



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

# **Nachhaltigkeit auf Eisen-Basis – Redox-Flow-Akkumulator und elektrochromes Glas**

**MERCK**








*Juniorlabor*  
Merck // TU Darmstadt



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT



<b>Redox-Flow-Modellversuch</b>		
Stoff: Natriumthiocyanat Symbol: NaSCN	H: 302+312+332, 318, H412, EUH032 P: 216, 280, 301+312+330, 305+351+338+310	
Stoff: Eisen(III)-chlorid Symbol: FeCl <sub>3</sub>	H: 302, 315, 3018 P: 208, 301+312+330, 302+352, 305+351+338+310	
Stoff: Eisen(II)-sulfat-heptahydrat Symbol: FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	H: 302, 315, 319 P: 280, 305+351+338, 332+313	
Stoff: Zink(II)-sulfat-heptahydrat Symbol: ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	H: 302, 315, 410 P: 270, 273, 280, 305+351+338, 310	
Stoff: Zink Symbol: Zn		
<b>Sicherheitshinweise:</b>		
Tragen eines Laborkittels, einer Schutzbrille und Handschuhen		
<b>Entsorgung:</b>		
NaSCN	Schwermetalllösungsabfall (da H <sub>2</sub> O als Lösungsmittel verwendet wird)	
FeCl <sub>3</sub>	Schwermetalllösungsabfall (da H <sub>2</sub> O als Lösungsmittel verwendet wird)	
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Schwermetalllösungsabfall (da H <sub>2</sub> O als Lösungsmittel verwendet wird)	
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Schwermetalllösungsabfall (da H <sub>2</sub> O als Lösungsmittel verwendet wird)	
Zinkblech	kann nach Reinigung mit Schmirgelpapier wiederverwendet werden.	
<b>Literaturquellen:</b>		
<a href="https://gestis.dguv.de/">https://gestis.dguv.de/</a>		
<a href="https://www.carlroth.com/">https://www.carlroth.com/</a>		

---

## 1. Einführung

---

### 1.1 Hintergrund




Im Rahmen der Energiewende werden fossile Brennstoffe durch erneuerbare Energien wie Wasserkraft, Solar- und Windenergie ersetzt. Dadurch steigt der Anteil des Stroms aus diesen schwankenden Energiequellen, die nicht jederzeit verfügbar sind. Für eine stabile Energieversorgung ist es jedoch entscheidend, stets eine relativ konstante Leistung bereitstellen zu können. Zuverlässige Energiespeichersysteme sind daher wichtig, um überschüssige Energie bei hoher Stromerzeugung und gleichzeitig geringem Verbrauch zu speichern. Eine viel diskutierte Möglichkeit in der Wissenschaft sind Redox-Flow-Batterien. Bei diesen stationären Speichersystemen stehen weniger hohe Energie- und Ladungsdichten oder kompakte Bauweisen im Vordergrund, sondern vielmehr hohe Zuverlässigkeit, Langlebigkeit, Zyklusstabilität (also die Funktionstüchtigkeit der Batterie auch nach vielen Lade- und Entladezyklen) sowie niedrige Investitions- und Betriebskosten. Aufgrund ihrer unabhängigen Skalierbarkeit von Energie und Leistung, ihrem modularen Aufbau, bei dem Komponenten leicht ausgetauscht werden können, und ihren kostengünstigen Speichermedien eignen sich Redox-Flow-Batterien besonders gut für großflächige Energiespeicherung. Sie könnten entscheidend zum Erfolg der Energiewende beitragen.

## 2. Vorversuch

### Geräte

Petrischalen, destilliertes Wasser, Spatel, Glasstab

### Chemikalien

Chemikalie	Summenformel	Molare Masse	Gefahrenhinweis
Natriumthiocyanat	NaSCN	81 g/mol	
Eisen(III)-chlorid	FeCl <sub>3</sub>	162 g/mol	
Eisen(II)-sulfat	FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	278 g/mol	

