

B. Anleitung zum Praktikumsversuch zur Korrosion

I. Die Messmethode: Untersuchung der Stromdichte-Potenziallinie mit Hilfe eines Potentiostats.

Bildet man aus einer Zelle und einem (Strom- oder Spannungs-)Messgerät einen Stromkreis, so fließt durch die Zelle und durch das Gerät der gleiche Strom, und es liegt die gleiche Spannung an. Das bedeutet, dass sich an dieser Stelle die Kennlinien der Zelle und des Messgeräts schneiden.

Betrachtet man nun die Stromdichte-Potenzialkurve eines Passivierungsvorgangs, so wird einem klar, dass hier am besten ein Gerät mit einer senkrechten verlaufenden U-I-Kennlinie zu verwenden ist, das bedeutet, mit einem effektiven Innenwiderstand gleich Null. Genau dies erfüllt der Potentiostat. Er ist ein elektronisches Regelgerät, der die zu untersuchende Arbeitselektrode auf ein vorgegebenes Potenzial einstellt.

Der nötige Versuchsaufbau ist eine Messzelle, das heißt ein mit Elektrolyt gefülltes Gefäß, in den die einzelnen Teile der elektrochemischen Zelle hineinragen. Die Probe (Arbeitselektrode) stellt zusammen mit der Gegenelektrode die eigentliche Zelle dar, wobei die Gegenelektrode aus einem inertem Material (im Praktikum Platin) besteht, das selbst kaum an den Reaktionen teilnimmt. Die Gegenelektrode erfüllt im Wesentlichen den Zweck, den Stromkreis zu schließen. Direkt vor der Probe befindet sich die so genannte Haber-Luggin-Kapillare, die über ein Glasrohr und eigene Elektrolytgefäße (das System wird Stromschlüssel genannt) mit der Bezugselektrode verbunden ist (Zeichnung siehe Anleitung zum Aufbau der Korrosionsmesszelle, S.4). Die Bezugselektrode wäre idealerweise die Standardwasserstoffelektrode, da diese aber schwer zu verwirklichen ist, verwendet man eine Elektrode, an der eine Redox-Reaktion mit bekanntem Potenzial gegenüber H/H^+ stattfindet, in unserem Fall eine so genannte Kalomel-Elektrode.

II. Versuchsaufbau und Durchführung

Geplanter Ablauf:

1. Präparation der Proben
(2 x Zn, 2 x Cu, 7 x Fe, 1 x Edelstahl)
Die Proben werden unter Anleitung zuerst geschliffen, dann poliert.

2. Aufbau des Versuchs zur elektrochemischen Spannungsreihe

3. Aufnehmen der Stromdichte-Potenzial-Kennlinien
 - a. Eisen in NaCl-Lösung (0,5-molar) bei Raumtemperatur
 - b. Fe in verdünnter Schwefelsäure, pH = 0,8, Raumtemperatur
 - c. Fe in verdünnter Schwefelsäure, pH = 0,8, T=35°C
 - d. Chromstahl in verdünnter Schwefelsäure, pH = 0,8, Raumtemperatur

1. Die Proben

Für alle Versuche werden als Proben kleine, ungefähr quadratische Plättchen (ca 6 mm Kantenlänge, 0,5 mm dick) verwendet.

Sie werden zunächst geschliffen und anschließend poliert, um die Oberfläche einerseits von bereits vorhandenen Korrosionsprodukten zu befreien und andererseits sie möglichst eben zu machen, um die tatsächliche Reaktionsfläche vergleichbar zu machen.

