

Rosenberg, Dominique; Rautenstrauch, Hanne; Pöhls, Christin; Böttger, Sebastian; Busker, Maike; Fittschen, Ursula; Jansen, Walter

Nochmal Zitronenbatterie. Eine Klärung

formal überarbeitete Version der Originalveröffentlichung in:

formally revised edition of the original source in:

Chemie konkret : CHEMKON 25 (2018) 8, S. 343-349



Bitte verwenden Sie in der Quellenangabe folgende URN oder DOI /

Please use the following URN or DOI for reference:

urn:nbn:de:0111-pedocs-247055

10.25656/01:24705

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:0111-pedocs-247055>

<https://doi.org/10.25656/01:24705>

Nutzungsbedingungen

Gewährt wird ein nicht exklusives, nicht übertragbares, persönliches und beschränktes Recht auf Nutzung dieses Dokuments. Dieses Dokument ist ausschließlich für den persönlichen, nicht-kommerziellen Gebrauch bestimmt. Die Nutzung stellt keine Übertragung des Eigentumsrechts an diesem Dokument dar und gilt vorbehaltlich der folgenden Einschränkungen: Auf sämtlichen Kopien dieses Dokuments müssen alle Urheberrechtshinweise und sonstigen Hinweise auf gesetzlichen Schutz beibehalten werden. Sie dürfen dieses Dokument nicht in irgendeiner Weise abändern, noch dürfen Sie dieses Dokument für öffentliche oder kommerzielle Zwecke vervielfältigen, öffentlich ausstellen, aufführen, vertreiben oder anderweitig nutzen.

Mit der Verwendung dieses Dokuments erkennen Sie die Nutzungsbedingungen an.

Terms of use

We grant a non-exclusive, non-transferable, individual and limited right to using this document.

This document is solely intended for your personal, non-commercial use. Use of this document does not include any transfer of property rights and it is conditional to the following limitations: All of the copies of this documents must retain all copyright information and other information regarding legal protection. You are not allowed to alter this document in any way, to copy it for public or commercial purposes, to exhibit the document in public, to perform, distribute or otherwise use the document in public.

By using this particular document, you accept the above-stated conditions of use.

Kontakt / Contact:

peDOCS
DIPF | Leibniz-Institut für Bildungsforschung und Bildungsinformation
Informationszentrum (IZ) Bildung
E-Mail: pedocs@dipf.de
Internet: www.pedocs.de

Mitglied der


Leibniz-Gemeinschaft

Nochmal Zitronenbatterie – eine Klärung

D. Rosenberg*, H. Rautenstrauch, C. Pöhls, S. Böttger, M. Busker, U. Fittschen und W. Jansen

Abstract:

Über die elektrochemischen Vorgänge in der sogenannten Zitronenbatterie mit Zink- bzw. Eisenelektroden und Kupferelektroden wird seit Jahrzehnten diskutiert. In diesem Artikel werden Versuche aufgezeigt, dass bei einer Eisen-Kupfer-Zelle nur die Reduktion des Luftsauerstoffs möglich ist, während bei einer Zink-Kupfer-Zelle unter bestimmten Bedingungen auch eine Reduktion von Wasserstoff-Ionen erfolgen kann. Auch dazu wird in diesem Artikel ein Versuchsaufbau der Zitronenbatterie in einer sauerstofffreien Atmosphäre vorgestellt. In weiteren Untersuchungen wird mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse ebenso die Korrosionsgeschwindigkeit der Sauerstoffkorrosion des Kupfers in der Zitronensäure ermittelt und diskutiert.

Abstract: The electrochemical processes taking place in the so called lemon battery using zinc-, iron and copper electrodes have been an issue of interest and discussion for decades. In this paper we demonstrate that only the reduction of oxygen is possible if one applies an iron-copper cell whereas the reduction of hydrogen is possible under specific conditions using a zinc-copper cell. For that purpose an experimental setup for the lemon battery in an oxygen-free atmosphere is presented. Furthermore, the speed of the oxygen corrosion of copper in the lemon battery is determined via Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF) and discussed.

Stichwörter: Zitronenbatterie · Sauerstoffkorrosion · Zink/Kupfer-Element · Eisen/Kupfer-Element

Keywords: lemon battery · oxygen corrosion · zinc-copper cell · iron-copper cell

1. Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit [1] haben wir gezeigt, dass bei der Zitronenbatterie eine wesentliche Reaktion am Kupferblech die Reduktion des eindiffundierenden Luftsauerstoffs ist. Maulbetsch et al. haben versucht zu belegen, dass die Zitronenbatterie unter Belastung ein Zink/Wasserstoff-Korrosionselement ist [2]. Das bedeutet, dass am Zinkblech, welches in der Zitrone steckt oder in einer Lösung mit Zitronensäure steht, Zink-Ionen nach $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ in Lösung gehen, die Elektronen über einen Verbraucher zum Kupferblech wandern, das ebenfalls in der Zitrone steckt bzw. in der Lösung steht. Dort werden Wasserstoff-Ionen aus der Zitronensäure nach $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ zu Wasserstoff reduziert. Diese Erklärung wird auch von den meisten anderen Autoren vertreten, von denen einige in [1] zitiert wurden.

In einem Leserbrief [3] zur Arbeit [2] sind wir bereits auf die Beweisführung in [2] eingegangen. In [3] haben wir diese hier vorliegenden Untersuchungen angekündigt,

die zum einen zeigen, dass die Reduktion des eindiffundierenden Luftsauerstoffs nach $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ eine wesentliche Reaktion am Kupferblech ist. Zum anderen können bei sehr negativem Potential des Kupferblechs auch Wasserstoff-Ionen zu Wasserstoff reduziert werden.

2. Untersuchungen und Ergebnisse

Bereits in [1,3] haben wir die folgenden Untersuchungsergebnisse (Abb. 1) vorgestellt: Bei einem Zink-Kupfer-Element in einer Lösung vom pH-Wert 3 ist bei Sauerstoffzufuhr zum Kupferblech bei hohen Potentialdifferenzen (600-800 mV) ein Stromfluss zu erzielen, während in sauerstofffreier Lösung ein Strom bei einer Potentialdifferenz von nur etwa 200 mV zu registrieren ist. Das zeigt bereits, dass bei niedrigen Potentialen des Kupferblechs offensichtlich auch eine Reduktion von Wasserstoff-Ionen erfolgt. Wir haben zunächst Versuch 1 aus [1] mit der klingenden Grußkarte als Verbraucher und einer großen Zitrone wiederholt.

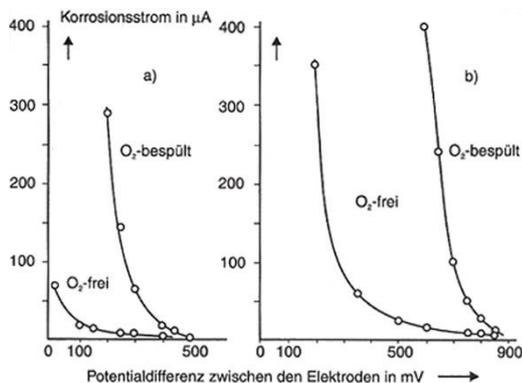


Abbildung 1: Strom- und Spannungskurven in sauerstofffreier und sauerstoffhaltiger Lösung bei pH 3 – links Eisen-Kupfer-Zelle und rechts Zink-Kupfer-Zelle [1]