### Durchführung

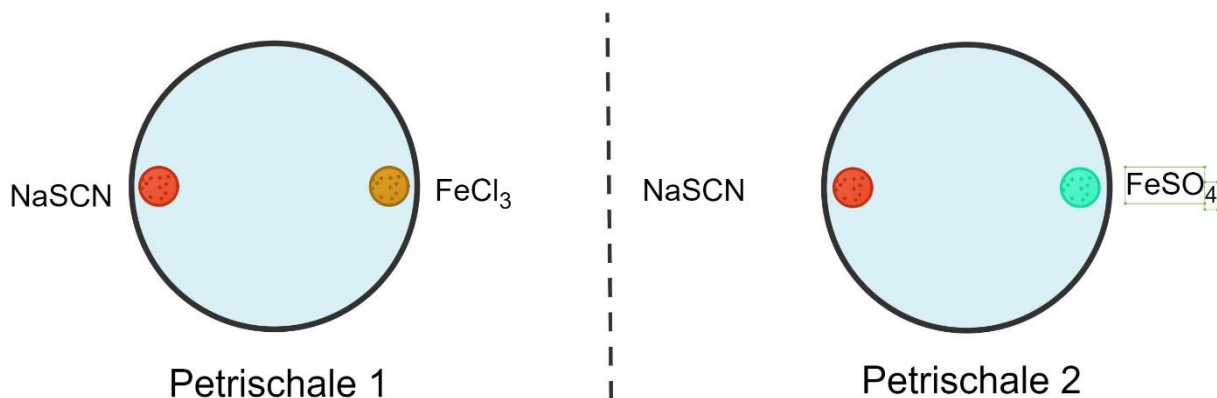


Abbildung 1: Vorversuch

- Zwei Petrischalen werden jeweils mit destilliertem Wasser befüllt.
- In gegenüberliegenden Enden der Petrischalen wird jeweils eine Spatelspitze der jeweiligen Chemikalie gegeben (siehe Abbildung).
  - Petrischale 1: Natriumthiocyanat (NaSCN) und Eisen(III)-chlorid (FeCl<sub>3</sub>)
  - Petrischale 2: Natriumthiocyanat (NaSCN) und Eisen(II)-sulfat (FeSO<sub>4</sub>)
- Nach einer deutlich sichtbaren Veränderung wird die Lösung mit einem Glasstab durchmischt.

### Auswertung

Formel	Eisen(III)	Eisen(II)	Farbe	Name
[Fe(SCN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>				
Fe <sup>2+</sup> + SCN <sup>-</sup>				







1. Petrischale	2. Petrischale
NaSCN + FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (in H <sub>2</sub> O)	NaSCN + FeCl <sub>3</sub> (in H <sub>2</sub> O)
<b>Beobachtung:</b>	<b>Beobachtung</b>
.	

### 3. Modell eines Energiespeichers nach dem Redox-Flow-Prinzip

#### Geräte

60 mL-Spritze, Graphitfilz, Nagel, Zange, Bleistiftmiene, 2x Luer-Lock-Adapter (f/f), 2x Schlauch, Parafilm, 2x Krokodilklemmen, Stativmaterial, Panzertape, Voltmeter, Spannungsquelle, 2x Verbindungskabel, 250 mL Becherglas, Elektrorotor

#### Chemikalien

Chemikalie	Summenformel	Molare Masse	Gefahrenhinweis
Zink	Zn	65 g/mol	
Eisen(II)-sulfat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	278 g/mol	
Natriumthiocyanat	NaSCN	81 g/mol	 
Zink(II)-sulfat	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	288 g/mol	  

#### Durchführung

##### • Aufbau

- Als erstes wird der Graphitfilz eng und längs zusammengerollt. Dann wird die Graphitfilz-Rolle mit Hilfe eines Spritzenstempels in die 60 mL Spritze gedrückt.
- Danach wird der Nagel mit der Zange gehalten und für einige Zeit an der Spitze erhitzt. Sobald der Nagel heiß ist, wird damit ein Loch in die 15 mL-Markierung der Spritze gestochen.
- Anschließend wird durch das Loch vorsichtig (!) eine Bleistiftmiene geschoben. Die Stelle wird dann mit Parafilm abgedichtet.
- Dann werden die Luer/Lock-Adapter (f/f) über den Ein- und Auslass der Pumpe gesteckt – möglichst tief.
- Die Abbildung gibt den Aufbau vor.
- Als letztes wird das Zinkblech oberhalb des Graphitfilzes mit einer Krokodilklemme befestigt. Achtung: das Zinkblech und der Graphitfilz dürfen sich nicht berühren!

