

Freihandexperimente

Werner Rentzsch

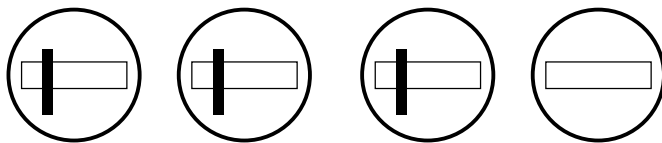
Die folgenden Experimente stammen aus einer privaten Experimentesammlung von Univ.Prof. Dr. Heinz Schmidkunz (Universität Dortmund). Die Versuche wurden von mir leicht abgeändert bzw. gekürzt, teilweise im Text verändert und mit Zeichnungen versehen.

Im Rahmen der 55. Fortbildungswoche des Vereins zur Förderung des physikalischen und chemischen Unterrichts wurden die Experimente von Prof. H. Schmidkunz und W. Rentzsch gezeigt.

Korrosionsschutz durch Opferanoden

Geräte und Chemikalien: 4 Stahlblechstreifen oder 4 große Büroklammern, 4 Petrischalen, Schmirgelpapier, 5%ige Natriumchloridlösung, Zinnfolie, Zinkblech, Magnesiumband, Aceton

Stahlblechstreifen in allen vier Petrischalen mit Natriumchloridlösung



Zinkstreifen Zinnfolie Magnesiumband

Durchführung: Das Stahlblech wird mit Aceton gereinigt, um eventuelle Wachse, Öle oder Fette zu entfernen. Das Blech wird mit Schmirgelpapier angeraut. Es werden insgesamt 4 Streifen geschnitten (ca. 1,5 cm x 5 cm), die jeweils zu einem Schiff gebogen werden. Anschließend schneidet man jeweils ein 5 cm langes Stückchen Zinnblech, Zinnfolie und Magnesiumband und befestigt diese "Außenbords". Ein Schiffchen wird ohne "Außenseil" benötigt.

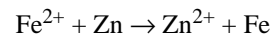
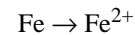
In jede Petrischale kommt ein Schiffchen. Es wird soviel Natriumchloridlösung hineingegeben, bis der "Schiffsrumpf" bedeckt ist und das "Außenseil" in die Lösung eintaucht.

Beobachtung: Ein erstes Zwischenergebnis lässt sich nach einer Stunde ermitteln. Das Endergebnis sollte jedoch erst nach 24 Stunden ermittelt werden.

Nach einer Stunde ist eine starke Gasentwicklung am Magnesiumband zu beobachten und das Zinkblech bekommt einen weißlichen Überzug.

Nach 24 Stunden hat sich das Magnesiumband fast (oder sogar ganz) aufgelöst. Es ist eine weiße Substanz (Magnesiumoxid) entstanden. Das Stahlblech zeigt keine Spuren von Rost. Auch am Zinkblech hat sich ein weißes Pulver gebildet (Zinkoxid). Das Stahlschiffchen rostet nicht. Anders sieht dies bei der Zinnfolie aus. Die Zinnfolie ist noch "wie neu" und der Stahl ist stark rostig. Auch das Stahlblech ist stark verrostet.

Erklärung: Tritt Eisen/Stahl mit einem unedleren Metall in Kontakt, so fungiert dieses als Opferanode und löst sich auf. Da Magnesium und Zink unedler als Eisen sind, werden sie oxidiert, während Eisen/Stahl unverändert bleibt. Selbst wenn Eisen zu rosten beginnen würde, würde es sofort nach der folgenden Gleichung reduziert:



Der Charakter eines Metalls wird weitgehend davon bestimmt, wie leicht es sich oxidieren lässt. Dabei werden positiv geladene Ionen gebildet.

Metalle, die sich leicht oxidieren lassen, werden als unedle Metalle bezeichnet.

Metalle, die sich nur schwer oxidieren lassen, werden als edle Metalle bezeichnet.

Ordnet man die Metalle nach ihrer *Oxidierbarkeit*, d.h. nach ihrer Tendenz positiv geladene Ionen zu bilden, so ergibt sich die *Spannungsreihe* der Metalle:

Cs K Sr Ca Na Mg Al Mn Cr Zn Fe Co Ni Sn Pb (H) Cu Ag Pt Au
unedlere Metalle/chemisch aktiv → edlere Metalle/chemisch passiv

Bei dem hier beschriebenen Versuch handelt es sich um eine elektrochemische Korrosion. Die elektrochemische Korrosion tritt ein, wenn an die Berührungsstelle zweier verschiedener Metalle eine Elektrolytlösung gelangt.

