

Laborbericht Chemie VUB3

Versuch 2

Elektrogravimetrie

Gruppe 5: Christian Mayr
Klaus Vochezer

Datum: 7.12.2005

Inhalt

1 Einführung.....	3
2 Vorbereitung.....	3
2.1 Stoffbestimmung.....	3
2.2 Zersetzungsspannung.....	4
2.3 Elektrolysezeit.....	5
3 Durchführung.....	5
4 Versuchsergebnisse und Diskussion.....	6

1 Einführung

Chemische Reaktionen, die in einer elektrisch leitenden Flüssigkeit unter der Wirkung eines elektrischen Stroms ablaufen, nennt man Elektrolyse. Dabei wird eine Gleichspannungsquelle über zwei Elektroden, welche in das Elektrolyt eingetaucht werden, leitend verbunden. An der Kathode entsteht ein Elektronenüberschuss, an der Anode ein Elektronenmangel. Im Elektrolyt befindliche Ionen lagern sich dadurch an der jeweiligen, ihrer Elektronenaffinität entsprechenden Elektrode an oder steigen als Gas auf.

In der Analytischen Chemie kann man sich diese Eigenschaft zunutze machen, um eine Lösung unbekannter Konzentration quantitativ zu bestimmen. Im folgenden wollen wir die Konzentration einer Kupfersulfatlösung CuSO_4 über Masse des an der Kathode abgeschiedenen Kupfers bestimmen.

2 Vorbereitung

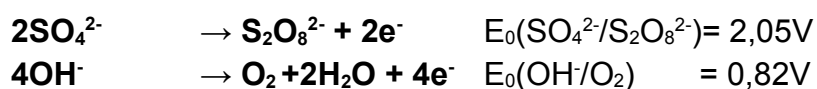
2.1 Stoffbestimmung

Nachdem sich in der CuSO_4 -Lösung neben Cu^{2+} und SO_4^{2-} -Ionen auch noch Wasser befindet, das unter genügend hoher Spannung ebenfalls zersetzt werden kann, muss zuerst die richtige Spannung bestimmt werden unter der die Reaktion lediglich die gewünschten Spaltprodukte bildet. Dazu erweist es sich als sinnvoll, die Teilreaktionen zu betrachten:

Reduktion:



Oxidation:



Das Potential der Teilreaktionen wurde Tabellen entnommen. Ebenso ein Tabellenwert ist die notwendige Überspannung um die an den Elektroden auftretenden Widerständen zu überwinden. Diese hängt vom Elektrodenmaterial, der

Stromdichte und der Konzentration des Elektrolyts ab. Darüber hinaus spielt es eine entscheidende Rolle, in welchem Aggregatzustand die abgeschiedenen Stoffe auftreten. Lagern sie sich als Feststoffe an, so ist die Überspannung vernachlässigbar gering, bei Gasen jedoch muss der Dampfdruck überwunden werden, was in diesem Fall mit blanken Platin-Elektroden und einer Stromdichte von $0,01\text{A}/\text{cm}^2$ folgende Werte ergibt:

$$\begin{aligned}E_{\text{Ü}}(\text{OH}^-/\text{O}_2) &= 0,85\text{V} \\E_{\text{Ü}}(\text{H}_2/\text{H}^+) &= -0,23\text{V}\end{aligned}$$

Das Abscheidungspotential berechnet sich damit als die Summe aus Überspannung und elektrochemischen Potentialunterschied:

$$E_{\text{A}} = E_0 + E_{\text{Ü}}$$

Anode:

$$\begin{aligned}E_{\text{A}}(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) &= 2,01\text{V} \\E_{\text{A}}(\text{OH}^-/\text{O}_2) &= 0,82\text{V} + 0,85\text{V} = 1,67\text{V}\end{aligned}$$

Kathode:

$$\begin{aligned}E_{\text{A}}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) &= 0,35\text{V} \\E_{\text{A}}(\text{H}_2/\text{H}^+) &= -0,41\text{V} - 0,23\text{V} = -0,64\text{V}\end{aligned}$$

Abgeschieden wird immer der Stoff mit dem betragsmässig geringsten Abscheidepotential, also an der Anode Sauerstoff und an der Kathode Kupfer.

2.2 Zersetzungsspannung

Welche Zersetzungsspannung benötigt wird, um die Elektrolyse ablaufen zu lassen, ergibt sich aus der Differenz der Abscheidungspotentiale an beiden Elektroden:

$$E_{\text{Z}} = E_{\text{AAnode}} - E_{\text{AKathode}} = 1,67\text{V} - 0,35\text{V} = 1,32\text{V}$$

2.3 Elektrolysezeit

Hat man eine gegebene Konzentration einer CuSO_4 -Lösung von 0,01mol/L und einen Strom von 0,2A, so kann man die zur vollständigen Zersetzung benötigte Zeit mit Hilfe des Faraday-Gesetzes bestimmen.