2.1. Zitronenbatterie mit der klingenden Grußkarte als Verbraucher

Im Gegensatz zu dem in [1] beschriebenen Versuch wird jedoch das Potential der Kupferelektrode gegen die Silber/Silberchlorid-Elektrode und den Stromfluss mit einem Amperemeter gemessen. Das Kupferblech war durch eintägiges Stehenlassen in einer Ascorbinsäure-Lösung von Oxidationsprodukten befreit worden. Um eine Sauerstoffkorrosion und die Bildung von Kupfer(II)-Ionen zu verhindern, wurde das Kupferblech erst in die Zitrone gesteckt, nachdem bereits der Verbraucher in den Stromkreis geschaltet war. Die klingende Grußkarte ertönte relativ langsam und leise. Das Potential der Kupferelektrode betrug +0,10 V, der Stromfluss allerdings nur 90 μA . Bei diesem Potential ist eine Reduktion von Wasserstoff-Ionen nicht möglich, da das Nernstpotential bei pH = 3,5, dem pH-Wert des Zitronensafts, bei -0,20 V liegt. Damit ist bei dieser Versuchsdurchführung am Kupferblech nur die Reduktion des eindiffundierenden Luftsauerstoffs möglich. Nach Entfernen des Verbrauchers aus dem Stromkreis erhöhte sich das Potential der Kupferelektrode auf +0,16 V und die Ruheklemmenspannung betrug 0,92 V. Das Potential ist nach Hamann/Vielstich [4]

auf die Sauerstoffkorrosion des Kupfers zurückzuführen, wobei gleichzeitig die Bildung von Kupfer(II)-Ionen nach $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$ und die Reduktion des Luftsauerstoffs nach $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ erfolgt. Das Mischpotential dieser beiden Reaktionen liegt bei etwa +0,2 V. Übrigens ließ sich bei Hintereinanderschalten zweier Zitronenbatterien mit einer Ruheklemmenspannung von etwa 1,87 V eine deutliche Verbesserung im Betrieb der klingenden Grußkarte erzielen, obwohl der Stromfluss weiterhin nur etwa 90 μA betrug. Klingende Grußkarten werden bei Spannungen von 1,5 Volt betrieben.

Um die Untersuchungsergebnisse bei höherem Stromfluss zu bestätigen, wird im folgenden Experiment ein sehr empfindlicher Elektromotor (z.B. der Solarmotor von Lemo-solar.de; Art.-Nr.: SMM502) benutzt, der eine Anlaufspannung von etwas weniger als 0,2 V und eine Stromstärke von nur etwa 1,9 mA erfordert. Der Versuch wurde im Saft gepresster Zitronen durchgeführt. Wenn ein Abfall des Kupferpotentials unter -0,2 V eintreten sollte, kann der Lösung von außen Sauerstoff hinzugefügt werden.

Es wurde nun geprüft, ob bei hohen Kupferpotentialen ein empfindlicher Elektromotor betrieben werden kann.

2.2. Zitronenbatterie (Zink/Kupfer-Element) mit einem empfindlichen Elektromotor als Verbraucher

Der Versuch wurde, wie in Abb. 2 zu sehen, aufgebaut. Es wurde der Saft frisch gepresster Zitronen verwendet. Um den direkten Angriff der Zitronensäure auf das Zinkblech zu verhindern, wurde dieses in einem Terrakottatopf mit einer Natriumchlorid-Lösung $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ getaucht. Über ein Messwerterfassungssystem (z.B. Cassy) konnten das Potential der Kupferelektrode und der Strom kontinuierlich aufgenommen werden. Die Bleche hatten eine Größe von jeweils 3 cm x 6 cm.

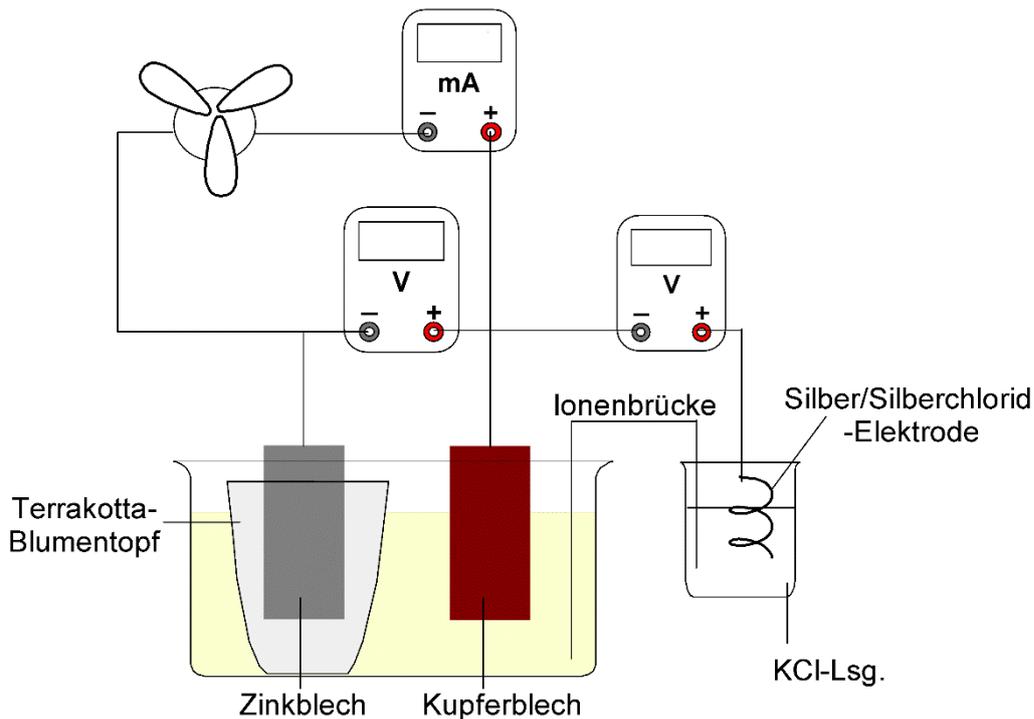


Abbildung 2: Versuchsskizze der Zitronenbatterie (Zink-Kupfer-Element)

Es wurde 2 Minuten lang das Ruhepotential gemessen, das in unserem Versuch $+0,12\text{ V}$ betrug. Beim Einschalten des Elektromotors als Verbraucher fiel das Potential der Kupferelektrode nach etwa 60 s auf knapp über $-0,20\text{ V}$ ab. Das Potential der Zinkelektrode lag konstant bei $-0,72\text{ V}$. Der Propeller des Elektromotors drehte sich bei einer Stromaufnahme von $1,9\text{ mA}$ zügig. Nun wurde 15 s lang Sauerstoff im langsamen Strom in die Lösung nahe der Kupferelektrode eingeleitet. Wie Abb. 3 zeigt, stieg das Potential der Kupferelektrode auf $-0,12\text{ V}$ an; erst nach etwa 2 Minuten war ein Potential von $-0,18\text{ V}$ erreicht. Nachdem wieder 15 s lang Sauerstoff eingeleitet worden war, dauerte es etwa 5 Minuten bis das Potential von $-0,18\text{ V}$ wieder erreicht wurde. Das zeigte sich auch nach den nächsten Einleitungsphasen des Sauerstoffs. Bei dieser Art von Versuchsdurchführung blieb das Potential der Kupferelektrode immer positiver als $-0,20\text{ V}$. Das heißt, dass bei dauerndem, zügigem Betrieb des Motors als Verbraucher nur der Sauerstoff an der Kupferelektrode umgesetzt werden konnte.

Das Ergebnis des Versuchs lässt auch darauf schließen, dass die Diffusion des Luftsauerstoffs an die Kupferelektrode relativ langsam ist, weil trotz der geringen Belastung das Potential der Kupferelektrode relativ schnell fällt. Aus Abb. 1 rechts ist zu entnehmen, dass auf Grund von Überspannungseffekten erst bei einem Kupferpotential von unter $-0,4\text{ V}$ eine Entladung von Wasserstoff-Ionen erfolgen wird. Dabei wird angenommen, dass das Potential des Zinks bei etwa $-0,70\text{ V}$ verbleibt und nur das Kupferpotential die Spannung von etwa $0,20\text{ V}$ bestimmt. Der Motor hätte also noch länger betrieben werden können, wobei jedoch keine Wasserstoff-Ionen reduziert worden wären.