Eine elektrochemische Korrosion wird verhindert, indem man ihr auf elektrochemischem Wege entgegen wirkt. Dies wird erreicht, indem man das zu schützende Metall (hier Stahl) mit einem unedleren Metall (hier Zink und Magnesium) leitend verbindet, so dass dieses (sog. Opferanode) oxidiert und zerstört wird. Das edlere Metall aber wird geschützt. dieses Verfahren wird vor allem im Schiffsbau und für Rohrleitungen verwendet und als kathodischer Korrosionsschutz bezeichnet.

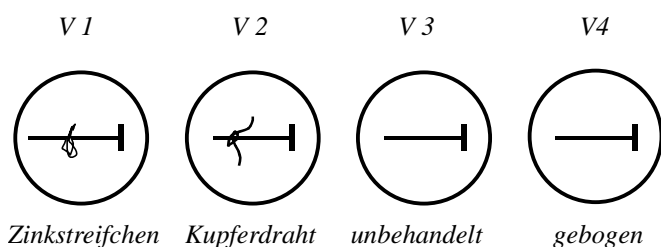
Der Korrosionsindikator

Geräte und Chemikalien: 4 Petrischalen, Hammer, Zange, Schmirgelpapier, 4 Stahlnägel (5 cm lang), Becherglas (250 ml), Glasstab, Natriumchloridlösung (ca. 0,1 mol/l), Agar-Agar od. Blattgelatine, 1%ige rote Blutlaugensalzlösung, 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung, Zinkblechstreifen, Kupferdraht

Herstellung des Indikators: In ein Becherglas werden 150 ml Natriumchloridlösung und 1 g Agar-Agar hineingegeben. Die Lösung wird solange erhitzt, bis das Agar-Agar (bzw. die Blattgelatine) gelöst ist. Dann lässt man die Lösung abkühlen und versetzt sie lauwarm mit 3 ml roter Blutlaugensalzlö-

sung und 0,5 ml Phenolphthaleinlösung. Der Indikator wird in die 4 Petrischalen gegossen.

Stahlnägel in vier Petrischalen mit Indikatorlösung



Durchführung: 4 Stahlnägel werden jeweils am Kopf und an der Spitze mit Schmirgelpapier angeraut.

Versuch 1: Ein Stahlnagel wird in der Mitte mit einem Zinkstreifen umwickelt.

Versuch 2: Ein Stahlnagel wird in der Mitte mit einem Kupferdraht umwickelt.

Versuch 3: Ein Stahlnagel wird ohne weitere Behandlung in die Petrischale gegeben.

Versuch 4: Ein Stahlnagel wird mit einer Zange umgebogen (mehrmals) und die Biegestelle wird mit einem Hammer bearbeitet.

Alle Teile werden in die Petrischalen gelegt und vollständig mit lauwarmer Indikatorlösung übergossen. Diese Versuchsanordnung lässt man nun längere Zeit stehen. Nach vier Stunden wird ein erstes Ergebnis sichtbar, nach 24 Stunden kann man das Endergebnis ablesen.

Beobachtung: Der Korrosionsindikator zeigt an manchen Stellen eine Blaufärbung und an anderen Stellen eine Rotfärbung.

Die Blaufärbung ist eine Nachweisreaktion auf Fe^{2+} -Ionen (Berliner Blau). Die Rotfärbung ist ein Nachweis für OH^- -Ionen.

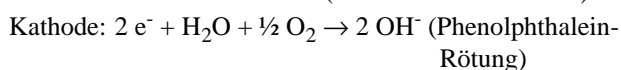
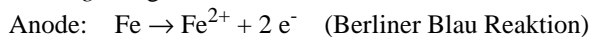
Versuch 1: Es zeigt sich keine Blaufärbung. Das lässt den Schluß zu, dass keine Eisen-Ionen in Lösung gegangen sind. Das Zink ist unedler als Eisen und geht als weißes Zinkoxid in Lösung.

Versuch 2: Am Nagelkopf und an der Nagelspitze ist eine Blaufärbung zu erkennen. Eisenionen sind an den behandelten Stellen in Lösung gegangen. Außerdem steht Eisen in der Spannungsreihe unterhalb von Kupfer, ist also Opferanode.

