf, der Teil der Dichtung ist. Von außen können nun 2 Stecknadeln parallel zueinander im Abstand von etwa 1 cm dicht über dem Deckelboden durch die Außenwand des Deckels und den Dichtungssteg gestochen werden, so dass die Köpfe außen an gegenüberliegenden Seiten des Deckels liegen und die Spitzen den Dichtungssteg zweimal durchdringen, nicht aber die Außenwand des Deckels. Dadurch sind beide Stecknadeln festgelegt, die Spitzen können nicht zu Verletzungen führen und der Deckel kann mit ca. 1 mL Elektrolytlösung als Elektrolysekammer dienen (s. Abb. 3). Bei Zugabe von Indikatoren lassen sich Farbänderungen im Umfeld der Elektroden ausgezeichnet beobachten.

Als Stromquelle für die Elektrolyse kommen die zentrale Niederspannungsversorgung im Fachraum und – besonders für Heimexperimente – 9V-Blockbatterien in Frage. Die Verbindung zwischen Batterie und Stecknadel-Elektroden erfolgt über die oben beschriebenen Verbindungsleitungen mit zwei Abgreifklemmen; bei Verwendung der zentralen Niederspannungsversorgung bietet es sich an, die „Milchdeckel-Zellen“ auf die Grundplatte des HMT-Stativs zu stellen, und den elektrischen Anschluss dann wie bei der Elektrolyse im Winkelrohr vorzunehmen.

Mit dem Apparat können verschiedenste Lösungen elektrolysiert werden. Durch die anodische Oxidation werden normale Stecknadeln mehr oder weniger schnell angegriffen. Ein Ersatz der Nadeln ist aber ohne Probleme möglich. Natürlich eignet sich die Kammer auch zum Testen der Leitfähigkeit verschiedener Lösungen. Zwischen den Versuchen muss unbedingt mit Leitungswasser und anschließend mit destilliertem Wasser gespült werden. Nach dem Einsatz sollten die Zellen sorgfältig gereinigt, mit Papier ausgewischt und anschließend an einem warmen, luftigen Ort getrocknet werden.

3.3 Der „tictac®-Hofmann“ – eine Halbmikro-Version des Hofmannschen Apparats

Eine dritte Variante der Elektrolyse-Apparatur ist der „tictac®-Hofmann“. Er besteht aus möglichst farblosen tictac®-Gefäßen, in die von unten im einfachsten

Fall Stecknadeln als Elektroden gestochen werden. Als Büretten fungieren modifizierte 2 mL-Spritzen. Mit einem scharfen Messer wird bei diesen der Luer-Ansatz und der umgebende Spritzenboden bis auf einen schmalen Rand entfernt. Der Rand soll verhindern, dass der Spritzenstempel nach unten aus dem Spritzenzylinder herausgedrückt werden kann. Weiterhin werden bei den beiden Spritzen mit einem Seitenschneider die Fingerlaschen am Spritzenzylinder bis auf einen Rand von ca. 1 bis 1,5 mm Breite abgetrennt.

Die tictac®-Gefäße werden an einer speziellen Federklammer mit rechteckigem Umriss (s. Abb. 4) und je einem Aluminiumröhrchen am HMT-Stativ befestigt.

Etwa 10 mL Elektrolytlösung werden in das tictac®-Gefäß gefüllt. Dann werden die modifizierten Spritzen in die Elektrolytlösung eingetaucht, auf 2,0 mL aufgezo-gen und dann über die beiden „Stecknadel-Elektroden“ gestülpt. Über die oben beschriebenen Anschlussleitungen mit Abgreifklemme und Bananenstecker und über zwei Experimentierleitungen wird die Stromversorgung wie oben beschrieben realisiert. Unterbricht man die Stromversorgung mehrfach während der Elektrolyse, so lassen sich innerhalb von fünf Minuten vier bis fünf Wertepaare für die Volumina an Plus- und Minuspol gewinnen, wodurch das Volumenverhältnis 2:1 ermittelt bzw. belegt werden kann. (s. Abb. 4). Die Tabelle 1 zeigt ein konkretes Ergebnis.