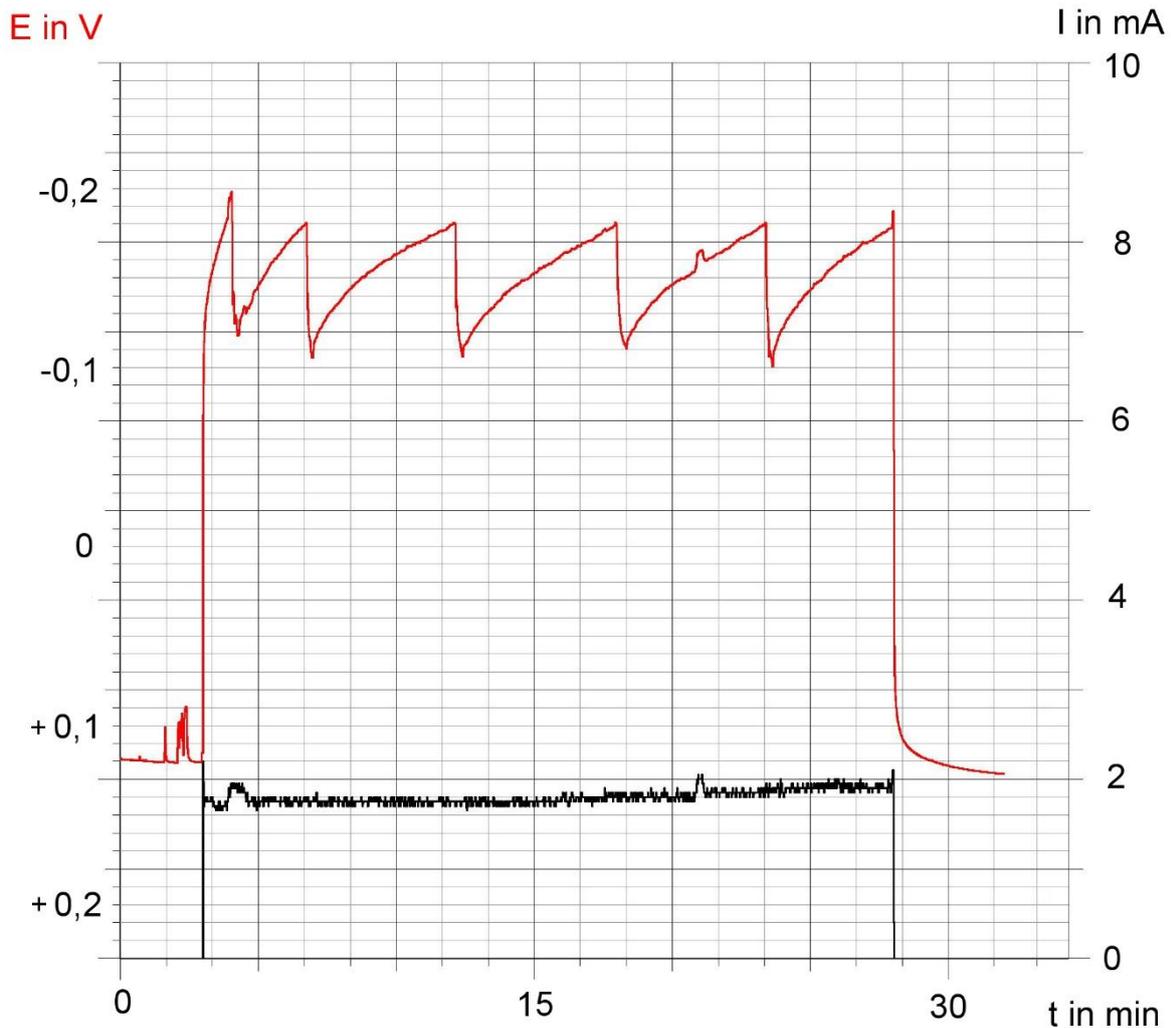


Abbildung 3: Zeitlicher Verlauf von Stromstärke und Potential der Kupferelektrode des Zink-Kupfer-Elements in Zitronensaft mit einem leistungsschwachen Motor. Die Aufnahme erfolgte mit einem Messwerterfassungssystem.

Häufiger wird auch nach Abb. 1 der Betrieb einer Zitronenbatterie mit Eisenblech und Kupferblech beschrieben. Nach Abb. 1 links kann eine solche Batterie nur als Eisen/Sauerstoff-Element funktionieren, da bei sauerstofffreien Betrieb bereits bei geringster Belastung die Spannung völlig zusammenbricht. Das bestätigt auch der folgende Versuch.

2.3. Zitronenbatterie (Eisen-Kupfer-Element) mit einem empfindlichen Elektromotor als Verbraucher

Der Versuch wird ähnlich wie in Abb. 2 aufgebaut. Auch das Eisenblech hatte eine Größe von 3 cm x 6 cm. Spannung, Stromstärke und die Potentiale der Elektroden wurden von Messgeräten gemessen und jede Minute notiert. Anstelle von Zitronensaft wurde eine Lösung von 10 g Zitronensäure in 200 ml Wasser mit einem pH-Wert von 3,5 verwendet. Die Ruheklemmenspannung der Zelle betrug 0,46 V, das Ruhepotential der Eisenelektrode -0,266 V und das Ruhepotential der Kupferelektrode +0,194 V. Nach Einschalten des Motors und des Amperemeters in den Stromkreis

drehte sich der Propeller langsam. Die Spannung unter Belastung sank innerhalb von 3 Minuten von 0,25 V auf 0,13 V. Dabei fiel das Potential des Kupfers auf -0,050 V ab, während das Eisenpotential bei Belastung konstant bei -0,166 V lag. Nach dieser Zeit blieb der Propeller des Motors stehen. An die Kupferelektrode wurde nun über einen Strohhalm 15 s Luft geblasen. Der Propeller des Motors dreht sich wieder, die Spannung stieg auf 0,22 V an, das Potential der Kupferelektrode auf +0,24 V, während das Potential der Eisenelektrode bei -0,166 V verblieb. Nach 4 Minuten blieb der Propeller des Motors wieder stehen und es wurde erneut Luft eingeblasen, was zu ganz ähnlichen Ergebnissen wie beim ersten Mal führte. Danach wurde die Kupferelektrode in der Lösung bewegt, was wieder zur Drehung des Propellers führte. Das wurde mehrmals nach Stehenbleiben des Propellers wiederholt und nach 15 Minuten der Versuch beendet. Abb. 4 zeigt in einem Diagramm die Versuchsergebnisse.