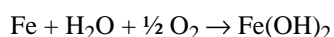
Versuch 3: An Spitze und Kopf erscheinen die Färbungen von Berliner Blau.

Versuch 4: Zusätzlich zu den Blaufärbungen an Kopf und Spitze tritt an der Biegestelle des Nagels eine Blaufärbung auf. Eisengegenstände, die besonderen Verformungen unterworfen sind, rosten schneller.

Erklärung: Folgende zwei Teilreaktionen laufen ab:



Daraus ergibt sich die Gesamtreaktion:



Die getrennt ablaufenden, aber doch voneinander abhängenden Teilreaktionen, setzen voraus, dass im Eisen Elektronen von einem Reaktionsort zum anderen wandern. Dadurch entstehen die zwei Elektroden (Anoden- und Kathodenraum) am Nagel, an denen die Reaktion nachweisbar ist.

Bei einem unbehandelten Nagel läuft die Anodenreaktion am Kopf und an der Spitze des Nagels ab. Verformt man den Nagel, indem man ihn mit der Zange in der Mitte biegt, so tritt zusätzlich zu den Blaufärbungen an Kopf und Spitze an der Biegestelle des Nagels eine Blaufärbung auf. Daraus kann gefolgert werden, dass Teile, die besonderen Verformungen unterworfen sind, Eisen in Form von Ionen und Elektronen leichter abgeben. so bilden diese Stellen Elektronenspender.

Ein anderer Deutungssatz beschreibt das Phänomen so:

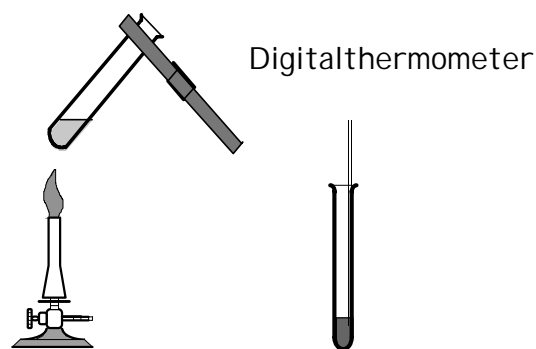
In den blauen Bereichen ist Eisen anodisch als Fe^{2+} -Ionen in Lösung gegangen und reagiert mit dem gelösten Kaliumhexacyanoferrat(III) unter Blaufärbung. An den anderen Stellen reagiert der Sauerstoff aus der Lösung mit den Elektronen des Eisens und Wasser zu Hydroxid-Ionen, die mit dem Indikator Phenolphthalein eine Rotfärbung verursachen.

Schmelzen von Zinn und einer Zinn-Zink-Legierung

Geräte und Chemikalien: Spatel, Digitalthermometer, Reagenzglas (l = 130 mm), Reagenzglashalter, Waage, Bunsenbrenner, Glasstab, Zinn (Körner), Zinkpulver

Durchführung: In das Reagenzglas werden 8,9 g Zinnkörner überführt und vorsichtig geschmolzen. Die Schmelztemperatur wird nach der Haltpunktmethode bestimmt. Nach dem Entfernen des Thermometers werden 1,1 g Zinkpulver addiert und erneut bis zur Schmelze erhitzt. Mit Hilfe des Glasstabes werden die beiden Metalle etwa 5 Minuten innig vermischt. Sie müssen dabei flüssig bleiben, dürfen aber nicht zu heiß sein.

Nun wird wiederum nach der Haltpunktmethode die Schmelztemperatur der Legierung bestimmt. Sie liegt eindeutig unter der des reinen Zinns.



Erst Zinn und dann Zinn-Zinkmischung

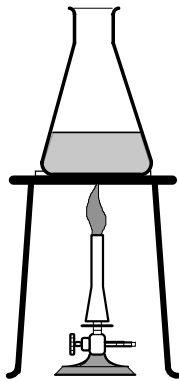
Ergebnis: Zinn ist ein hervorragendes Legierungsmetall und es schmilzt bei leicht zugänglichen Temperaturen: $T = 232 \text{ }^\circ\text{C}$. Legiert man Zinn mit Zink nach dem o.a. Mengenverhältnis sollte die Schmelztemperatur der Legierung bei etwa $198 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen.