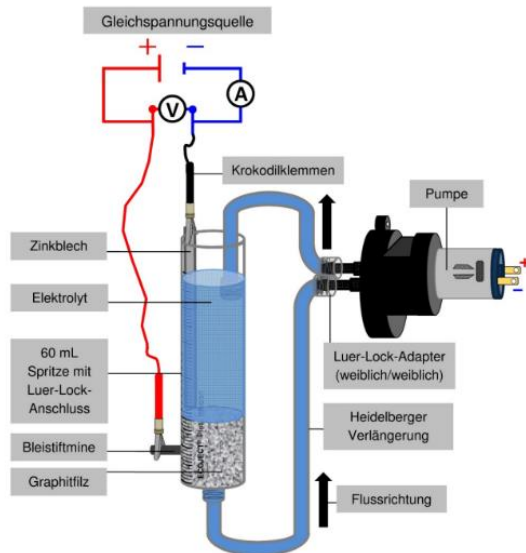


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus  
 (aus Quarthal, Novotny, Oetken (2017), S.18)

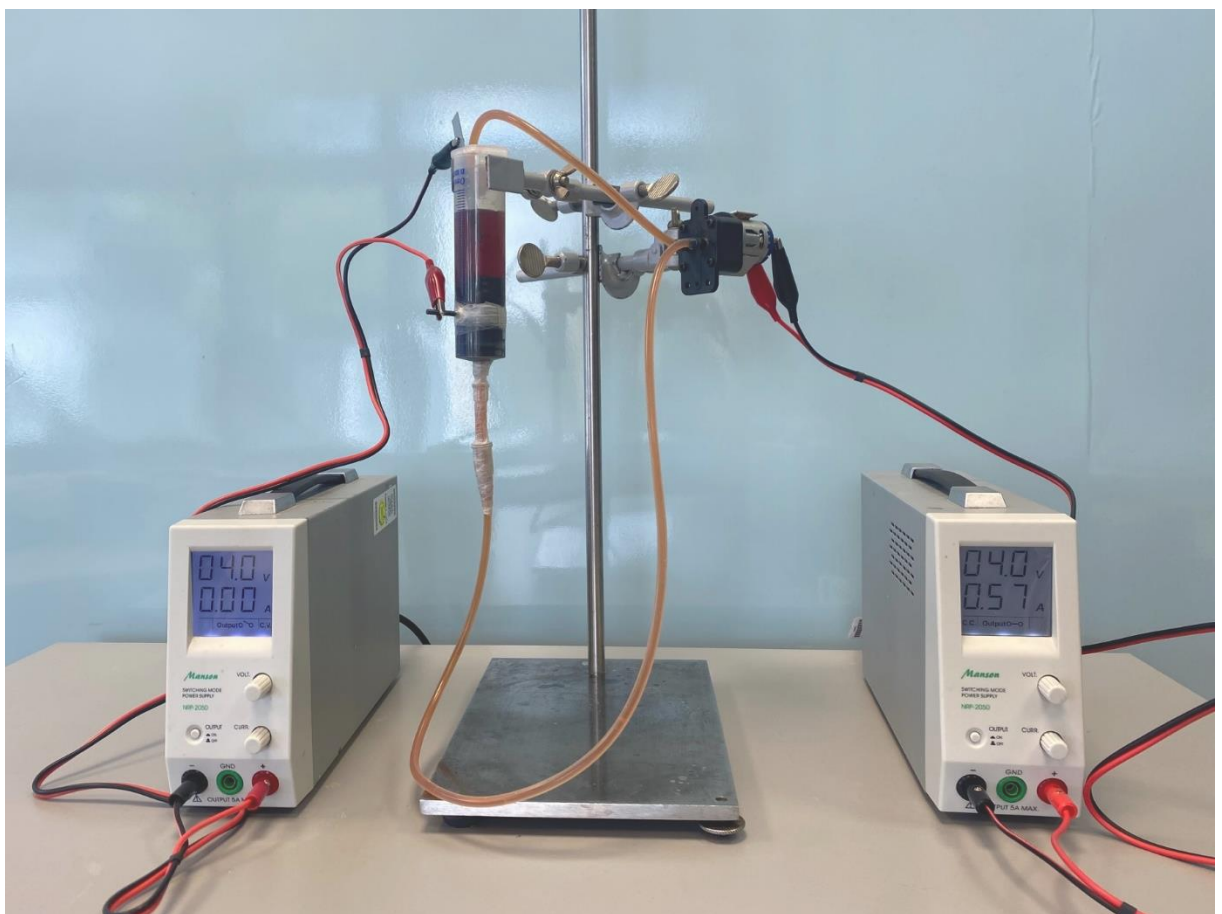


Abbildung 3 Versuchsaufbau mit Gleichspannungsquelle



- **Befestigung des Energiespeichers**  
Die Spritze und die Pumpe werden an einem Stativ befestigt.
- **Herstellung der 0,1 molaren Fe<sup>2+</sup>- Elektrolytlösung:<sup>1</sup>**
  - In ein 250 mL Becherglas werden 2,78 g Eisen(II)-sulfat gegeben.
  - Anschließend wird 1 g Natriumthiocyanat hinzugegeben.
  - Dann werden noch 2,88 g Zink(II)-sulfat hinzugefügt.
  - Die Mischung im Becherglas wird mit einigen Tropfen destilliertem Wasser versetzt.
  - Zuletzt wird mit destilliertem Wasser bis zur 100 mL-Eichmarke aufgefüllt.
- **Beginnen des Pumpvorgangs**
  - Die Pumpe wird an die Spannungsquelle angeschlossen. Dabei soll vom unteren Ende der Spritze die Flüssigkeit angesaugt werden. Ist dies nicht der Fall, wird umgepolt.
  - Die Spritze wird erst mit wenig Elektrolyt-Lösung befüllt und die Pumpe angeschaltet (ca. 5-6 V).
  - Wenn der Elektrolyt zirkuliert, kann die Spannung der Pumpe niedriger geregelt werden (ca. 4-5 V) und der restliche Elektrolyt eingefüllt werden.
- **Aufladen des Energiespeichers Variante 1 (Gleichspannungsquelle)**
  - Die Bleistiftmine wird an den Pluspol und das Zinkblech an den Minuspol der Gleichspannungsquelle angeschlossen.
  - Das Gleichspannungsgerät wird angeschaltet und eine Spannung von 5 V sowie eine Stromstärke von 0,4 A eingestellt.