Regelmäßig ist V(+) um etwa 0,1 mL kleiner als nach dem Wert von V(-) zu er-



Abb. 5: Ein Stadium der Elektrolyse von gesättigter Natriumsulfatlösung: V(+)=0,3 mL, V(-)=0,8 mL. Regelmäßig ist V(+), um etwa 0,1 mL kleiner als der Erwartung entspricht, vor allem, weil Sauerstoff besser in Wasser löslich ist als Wasserstoff.

warten wäre, einerseits, weil Sauerstoff besser in Wasser löslich ist als Wasserstoff und andererseits, weil am Pluspol Nebenreaktionen mit dem Elektrodenmaterial auftreten.

Auch dieser Versuch eignet sich hervorragend als Heimexperiment auch unabhängig vom HMT-Stativ, da sich aus einem Holzblock, einem im Winkel angebrachten Brettchen und einem Gummiring eine vollwertige Befestigung für den tictac®-Hofmann konstruieren lässt. Der Stromanschluss kann wie bei den Milchdeckelzellen mit einer 9V-Blockbatterie und zwei Verbindungsleitungen realisiert werden.

Um Schäden durch Korrosion an den Elektroden nach Möglichkeit zu vermeiden bzw. gering zu halten, sollte darauf geachtet werden, dass die Gefäße nach dem Gebrauch gründlich mit Wasser gespült und anschließend getrocknet werden. Weiterhin ist darauf zu achten, dass immer dieselbe Elektrode als Pluspol verwendet wird (u. a. deshalb die Markierung), da dann von Zeit zu Zeit nur eine Elektrode ausgetauscht werden muss, an der die unerwünschte Oxidation von Eisen als Nebenreaktion aufgetreten ist. Ein Ersatz der Nadeln ist möglich. Evtl. müssen Ersatznadeln mit UHU plus schnellfest, Heißkleber oder einem anderen wasserfestesten Kleber eingekittet werden.

Zu überlegen und zu erproben ist noch, inwieweit es sinnvoll und mit vertretbarem Aufwand möglich ist, für die Anode Edeldraht statt der Stecknadeln zu verwenden.

Der Apparat eignet sich vor allem zur Elektrolyse von Salzlösungen, bei denen Wasserstoff und Sauerstoff gebildet werden.

Die Identifizierung der aufgefundenen Gase ist bei dieser Apparatur schwierig. Es empfiehlt sich daher, einen klassischen Hofmann parallel als Demonstration laufen zu lassen und die Gase dort in der üblichen Weise zu identifizieren.

3.4 Weitere Varianten der Elektrolyse im Halbmikro-Maßstab

Als weitere Varianten der Elektrolyse in Schülerhand können noch der Knallgasentwickler in Anlehnung an H. W. Roessky [8, S. 7] und die Version des Knallgasentwicklers in einer Kunststoffpipette unter Benutzung der Wellplatte 6 nach N.-H. Zhou [12] mit unserem Experimentiersystem realisiert werden. Die Gasentwicklung erfolgt bei der Version nach Roessky (s. Abb. 6) in einer vitasprint-Ampulle, die eine geeignete Elektrolytlösung enthält. Durch den Verschluss aus Gummi