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad \text{bzw.} \quad t = \frac{n \cdot z \cdot F}{I}$$

n: abgeschiedene Stoffmenge [mol]
I: Stromstärke [A]
t: Zeit [s]
z: Anzahl der ausgetauschten Elektronen
pro abgeschiedenes Teilchen
F: Faraday-Konstante: 96485C

Bei einem Volumen von 1 Liter CuSO_4 -Lösung ergibt sich damit eine benötigte Elektrolysezeit von $t = 9648,5\text{s} \approx 160\text{min}$.

3 Durchführung

Zuerst wurde ein 100mL Becherglas mit 25mL Aliquot der Kupfersulfatlösung CuSO_4 befüllt, wobei die eingefüllte Menge minimal zuviel war (ca. 0,25mL). Die Lösung wurde mit 3mL konzentrierter Schwefelsäure H_2SO_4 versetzt und auf ca. 80mL aufgefüllt, so dass das Platin-Netz vollkommen in unter der benetzt war. Die konzentrierte Schwefelsäure dient hierbei nur zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, am primären Reaktionsgeschehen nimmt sie dabei nicht teil. Die Platinkathode wird vor dem Einsetzen noch auf einer Präzisionswaage vermessen.

Die Kupfersulfat-Lösung wird nun in ein Wasserbad auf eine Heizplatte gestellt und mit Rührfisch versehen um eine gute Durchmischung zu erreichen. Die Heizplatte wird auf 40°C eingestellt, um die Reaktion zu Beschleunigen. Die Gleichspannungsquelle wird auf 2,3V eingestellt und mit den Platinelektroden verbunden. Die Kathode befindet sich dabei als Netz an der Aussenseite, die Anode ragt in Form einer Spirale in der Mitte ins Becherglas.

Die Elektrolyse wird nun 30 Minuten laufen gelassen, während dieser Zeit verändert sich der fließende Strom gemäß dem auftretenden Widerstand geringfügig.

Nach dem Abschalten der Spannung wird die Kathode entnommen und mit reinem Ethanol abgespült, um die noch daran hängende Lösung abzuspülen und das Netz schneller trocken zu bekommen. Nach einer kurzen Konvektionstrocknungszeit wird das Platinnetz erneut gemessen. Die Differenz zwischen zweiter und erster Messung ergibt die Masse des Kupferniederschlags auf der Kathode.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

Die erste Messung der Kathodenmasse ergab ein Gewicht von 14,4677g, die zweite 14,4857. Daraus errechnet sich eine Differenz von 18mg, welche die Masse des niedergeschlagenen Kupfers ist. Dies entspricht nach $n=m/M$ einer Stoffmenge von $2,83 \cdot 10^{-4}$ mol. Unter der Voraussetzung, dass alle Kupferionen im Verlauf der Elektrolyse an der Kathode abgeschieden wurden, ergibt sich mit $c=n/V$ eine Konzentration der Probe von 0,011mol/L.

Der Verlauf der Reaktion gestaltet sich von Anfang an sehr lebhaft, es erfolgt eine Gasentwicklung an der Kathode wo Wasserstoffgas aufsteigt. Dabei wird auch Schwefelsäure mitgerissen, welche sich durch einen beissenden Geruch bemerkbar macht. Bereits nach wenigen Sekunden wird ein deutlicher KupfERNiederschlag an der Kathode sichtbar. Das Netzgerät, welches nur eine konstante Spannung liefert, zeigt zu Beginn einen Strom von knapp über 0,3A an, pendelt sich dann aber im Verlauf der Elektrolyse auf 0,27 ein.

Mögliche Fehlerquellen stellen bei diesem Versuch die Ungenauigkeiten der Messung der Teillösung dar. Die Waage zur Bestimmung des Gewichts dürfte mit einer Genauigkeit von 0,1mg unwesentlich zur Verfälschung beigetragen haben. In Frage zu stellen ist jedoch, ob der gesamte Niederschlag sich bis zur Wägung am Platinnetz gehalten hat. Durch die Dusche mit Ethanol könnte durchaus sich etwas von der schlecht haftenden Schicht gelöst haben.

Abschließend ist zu resummieren, dass die Elektrogravimetrie bei Kenntnis des zu bestimmenden Stoffes in einem gewissen Rahmen eine relativ verlässliche Methode zur Bestimmung der Ausgangskonzentration liefert. Allerdings muss man sich bereits im Vorfeld darüber im Klaren sein, nach was man sucht und dass der Stoff nur in einer beschränkten Menge in der Elektrolyselösung befindet, da man sonst die Dauer zu kurz wählen könnte.