  - Die Batterie wird für 30 s geladen.
- **Aufladen des Energiespeichers Variante 2 (Handdynamo)**
  - Der Handdynamo wird mit dem roten Kabel an die Bleistiftmine und mit dem schwarzen Kabel am Zinkblech angeschlossen (siehe Abbildung).
  - Es wird im Uhrzeigersinn gekurbelt, bis sich die Lösung dunkelrot färbt.

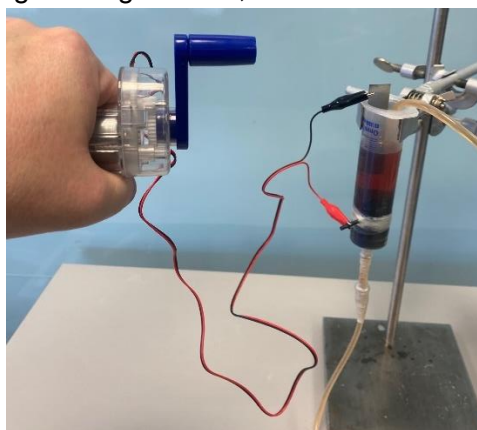


Abbildung 4: Aufbau mit Handdynamo

<sup>1</sup> In der Originalvorschrift wird Schwefelsäure hinzugefügt. Darauf kann verzichtet werden, da der Versuch auch ohne funktioniert.

- **Entladen des Energiespeichers**
  - Die Verbindungskabel des Energiespeichers werden von der Spannungsquelle abgenommen und mit dem Propeller (Verbraucher) verbunden.
- **Der Auf- und Entladevorgang soll mehrfach wiederholt werden.**
- **Abbau und Entsorgung**
  - **Nach Beenden des Versuchs sollte der Aufbau gründlich mit destilliertem Wasser gespült werden.** Dazu wird zunächst die Spritze (in ein Becherglas) leergepumpt und mehrfach mit destilliertem Wasser befüllt und erneut leergepumpt, bis nur noch klares Wasser aus dem Schlauch kommt. Der Elektrolyt und die Spülflüssigkeit werden in den **Schwermetallabfall** entsorgt.
  - Die leergepumpte Spritze kann mit Graphitfilz und Bleistiftmine für zukünftige Versuche gelagert werden.
  - Das Zinkblech wird mit destilliertem Wasser gespült und mit einem Papiertuch getrocknet (und vor einer erneuten Anwendung ggf. mit Schmirgelpapier behandelt).