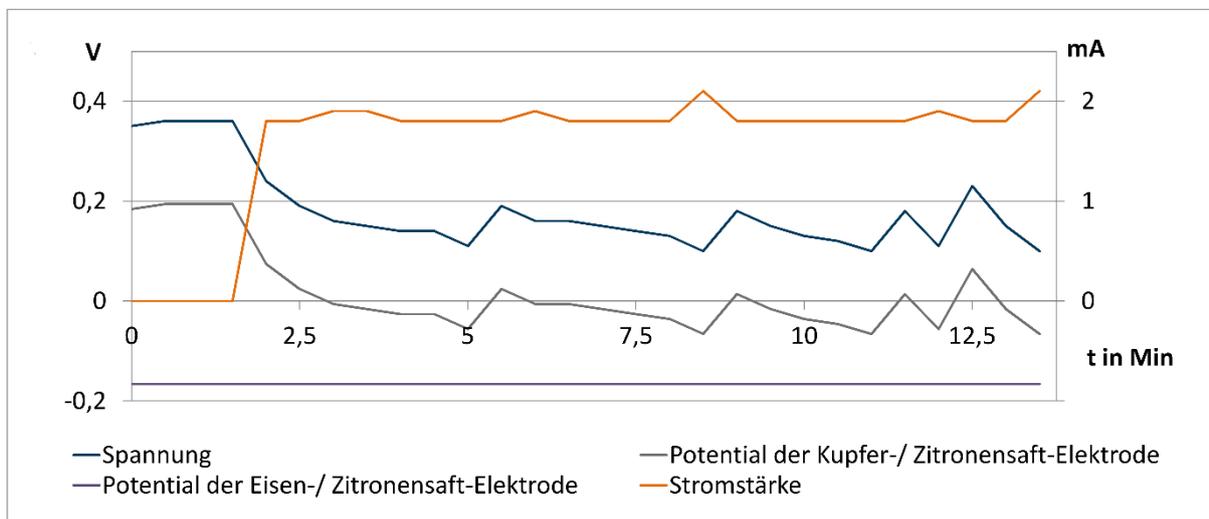


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potentialen der Zitronenbatterie mit Kupfer- und Eisenelektroden mit einem empfindlichen Motor

Ein Eisen/Kupfer-Element in einer Lösung von Zitronensäure kann ebenfalls mit sichtbarem Erfolg betrieben werden. Dabei ist die Reaktion am Kupferblech die Reduktion des eindiffundierten Luftsauerstoffs, da das Potential des Kupfers immer positiver als -0,20 V ist. Bei diesen Potentialen kommt aus energetischen Gründen eine Reduktion der Wasserstoff-Ionen nicht in Frage.

Im nächsten Versuch soll gezeigt werden, dass eine Zitronenbatterie mit Zink- und Kupfer-Blech auch in sauerstofffreier Atmosphäre betrieben werden kann.

2.4. Zitronenbatterie in einer sauerstofffreien Atmosphäre

Für diesen Versuch wird ein großer Exsikkator mit folgenden Ausmaßen benötigt: Höhe 28 cm und Innendurchmesser 34 cm mit passendem Deckel.

Vor und während des Versuchsaufbaus wurde der Innenraum des Exsikkator 20 Minuten mit Stickstoff durchströmt, um jeglichen Luftsauerstoff zu entfernen. In den

Raum für das Trocknungsmittel wurde eine Schale mit frisch gepresstem Zitronensaft vom pH = 3,5 gestellt. In dieser Schale befand sich das Kupferblech sowie ein kleiner Blumentopf, in dem sich eine Natriumchlorid-Lösung $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und das Zinkblech befanden. Die von den Elektroden kommenden Kabel wurden auf die perforierte Porzellanplatte geführt und dort wie in Abb. 5 mit einem Spannungsmesser, einem Amperemeter und dem empfindlichen Elektromotor verbunden. Alle Operationen geschahen unter ständigem, starkem Stickstoffstrom. Anschließend wurde der mit Schliiffett versehene Deckel aufgelegt, so dass die Apparatur gegenüber Sauerstoff absolut abgedichtet war. Die Messgeräte konnten durch das Glas des Exsikkators gut beobachtet werden (Abb. 5).

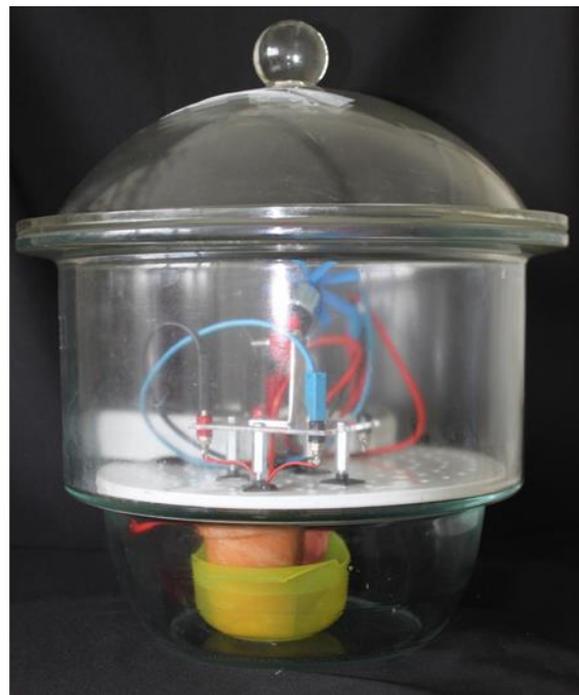
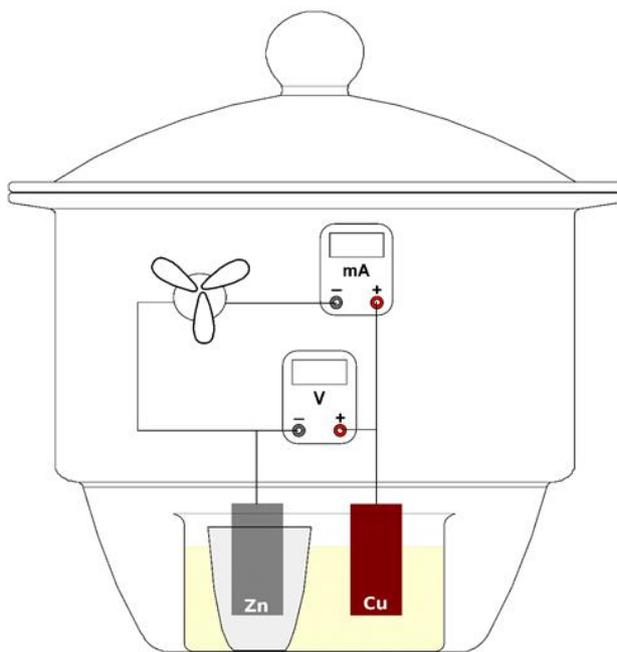


Abbildung 5: Versuchsskizze (links) und bildlicher Aufbau (rechts) des Exsikkatoraufbaus

Der Propeller des Motors drehte sich sehr langsam bei einer Spannung von 0,22 V und einer Stromaufnahme von 2,0 mA. Diese Anordnung wurde 3 Tage lang in Betrieb gehalten, wobei bei allen Beobachtungen der Propeller des Motors sich langsam drehte. Die Spannung sank auf 0,21 V und die Stromaufnahme des Motors auf 1,7 mA ab.

In einem weiteren Versuch wurde anstelle des Zitronensafts eine Lösung von Zitronensäure vom pH = 3,5 eingesetzt. Auch hier drehte sich der Propeller des Motors sehr langsam bei einer Spannung von 0,21 V und einer Stromaufnahme von 1,7 mA. Auch diese Anordnung wurde 3 Tage lang in Betrieb gehalten. In diesem Zeitraum stand der Propeller bei einer Beobachtung still, bei der nächsten Beobachtung war er jedoch wieder in langsamer Bewegung.

In dieser Anordnung ist die Zitronenbatterie in der Tat ein Zink/Wasserstoff-Korrosionselement. Am Minuspol geht Zink nach $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ in Lösung und am Kupferblech werden Wasserstoffionen nach $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ entladen. Nimmt man

an, dass, wie bei den vorangegangenen Versuchen, das Potential der Zinkelektrode - 0,72 V beträgt, so ergibt sich für das Potential der Kupferelektrode ein Wert von - 0,52 V. Das bedeutet, dass bei diesem Potential in einem Zink/Kupfer-Element in Zitronensäure Wasserstoff-Ionen zu Wasserstoff entladen werden.

Da die Wasserstoffionen sich aus den Zitronensäure-Molekülen auf Grund des Protolyse-Gleichgewichts dauernd nachbilden und auf Grund des Grotthus-Effekts der Transport der Wasserstoffionen an die Elektrodenoberfläche nur geringfügig diffusionsbedingt verläuft, ist bei geringer Spannung und kleiner Stromstärke der Dauerbetrieb des sehr empfindlichen Motors möglich.