zu 2. Versuch zur elektrochemischen Spannungsreihe – Opferanode

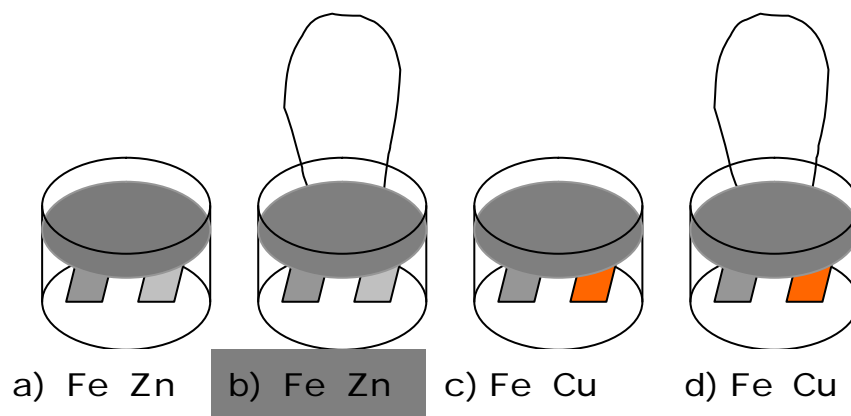
Material: vier Eisenproben, zwei Proben aus Zink, zwei Kupferproben, Kochsalz, destilliertes Wasser

Es werden folgende Metallpaarungen in Kochsalzlösung betrachtet:

- a) Eisen – Zink ohne elektrischen Kontakt
- b) Eisen – Zink mit elektrischen Kontakt
- c) Eisen – Kupfer ohne elektrischen Kontakt
- d) Eisen – Kupfer mit elektrischen Kontakt

Bei a) und c) werden jeweils eine Eisenprobe und eine Zink-/Kupferprobe in das Glasschälchen gelegt, die Kochsalzlösung dazugegeben und darauf geachtet, dass sich die Proben nicht berühren.

Bei b) und d) werden die Proben mittels eines Kabels mit Krokodilsklemmen verbunden, und in die Lösung gehängt. Dabei wird darauf geachtet, dass die Krokodilsklemmen die Lösung nicht berühren, um Effekte durch Kontaktkorrosion an dieser Stelle zu vermeiden.



Die vier Schälchen werden nun stehengelassen und nach drei Stunden und am Ende des Praktikums begutachtet.

zu 3. Anleitung zum Aufbau der Korrosionsmesszelle:Bestandteile:

Hauptgefäß (1)

Deckel mit Öffnungen (2)

Probenhalterung mit Probe in der Messzelle (3)

Stromschlüssel mit Haber-Luggin-Kapillare (4) am einen Zweig

Platin-Gegenelektrode (5)

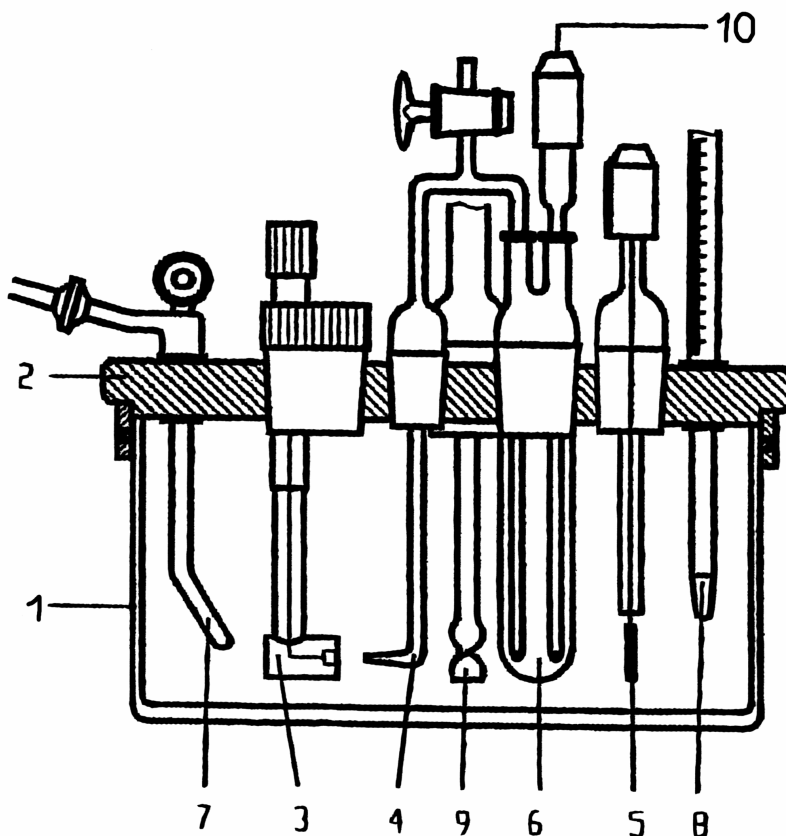
Elektrolyt-Zwischengefäß (6)