## Beobachtung

---

---

---

---

Entladen: (Verbraucher angeschlossen)



Aufladen: (Gleichspannungsquelle an Bleistiftmine und Zinkblech angeschlossen)

**Erklärung/Interpretation:**

---

## 4. Literatur

---

Noack, J., Roznyatovskaya, N., Herr, T., Fischer, P., (2015). Die Chemie der Redox-Flow-Batterien. In: *Angewandte Chemie*, Volume 127, Issue 34. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. S.9861-10172

Quarthal, D., Novotny J., Oetken M. (2017). Anorganische Redox-Flow-Batterien für den Hochschul- und Schulunterricht – Leistungsfähige Batterien zeigen ein (didaktisch) beeindruckendes Farbenspiel In: *Chemiedidaktik: Farbenspiel in Redoxflussbatterien*, *Nachr. Chem.* 2017, 65, 672



Quarthal, D., Novotny J., Oetken M. (2018). Redox-Flow-Batterien im Unterricht - Didaktisches Farbenspiel. In: *Chemie in unserer Zeit*, Volume 52, Issue 4. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. S.205-271.

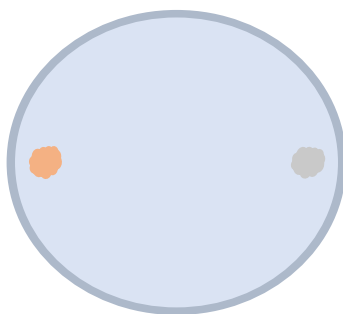
Rosenberg, D., Busker M. & Jansen W. (2019). Modellversuche zu Redox-Flow-Batteries - Model Experiments on Redox Flow Batteries. In: *CHEMKON* Volume 26, Issue 5. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. S.173-228

## 5. Vorversuch

### Geräte und Chemikalien

Petrischalen, destilliertes Wasser, Spatel, Glasstab

Chemikalie	Summenformel	Molare Masse	Gefahrenhinweis
Kaliumhexacyanidoferrat(II)	$K_3[Fe(CN)_6]$	330 g/mol	-
Eisen(III)-nitrat	$Fe(NO_3)_3$	404 g/mol (Nonahydrat)	
Eisen(II)-sulfat	$FeSO_4$	278 g/mol (Heptahydrat)	



### Durchführung

- Zwei Petrischalen werden jeweils mit destilliertem Wasser befüllt.
- In gegenüberliegenden Enden der Petrischalen wird jeweils eine Spatelspitze der jeweiligen Chemikalie gegeben (siehe Abbildung).
  - Petrischale 1: Kaliumhexacyanidoferrat(III) und Eisen(III)-nitrat
  - Petrischale 2: Kaliumhexacyanidoferrat(III) und Eisen(II)-sulfat
- Nach einer deutlich sichtbaren Veränderung wird die Lösung mit einem Glasstab durchmischt.

### Beobachtung

---



---



---




## Auswertung

Formel	Eisen(III)	Eisen(II)	Farbe	Name
$\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$				
$\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$				

## 6. Löffelversuch

### Geräte und Chemikalien

Bechergläser, Spannungsquelle, Verbindungskabel, Krokodilklemmen, Magnetrührer, destilliertes Wasser, Metalllöffel

Chemikalie	Summenformel	Molare Masse	Gefahrenhinweis
Kaliumhexacyanidoferrat(II)	$K_3[Fe(CN)_6]$	330 g/mol	-
Eisen(III)-nitrat	$Fe(NO_3)_3$	404 g/mol (Nonahydrat)	 
Kaliumnitrat	$KNO_3$	101 g/mol	