2.5. Kupfer/Zink-Element in Zitronensäure-Lösung mit Schüttel- und Schwenk-Effekten

Die langsame Diffusion des Sauerstoffs in der Lösung zum Kupferblech lässt sich durch Bewegen des Blechs bzw. Herausnahme und Wiedereinstellen des Blechs umgehen. Dies soll mit dem folgenden Versuch verdeutlicht werden.

Eine Zitronensäure-Lösung wird durch Lösen von 10 g Zitronensäure in 200 mL Wasser hergestellt. Die Lösung hat somit wieder den pH-Wert von 3,5. In die Lösung werden ein Zinkblech und ein Kupferblech in den Maßen der vorherigen Versuche gestellt. Um diesen Versuch einfach zu gestalten wird auf einen Tontopf mit Natriumchloridlösung verzichtet und eine geringe Wasserstoffentwicklung am Zinkblech im Kauf genommen. Nach 2 Minuten betrug die Ruheklemmenspannung 0,933 V und das Ruhepotential der Kupfer-Elektrode +0,199 V. Nun wurde ein leistungsschwacher Elektromotor mit der Stromaufnahme von 1,8 mA in den Stromkreis geschaltet. Der Propeller des Motors drehte sich langsam. Die Spannung fiel schnell ab und betrug 3 Minuten nach der Belastung noch 0,27 V, das Potential des Kupfers -0,46 V. Der Propeller des Motors bewegte sich nicht mehr. Das Kupferblech wurde aus der Lösung genommen, für 30 s an der Luft geschwenkt und wieder in die Lösung getaucht. Der Propeller des Motors bewegte sich sofort wieder, die Spannung stieg auf 0,60 V und das Potential des Kupferblechs auf -0,155 V. Nach weiteren 2,5 min blieb der Propeller wieder stehen. Ein Bewegen in der Lösung brachte ihn sofort wieder in Gang, wobei die Spannung wieder auf 0,66 V und das Potential des Kupferblechs auf -0,146 V anstieg. Diese Prozedur wurde jeweils nach Stillstand des Propellers mit dem gleichen Erfolg noch zweimal wiederholt. Spannung der Zelle und Potential des Kupferblechs sind aus Abb. 6 ersichtlich. Der Versuch zeigt, dass die langsame Diffusion des Sauerstoffs zu einem fest stehenden Blech durch die Bewegung des Blechs in der Lösung überwunden werden kann, ohne dass bei Potentialen des Kupferblechs oberhalb von -0,5 V Wasserstoff-Ionen entladen werden, was aufgrund der Überspannung verständlich ist.

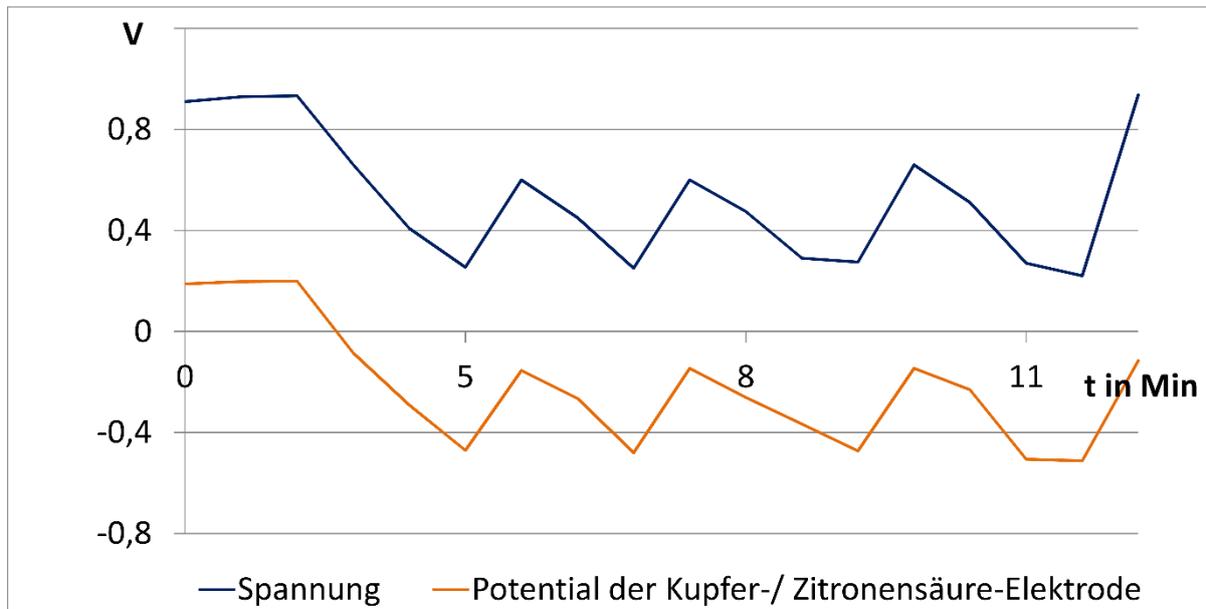


Abbildung 6: Zeitlicher Verlauf von Spannung und Potential der Kupferelektrode der Zitronenbatterie in Zitronensäurelösung bei Schwingen des Kupferbleches in der Lösung

3. Zink/Kupfer-Elemente in neutraler und stark alkalischer Lösung

Um umfassendere Aussagen über Zink/Kupfer-Elemente machen zu können, ist es nötig, diese in Lösungen verschiedenen pH-Werte zu untersuchen. Im Folgenden werden Untersuchungen in neutraler Kochsalzlösung bei $\text{pH} = 7$ und in Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, also $\text{pH} = 14$ beschrieben.

3.1. Zink/Kupfer-Element in neutraler Kochsalzlösung

Der Versuch wird so, wie in den vorangegangenen Versuchen, aufgebaut, allerdings kann auf einen Tontopf zum Schutze des Zinkbleches verzichtet werden. Anstelle der Zitronensäure wird eine Kochsalzlösung $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eingesetzt. Das Kupferpotential und die Stromstärke werden mit einem Messwerterfassungssystem (z.B. Cassy) aufgenommen, die übrigen Werte werden nach jeweils 1 Minute notiert. Es kommt der empfindliche Motor von LemoSolar zum Einsatz.

Die Ruheklemmenspannung betrug nach 3 Minuten 0,849 V, das Kupferpotential lag bei +0,05 V. Nach dem Einschalten des Motors in den Stromkreis bei zunächst 1,6 mA Stromaufnahme fielen die Spannung auf 0,74 V und das Kupferpotential auf -0,023 V ab. Im Laufe von etwa 15 Minuten sanken beide Größen weiter ab, die Spannung auf etwa 0,61 V und das Kupferpotential auf -0,143 V. Der Propeller des Motors blieb stehen. Offensichtlich erreichte nicht mehr genügend eindiffundierender Sauerstoff die Kupferelektrode. Eine Reduktion von Wasserstoff-Ionen bzw. Wassermolekülen wäre bei einem pH-Wert von 7 nach der Nernst-Gleichung erst ab Potentialen des Kupfers kleiner als -0,41 V ohne Überspannungseffekte zu erwarten. Da aber die Reduktion des Sauerstoffs bereits OH^- -Ionen direkt an der Kupferelektrode gebildet hat, ist damit der pH-Wert um mehrere Zehnerpotenzen erhöht und das Potential für eine

Wasserstoffionen-Entladung ohne Überspannungseffekte bei etwa -0,6 V zu erwarten. Abb. 7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Messwerte.