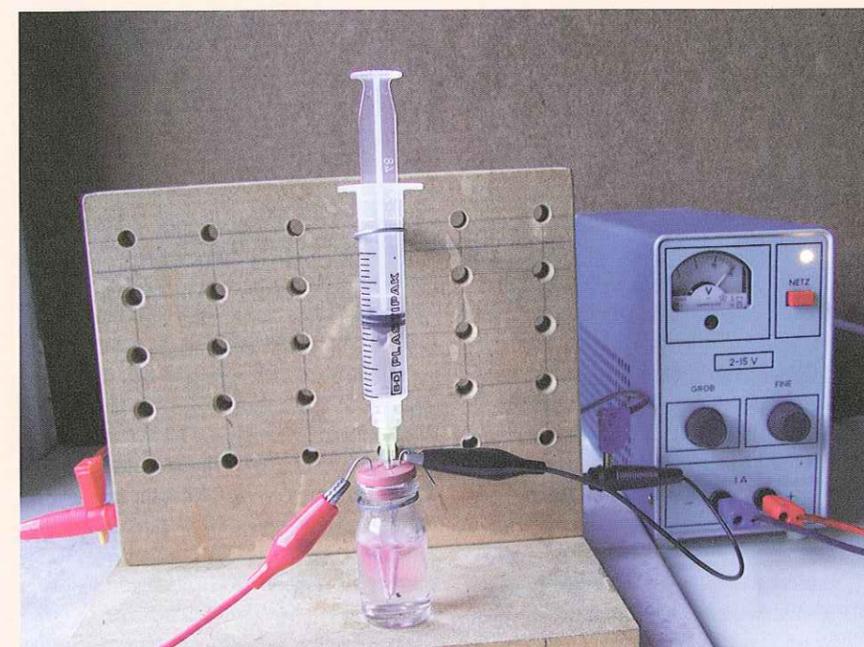


Abb. 6: Knallgasentwickler in HMT-Technik. Auffällig ist die Bildung der violetten Lösung am Pluspol. Offenbar entsteht hier aus manganhaltigem Edelstahl u. a. Permanganat, das schon in Spuren sichtbar ist.

sind zwei Edelstahldrähte als Elektroden und eine verkürzte Kanüle gestochen, die mit einer leichtgängigen 5-mL-Spritze mit Luer-Lock-Ansatz verbunden ist (mit Silikonöl schmieren). Ampulle und Spritze sind über Klammern und Aluminiumröhrchen am HMT-Stativ befestigt. Das gebildete Gas schiebt den Stempel nach oben. Das aufgefangene Gas wird mit Hilfe einer auf die Spritze aufgesetzten Kanüle oder Pipettenspitze in ein kleines Schälchen mit Pustefix- oder Spülmittel-Lösung eingeblasen. Die gebildeten Blasen werden mit einem Streichholz o. ä. entzündet.

Bei der Variante nach Zhou wird die Elektrolytlösung in eine Einmalpipette aus Kunststoff mit dünnem Saugrohr aufgenommen.

In den Pipettenball werden zwei Stecknadeln oder verschweißte Kanülen gestochen, die in die Flüssigkeit eintauchen, sich aber nicht berühren.

Der Pipettenball wird in eine Kammer in einer Ecke der Wellplatte gestellt. Das Saugrohr wird in die diagonal gegenüberliegende Kammer geklemmt, in die ca. 2 mL Pustefix- oder Spülmittel-Lösung gegeben werden. Nach Anschluss der Gleichspannungsquelle entsteht Knallgas, das in Seifenblasen eingeschlossen wird und mit einem Streichholz o. ä. wiederholt entzündet werden kann – ein ausgesprochen elegantes und motivierendes Experiment.

Aus Sicherheitsgründen sollte man die Schüler bei der Verwendung von nicht abgestumpften Kanülen oder von Steckna-

deln als Elektrodenmaterial auf besonders achtsame Arbeitsweise bei diesem Experiment explizit hinweisen.

4 Kosten für die Ausbaustufe des Systems

Die Kosten für den Leitfähigkeitsprüfer und das Stativ sind schon in vorangegangenen Aufsatzteilen berücksichtigt worden. Die Experimentierkabel für die Verschaltung gehören zur Standardausrüstung einer Chemiesammlung. Gleiches gilt für die notwendigen Stromquellen für Gleich- und Wechselspannung sowie die Messgeräte für Wechselstrom.

Für die gewinkelten Glasrohre müssen beim Kauf etwa 1,25 €/Stück angesetzt werden, bei der Herstellung aus Biegerohr liegt der Preis bei unter 0,20 €/Stück. Die Drahtelektroden aus Kupfer und Eisen sowie die schmalen Blechstreifen aus Zink und Blei sind kostenloses Abfallmaterial (Dachdecker). Edeldraht wird ohnehin für die Stützspiralen der Spiritusbrenner benötigt.

Der Nickeldraht kostet ca. 10 €/50 m und ist auch in anderen Zusammenhängen sinnvoll einsetzbar. Nennenswert sind die Kosten für den Silberdraht (ca. 1 €/Arbeitsplatz), die beiden Buchsen für die Anschlussleitungen (ca. 1 €). Daneben fallen nur noch Kosten für Kleinmaterial wie die Verbindungsleitungen, Stecknadeln, die 2-mL-Spritzen und Einmalpipetten an.

Bei großzügiger Rechnung kommt man also für diese Ausbaustufe auf Zusatzkosten von ca. 4 € pro Arbeitsplatz. ■