Gaszuleitung (7)

Thermometer (8)

Rührung (9)

Kalomel-Bezugselektrode (10)

**Abbildung 1: Aufbau der Messzelle [aus der Anleitung der Messzelle]**

Der Deckel der Messzelle ist mittels einer Halterung an einem Stativ befestigt, so kann man ihn gut von allen Seiten erreichen und Justierungen vornehmen, bis man ihn auf den

Glasbehälter aufsetzt. Im Versuch wird kein Rührgerät verwendet, das wie in der Skizze von oben eingeführt wird, sondern ein Magnetrührer.

Für das Zusammensetzen der Messzelle ist folgende Reihenfolge sinnvoll (auch um Beschädigungen beim Aufsetzen des Deckels zu vermeiden):

Als erstes wird der Elektrolyt-Zwischengefäß in die vorgesehene Öffnung gesteckt.

Mittels einer Pipette mit Pipettierballon werden ca. 15 ml Elektrolyt in das Zwischengefäß eingefüllt.

Nun wird der Stromschlüssel eingesetzt, der gerade Teil in eine der Öffnungen des Elektrolyt-Zwischenbehälters, die Haber-Luggin-Kapillare in die zugehörige Öffnung im Deckel.

Um den geraden Teil des Stromschlüssels mit Elektrolyt zu befüllen, wird zuerst mit einer kleinen Spritze eine kleine Menge Elektrolyt aufgezogen, und dann ein dünner Silikonschlauch auf die Spritze gesteckt. Dieser wird nun oben durch den Hahn des Stromschlüssels geführt und ganz hinunter in das gerade Glasrohr. Nun den Elektrolyten langsam einfüllen, dabei darauf achten, dass keine Luftblasen entstehen. Den Schlauch nach und nach herausziehen, das Glasrohr bis ganz oben zur Verzweigung füllen. Das Glasrohr muss völlig mit Elektrolyt ausgefüllt sein, es dürfen sich keine Blasen darin befinden, da sonst das Potential nicht richtig gemessen werden kann!

Dann wird die Probe mit der präparierten Fläche nach außen in den Deckel der Probe gelegt, um die Probe etwas Vaseline als Dichtungsmaterial verteilt und der Deckel auf die Probenhalterung geschraubt. Die sichtbare Probenfläche muss jetzt noch von Vaseline gereinigt werden.

Anschließend sollte die Probe so positioniert werden, dass sich die Haber-Luggin-Kapillare mittig davor in einem Abstand, der ungefähr dem doppelten Durchmesser der Kapillarenspitze entspricht, befindet.

Nun wird die restliche Menge Elektrolyt in das Hauptgefäß gefüllt, und der Deckel mit den bereits eingesetzten Teilen vorsichtig am Stativ heruntergelassen, auf das Gefäß gesetzt und angedrückt.

Anschließend muss noch der Zweig des Stromschlüssels an dem sich die Haber-Luggin-Kapillare mit Elektrolyt gefüllt werden. Dazu wird oben auf den Hahn des Stromschlüssels der Pipettierballon aufgesetzt, und so der Elektrolyt durch die

Kapillarspitze nach oben gesaugt, bis die waagerechte Verbindung beider Zweige gefüllt ist. Den Pipettierballon nicht entfernen, sondern aufgesetzt lassen! Er wird später noch gebraucht.