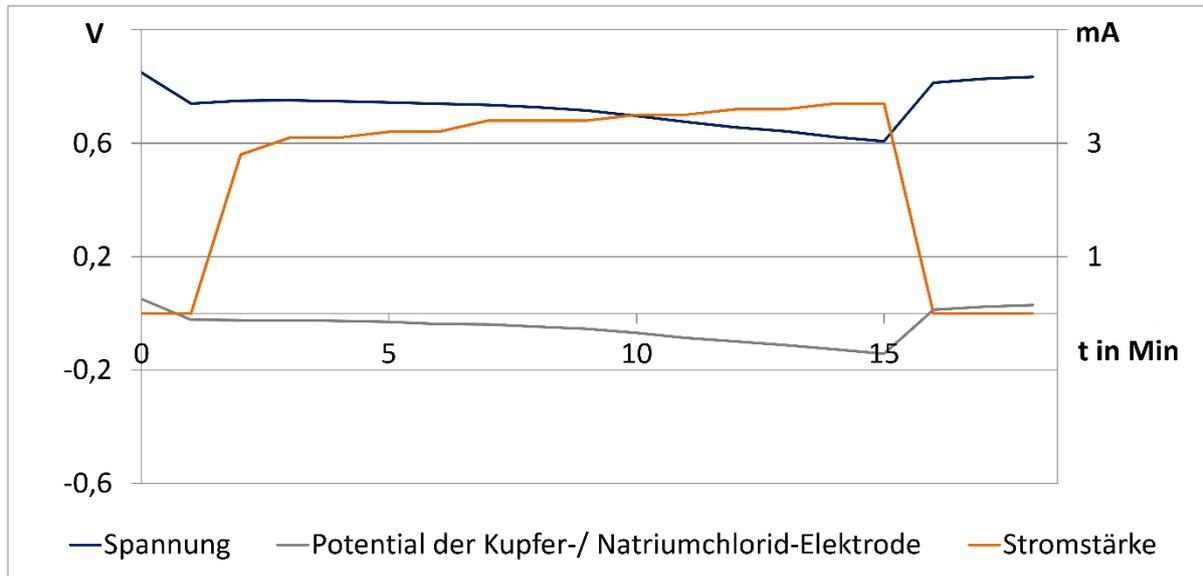


Abbildung 7: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potential des Kupfer-Zink-Elements in neutraler Lösung mit einem leistungsschwachen Motor

In der Kochsalzlösung von $\text{pH} = 7$ ist ein Zink/Kupfer-Element daher ein Sauerstoffkorrosions-Element. Setzt man einen leistungstärkeren Motor ein, so fällt innerhalb von 5 Minuten die Spannung auf 0,231 V und das Kupferpotential auf -0,54 V. Der Propeller des Motors, der zunächst 14 mA Strom aufgenommen hatte, blieb bei einer Stromaufnahme von nur noch 3 mA stehen. Eine 15 Sekunden dauernde Gaszufuhr von Sauerstoff ließ den Motor wieder anlaufen, die Spannung stieg auf 0,76 V und das Kupferpotential auf -0,041 V. Diese Größen fielen in den folgenden 5 Minuten deutlich langsamer als in den ersten 5 Betriebsminuten ab. Der zeitliche Verlauf der Messdaten ist in Abb. 8 dargestellt.

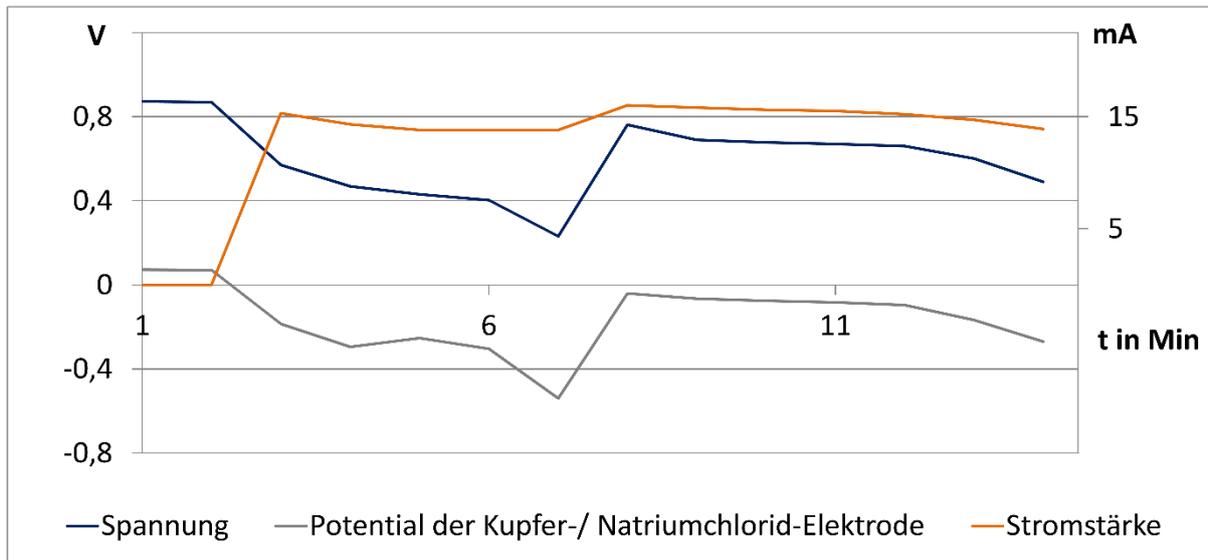


Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Potential des Kupfer-Zink-Elements in neutraler Lösung mit einem leistungsstarken Motor. Man beachte die Zufuhr des Sauerstoffs beim Kurvenanstieg in der Mitte.

In einem weiteren Versuch wurde, nachdem der Motor stehen geblieben war, das Kupferblech aus der Lösung herausgeholt, für 5 Sekunden in die Luft gehalten und dann wieder in die Lösung eingestellt. Der Propeller des Motors lief sofort wieder an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich in dem dünnen Flüssigkeitsfilm direkt auf der Kupferelektrode schnell Sauerstoff löst, um nach dem Eintauchen wieder für den elektrochemischen Umsatz zur Verfügung zu stehen.

Bei einer Kochsalzlösung von $\text{pH} = 7$ werden also zu keiner Zeit Wasserstoff-Ionen oder Wassermoleküle reduziert, sondern nur der in der Lösung befindliche Sauerstoff. Dabei wird der Betrieb eines Verbrauchers durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs zur Elektrode begrenzt.

3.2. Zink-Kupfer/Element in Natronlauge

Der Versuch wird wie Versuch 5 durchgeführt. Anstelle der Kochsalzlösung setzt man hier Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ein. Die Ruheklemmenspannung betrug nach 2 Minuten 1,12 V, das Ruhepotential der Kupferelektrode -0,092 V und das der Zinkelektrode -1,21 V. Letzteres ist auf die Bildung von Zinkat-Ionen nach $\text{Zn} + 4 \text{ OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ zurückzuführen. Dieses Potential ist deutlich negativer, als das der Bildung von Zn^{2+} -Ionen in neutraler und saurer Lösung. Bei Belastung dieser Zelle mit einem Elektromotor mit der Stromaufnahme von 2,0 mA sinkt die Spannung auf 0,85 V ab, das Potential der Kupferelektrode fällt auf schließlich -0,36 V. Bei diesen Werten kann der Motor etwa 3,5 Minuten betrieben werden (Abb. 9). Beim Entfernen des Motors stellen sich die Anfangswerte für die Ruheklemmenspannung und die Ruhepotentiale sehr schnell wieder ein. Ohne Berücksichtigung von Überspannungseffekten kann eine Bildung von Wasserstoff erst bei Potentialen $< -0,82 \text{ V}$ erfolgen. Das heißt, dass ein Zink/Kupfer-Element in Natronlauge immer ein Zink/Sauerstoff-Element ist.