Reduktion von Kupfer(II)-sulfat mit Ascorbinsäure

Geräte und Chemikalien: Erlenmeyerkolben (250 ml), Bunsenbrenner, Stativ und Stativmaterial, Waage, Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, Ascorbinsäure

Durchführung: In dem Erlenmeyerkolben werden etwa 100 ml Wasser zum Sieden erhitzt und 2 g Ascorbinsäure werden zügig addiert. Es wird erneut bis zum Sieden erhitzt und in einem Schwung werden etwa 1 g Kupfer(II)-salz zugegeben.

Erst Ascorbinsäure, dann Kupfersulfat



Beobachtung: Nach der Zugabe des Kupfersalzes erfolgt fast augenblicklich eine Rotfärbung. Diese weist auf gebildetes Kupfer hin.

Zusätzlich kann nach dem Abgießen der Flüssigkeit manchmal ein Kupferspiegel im Glas beobachtet werden.

Erklärung: Kupfer (II)-salze reagieren mit Ascorbinsäure zu elementarem Kupfer. Die Ascorbinsäure wird dabei zu Dehydroascorbinsäure oxidiert.

Reaktionsgleichungen:

- (1) Ascorbinsäure \leftrightarrow Dehydroascorbinsäure
- (2) $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{H} \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{H}^+$

Verkupfern mit einem Schlag

Geräte und Chemikalien: 2 große Reagenzgläser, Eisenstab, Kupfersulfatlösung (7 %ig), Salpetersäure (conc.), Schmirgelpapier, dest. Wasser, Aceton, Tuch

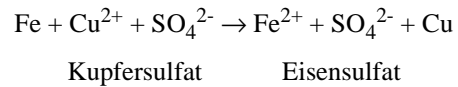
Vorbereitende Arbeiten: Eventuell anhaftenden Rost beseitigt man durch Schmirgeln. Verwendet man z.B. eine große verzinkte Schraube, entfernt man den Zinküberzug mit Salzsäure. Dann spült man mit dest. Wasser, trocknet mit einem sauberen Tuch ab und entfettet mit Aceton.

Das eine Reagenzglas wird jeweils zur Hälfte mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt, das andere mit 7 %iger Kupfersulfatlösung.

Durchführung: Der Eisenstab wird 2 bis 3 Sekunden in die Kupfersulfatlösung und danach sofort in die konzentrierte Salpetersäure getaucht, wo er etwa 1 Minute verbleibt. Dann wird der Eisenstab wiederum kurze Zeit in die Kupfersulfatlösung gehalten, herausgenommen und mit einem kurzen Schlag auf die Tischkante gehauen.

Beobachtung: Nach dem zweiten Herausnehmen aus dem Kupfersulfatbad zeigt sich auf dem Eisenstab kein Kupfer Niederschlag. Erst ein leichter Schlag an die Tischkante lässt in Sekundenschnelle von der Aufschlagstelle aus einen Kupferüberzug auf dem Eisen entstehen.

Erklärung: Das Element Kupfer ist mit einem Normalpotential von +0,34 V edler als das Element Eisen, welches ein Normalpotential von -0,44 V aufweist. Auf Grund dessen verdrängt Eisen das Kupfer aus der Lösung des Salzes.



Diese Reaktion läuft nicht ab, wenn man das Eisen vorher in konzentrierte Salpetersäure taucht und dadurch passiviert. In diesem Zustand verhält es sich ähnlich wie ein Edelmetall: von konzentrierter und verdünnter Salpetersäure wird es nicht angegriffen und aus einer Silbersalzlösung scheidet sich kein Silber aus. Das Phänomen der Passivierung zeigen auch andere unedle Metalle. Es lässt sich bis heute noch nicht restlos erklären. Nach der sogenannten "Oxidhauttheorie" wird die Passivität durch Bildung einer sehr dünnen, zusammenhängenden Sauerstoff- bzw. Oxidschicht verursacht. Da diese Schutzschicht sehr labil ist, wird die Passivierung des Eisens durch Erschütterung aufgehoben und die noch anhaftende Kupfersulfatlösung verursacht sofort die Bildung einer dünnen Kupferschicht.

Dieser Vorgang kann mehrere Male wiederholt werden.

2 - 3 Sek. 1 Minuten 2 - 3 Sek.



Kupfersulfat Salpetersäure Kupfersulfat