Als letztes werden die Gegenelektrode und die Referenzelektrode eingesetzt. Bei der Gegenelektrode ist darauf zu achten, dass sie parallel zur Probe ausgerichtet ist, damit das elektrische Feld nicht verzerrt wird.

Anschließend durch eine der freien Öffnungen die Thermometermessspitze einführen.

zu 3. Aufnehmen einer Stromdichte-Potential-Kurve

Die Inbetriebnahme des Potentiostaten geschieht nach den Anweisungen der Geräteanleitung (s. Anhang) zum Einregeln des Ruhepotentials. Vor dem Umschalten auf „Cell Current“ sollte zur Sicherheit am Amperemeter (7, 8, 9) (sollte eigentlich selbstverständlich sein) der größte Messbereich eingestellt werden.

Für die Messung wird der angegebene Potentialbereich durchfahren, die Schrittweite dem gerade untersuchten Bereich und den Erwartungen angepasst, also sollte vorher überlegt werden, welcher Bereich der Kurve besonders genau vorliegen sollte, und welcher nicht. Dabei meint „in anodischer“ Richtung, dass man mit dem kleinsten Potenzial anfängt, und es schrittweise steigert, in kathodischer Richtung entsprechend umgekehrt.

Zu jedem Potenzialwert wird der fließende Strom notiert. Hier ist es sinnvoll, zu warten, bis sich die Stromwerte für jedes Potenzial stabilisieren, das kann zum Teil einige Sekunden (im Bereich der Passivierung bis zu zwei Minuten!) dauern.

Beim Aufzeichnen im Bereich der Passivierung besteht im Bereich des Passivierungspotenzials die Möglichkeit, dass sich ein Stromwert gar nicht stabilisiert, sondern immer wieder stark zwischen großen und sehr kleinen Strömen springt. Dieser Effekt soll dokumentiert, und beide Werte notiert werden! Erklärung und Kommentar dann in der Auswertung!

III. Protokoll:

- **Theorieteil:**

Bitte schreiben Sie das in den Theorieteil, was für Sie neues Wissen darstellt!

Aufgabe 1 – Begründung, weshalb es reicht, die innere Energie u statt der Enthalpie h zu betrachten

Es gilt: $\Delta h = \Delta u + p\Delta V$. Bestimmen Sie die Volumenarbeit, die beim Verbrauch von 1mol Gas bei $p=1\text{bar}$ (const.) und $T=25^\circ\text{C}$ geleistet wird, und vergleichen Sie mit den Tabellenwerten für die molare Standardbildungsenthalpie einiger Oxide!

Aufgabe 2 – Angelaufenes Silber

Es ist ein Hausfrauentrick, angelaufenes Silber zu reinigen, indem man es zusammen mit Alu-Folie in heiße Kochsalzlösung gibt.

Mögliche Erklärung?

- **Versuchsaufbau und –durchführung**

Beschreiben Sie, wie die Versuche aufgebaut wurden, und was bei den Versuchen gemacht wurde. Schreiben Sie nicht das, was sie hätten tun sollen, sondern das, was tatsächlich gemessen und beobachtet wurde. Wurden im Versuch Messungen vergessen, oder hat etwas nicht funktioniert, so muss das auch im Protokoll stehen.

- **Versuchsauswertung**

Betrachten sie die aufgenommenen Stromdichte-Potenzial-Diagramme:

- a) Beschreiben Sie die Kurven! Geben Sie die beobachteten Werte (Ruhepotenzial, Passivierungsstromdichte) an.
- b) Sind die beteiligten Reaktionen eher durchtritts- oder diffusionsbestimmt?
- c) Für die durchtrittsbestimmten Reaktionen soll die Austauschstromdichte i_0 und der Durchtrittsfaktor a ermittelt werden.