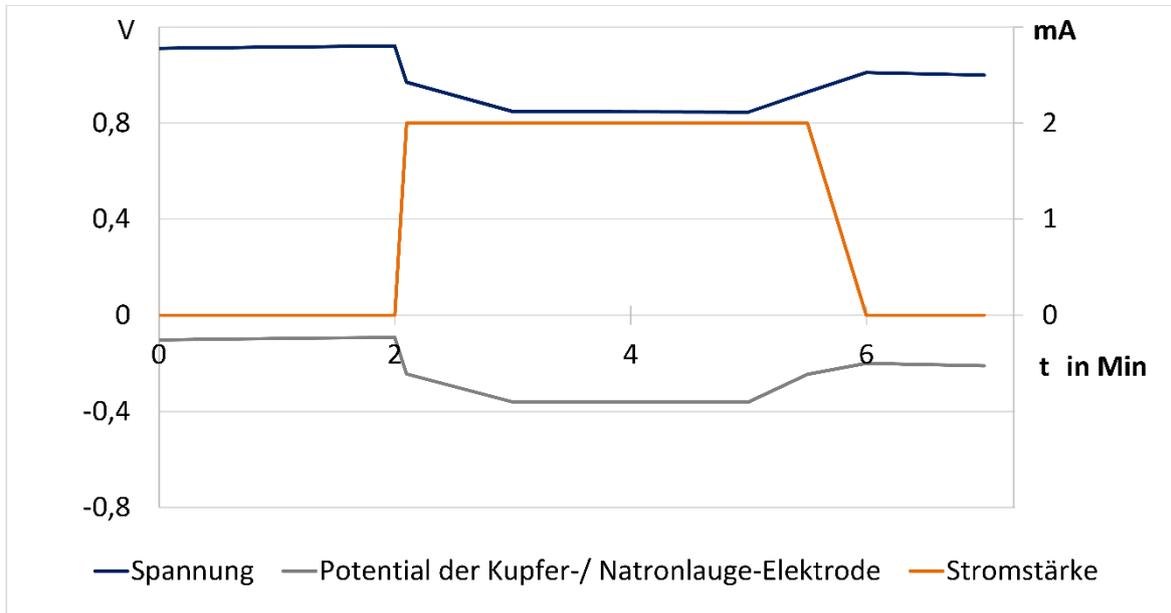


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf von Potential und Stromstärke des Kupfer-Zink-Elements in alkalischer Lösung mit einem leistungsschwachen Motor

Die Versuchsergebnisse zeigen damit, dass ein Zink/Kupfer-Element in neutraler und stark alkalischer Lösung nur als Sauerstoffkorrosions-Element funktionieren kann.

4. Untersuchungen zur Korrosionsgeschwindigkeit der Sauerstoffkorrosion des Kupfers in Zitronensäure

Wie bereits erwähnt, wird das Ruhepotential des Kupfers in einer Lösung von Zitronensäure durch die Reduktion von gelöstem Luftsauerstoff nach $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ und der Oxidation des Kupfers nach $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$ bestimmt, wobei sich ein Mischpotential von etwa +0,2 V bildet. Im Ruhezustand eines Zink/Kupfer-Elements in einer Lösung von Zitronensäure werden beide Reaktionen ablaufen und damit befindet sich eine gewisse, mit der Zeit wachsende Menge von Kupfer(II)-Ionen in der Lösung nahe der Elektrode. Diese Kupferionen werden dann beim Betrieb der Zelle auch zu Kupfer entladen. Inwieweit Kupferionen bzw. andere Korrosionsprodukte des Kupfers für die Reaktionen in der Zitronenbatterie eine Rolle spielen können, hängt wesentlich von der Korrosionsgeschwindigkeit ab. Entsprechende Untersuchungen mittels der TRFA (Totalreflektions-Röntgenfluoreszenzanalyse) sollen nun beschrieben werden. Wir haben bereits in einem vorangegangenen Artikel [5] über die Methode und über die Korrosionsprodukte des Kupfers in Meerwasser berichtet. In [5] haben wir die Sauerstoffkorrosion von 25 mg Kupferwolle in Salzsäure, Essigsäure und Zitronensäure über einen Zeitraum von 10 Tagen verfolgt. Dabei kamen etwa 10 prozentige Lösungen zur Anwendung.

Abb. 10 zeigt, dass Salzsäure am schnellsten einwirkt, was auf die die Korrosion stark beschleunigenden Chlorid-Ionen zurückzuführen ist. Bereits nach 2 Tagen ist das Kupfer völlig aufgelöst. Es folgt die Essigsäure und am langsamsten erfolgt die Korrosion des Kupfers in Zitronensäure.

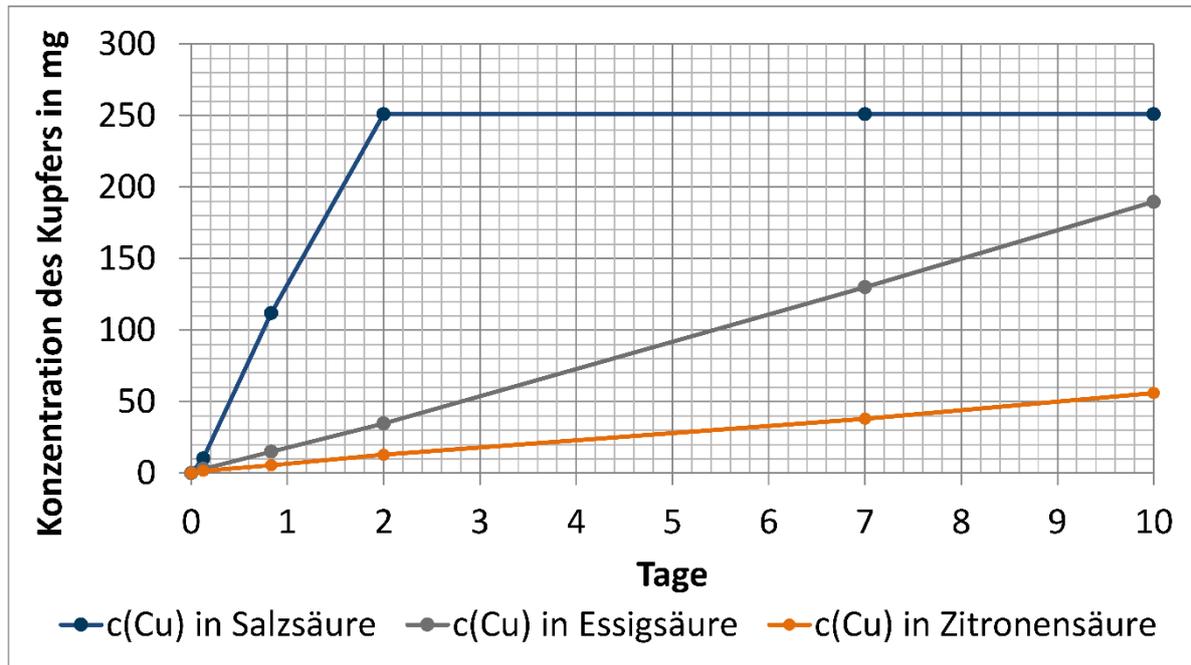


Abbildung 10: Die ermittelten Messwerte des Kupfergehaltes in den verschiedenen Säuren

Da beim Betrieb der Zitronenbatterie Zeiten ohne Belastung, d. h. ohne Einschalten eines Verbrauchers, nur gering sein werden, wird mit der Methode der TRFA (Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse) die Kupferkonzentrationen in Zitronensaft bzw. Zitronensäure-Lösung nach 5, 10 bzw. 15 Minuten bestimmt.