### Durchführung

- **Herstellen der Elektrolytlösung (I):**
  - 50 mL einer 0,1 molaren Eisen(III)-nitrat-Lösung ansetzen.
  - 50 mL einer 0,1 molaren Kaliumhexacyanidoferrat(III)-Lösung ansetzen.
  - Jeweils etwa 20 mL der beiden Lösungen in ein Becherglas (250 mL) geben und vermischen.
  - Mit destilliertem Wasser auf 100 mL auffüllen.
- **Herstellen der Elektrolytlösung (II):** 200 mL einer 1 molaren Kaliumnitratlösung ansetzen.
- Ein Löffel wird mit Schmirgelpapier poliert, bis die Oberfläche metallisch glänzt.
- Der polierte Löffel wird mit Aceton (oder destilliertem Wasser) abgespült.
- **Färben des Löffels:** Der gereinigte Löffel wird in die Elektrolytlösung (I) eingetaucht, bis eine Färbung erkennbar ist.
- **Entfärben des Löffels:**
  - Der gefärbte Löffel wird mit destilliertem Wasser abgespült und in die Elektrolytlösung (II) getaucht.
  - Mithilfe einer Krokodilklemme wird der Löffel als Edelstahl|Berliner Blau-Elektrode an den Minuspol der Spannungsquelle angeschlossen.
  - Ein zweiter Löffel wird wie zuvor gereinigt und in die Elektrolytlösung (II) getaucht.

- Anschließend wird der Löffel als Elektrode an den Pluspol der Spannungsquelle angeschlossen.
- Danach wird eine Spannung von 1,2 V angelegt.
- In einem nächsten Schritt werden die Elektroden umgepolt und es wird erneut eine Spannung von 1,2 V angelegt.

### **Beobachtung**

---

---

---

### **Auswertung**

Welcher Komplex liegt in Elektrolytlösung (I) vor?

---

Welcher Komplex entsteht auf der Löffeloberfläche?



---



## 7. Elektrochromes Schalten von Berliner Blau

### Geräte und Chemikalien

Bechergläser, Spannungsquelle, Verbindungskabel, Krokodilklemmen, Graphitfolie, FTO-Glas, Magnetrührer, destilliertes Wasser

Chemikalie	Summenformel	Molare Masse	Gefahrenhinweis
Kaliumhexacyanidoferrat(II I)	$K_3[Fe(CN)_6]$	330 g/mol	-
Eisen(III)-nitrat	$Fe(NO_3)_3$	404 g/mol (Nonahydrat)	
Kaliumnitrat	$KNO_3$	101 g/mol	

### Durchführung

- **Herstellen der Elektrolytlösung (I):**
  - 50 mL einer 0,1 molaren Eisen(III)-nitrat-Lösung ansetzen.
  - 50 mL einer 0,1 molaren Kaliumhexacyanidoferrat(III)-Lösung ansetzen.
  - Jeweils etwa 20 mL der beiden Lösungen in ein Becherglas geben und vermischen.
  - Mit destilliertem Wasser auf 100 mL auffüllen.
- **Herstellen der Elektrolytlösung (II):** 200 mL einer 1 molaren Kaliumnitratlösung ansetzen.
- Graphitfolie und FTO-Glas werden mit Aceton oder destilliertem Wasser sorgfältig gereinigt.
- **Abscheidung**
  - Die Graphitfolie wird als Elektrode an den Pluspol der Spannungsquelle angeschlossen.
  - Das FTO-Glas wird als Elektrode an den Minuspol der Spannungsquelle angeschlossen.
  - Beide Elektroden werden in die Elektrolytlösung (I) getaucht. Es wird eine Spannung von ca. 0,5 V für mindestens 180 Sekunden angelegt. Beobachte genau!
- **Elektrochromes Schalten**

- Die Graphitfolie wird als Elektrode an den Pluspol der Spannungsquelle angeschlossen.
- Das FTO-Glas wird als Elektrode an den Minuspol der Spannungsquelle angeschlossen.
- Beide Elektroden werden in die Elektrolytlösung (II) getaucht. Es wird eine Spannung von ca. 1,7 V angelegt.
- In einem nächsten Schritt werden die Elektroden umgepolt. Anschließend wird erneut eine Spannung von ca. 0,5 V angelegt.

### Beobachtung

---

---

---

**Warum funktioniert das elektrochrome Schalten auch mit FTO-Glas?**

---

---

---

**Auswertung**