In einem ersten Versuch wird ein völlig sauberes und in Ascorbinsäure-Lösung gereinigtes Kupferblech in einem käuflichen Zitronensaft (100% Direktsaft, aus frischen Zitronen gepresst, z. B. Hitchcock, Zitrone pur) ebenfalls vom pH-Wert 3,5 verwendet. Das Zinkblech stand in einem Tontopf, ebenfalls mit dem Zitronensaft gefüllt, um eine zu große Belastung der Lösung mit Zink-Ionen zu vermeiden. Das Kupferblech wurde erst in die mit etwa 150 mL Zitronensaft gefüllte Kristallisierschale eingetaucht, nachdem die elektrische Verbindung über einen empfindlichen Elektromotor und ein Amperemeter hergestellt war. Gleichzeitig konnte auch die Spannung der Zelle gemessen werden. Die Lösung in der Kristallisierschale wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Der verwendete Zitronensaft wies schon vorher eine Kupferkonzentration von 209 Mikrogramm/L auf. Daneben waren auch Zink und Eisen in ähnlichen Konzentrationen nachweisbar. Das zeigt, dass die Zitronen mit Metallpressen gepresst wurden. Nach Eintauchen des Kupferblechs mit einer Fläche (einseitig) von 3,2 cm x 3,2 cm fiel die Klemmenspannung schnell auf ca. 100 mV, dabei floss ein Strom von 2,3 mA. Der Propeller des Motors bewegte sich zunächst nicht. Nach etwa 3 Minuten drehte sich der Propeller sehr langsam, die Spannung stieg auf 230 mV an und die Stromstärke betrug jetzt 1,9 mA. Nach 1, 5, 10 und 15 Minuten wurden jeweils 90 µL mit einer Eppendorf-Pipette entnommen, mit 10 µL des

Galliumstandards (10 mg Ga/L) versetzt. Nach Rütteln in einem Röhrchen mit Kappe wurden von den 100 μL 10 μL entnommen und auf einem Quarz-Probenräger unter einer Lampe eingedampft. Anschließend wurde die Probe im S2 PICOFOX (Bruker) detektiert. Auf Grund des zugesetzten Galliumstandards konnten nun die Kupferkonzentrationen bestimmt werden (Tab. 1). Sie zeigen, dass bei Belastung keine Erhöhung der Kupferkonzentration stattfindet. Der eindiffundierende Sauerstoff wird von den vom Zink kommenden Elektronen reduziert.

In einem weiteren Versuch wurde das Kupferblech in gleicher Weise ohne Verbindung mit dem Zinkblech, das heißt, ohne Belastung, in frischen Zitronensaft gestellt. Die Werte sind aus Tab. 1 zu entnehmen. Wird das Kupferblech in eine 5%ige Zitronensäure-Lösung ohne Verbindung mit einem Verbraucher eingestellt, so erhält man ähnliche Ergebnisse wie im Vorversuch mit dem frischen Zitronensaft ohne Belastung (Tab. 1).

Tabelle 1: Konzentration der Cu-Ionen in Zitronensaft (unter und ohne Belastung) und Zitronensäure (ohne Belastung)

Zeit in Minuten	Konzentration von Cu in den Lösung in (μg)/L		
	Zitronensaft unter Belastung	Zitronensaft ohne Belastung	Zitronensäure ohne Belastung
0	209	164	0
1	227	379	28,6
5	227	416	143
10	227	460	300
15	227	505	494

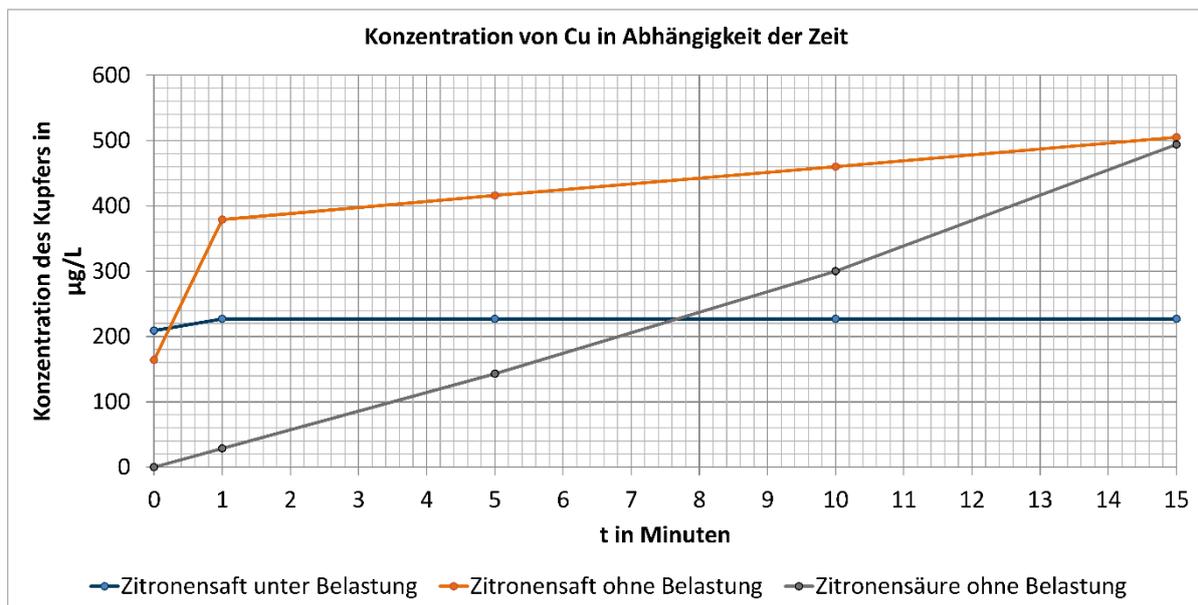


Abbildung 10: Die ermittelten Messwerte des Kupfergehaltes im Zitronensaft mit und ohne Belastung und Zitronensäure ohne Belastung.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass beim Einstellen von Zink- und Kupferblechen in Zitronensaft ohne Einschalten eines Verbrauchers eine Sauerstoffkorrosion des

Kupfers unter Bildung von Kupfer(II)-Ionen stattfindet. Diese können, wenn die Zitronenbatterie dann in Betrieb genommen wird, auch entladen werden.

5. Fazit

Unsere Untersuchungen zeigen, dass die so genannte Zitronenbatterie mit Verbrauchern, die eine sehr geringe Stromaufnahme haben, aber dafür höhere Spannungen erfordern, wie klingende Grußkarten oder die häufiger empfohlenen elektrischen Uhren, nur als Zink/Sauerstoff-Element funktionieren kann, weil das Kupferpotential bei etwa +0,1 V liegt, bei dem Wasserstoffionen nicht reduziert werden können. Unter Sauerstoffausschluss ist bei niedrigen Spannungen von etwa 0,2 V und Potentialen des Kupfers von etwa -0,5 V auch eine Reduktion von Wasserstoff-Ionen möglich, was den Betrieb eines sehr empfindlichen Elektromotors mit einer Stromaufnahme von ca. 2 mA erlaubt. Neben dem Luftsauerstoff können bei nicht gereinigten Kupferblechen auch anhaftende Kupferverbindungen reduziert werden. Die Zitronenbatterie mit Eisen- und Kupferblech ist immer ein Eisen/Sauerstoff-Element.

[1] Peper-Bienzeisler, R., Bröll, L., Pöhls, C., Jansen, W. (2013). Untersuchung der Zitronenbatterie. CHEMKON **20**/3, 111-118.

[2] Hagen-Schittkowski, C., Vorweg, A., Habekost, A., Maulbetsch, C. (2015). Zur Elektrochemie der Zitronenbatterie. CHEMKON **22**/2, 69-74.

[3] Jansen, W., Pöhls, C., Rosenberg, D., Rautenstrauch, H. (2015). Leserbrief. CHEMKON **22**/3, 152-153.

[4] Hamann, C. H., Vielstich, W. (2005). Elektrochemie. 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim

[5] Busker, M., Rosenberg, D., Böttger, S., Pöhls, C., Fittschen, U., Jansen, W. (2016). Metalle und Säuren – eine historisch-problemorientierte Unterrichtseinheit. PdN-ChiS **65**/5, 8-13.