

Bestimmung der Faraday-Konstanten durch Elektrolyse

Stichworte:

Elektrolyt, Elektrolyse, Kathode, Anode, Ionen, Kationen, Anionen, Wertigkeit, relative Atommasse (Atomgewicht), FARADAYSche Gesetze, FARADAY-Konstante, Mol, AVOGADRO-Konstante, (Elementar)-Ladung, elektrisches Feld.

Messprogramm:

Elektrolyse mit Kupferelektroden in einer Kupfersulfatlösung zur Bestimmung der Faraday-Konstanten.

Literatur:

- /1/ WALCHER, W.: "Praktikum der Physik", Teubner Studienbücher, Teubner-Verlag, Stuttgart
- /2/ GERTHSEN, C. u. a.: "Physik", Springer-Verlag, Berlin u.a.
- /3/ DEMTRÖDER, W.: "Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik", Springer-Verlag, Berlin u. a.

1 Einleitung

Werden zwei Elektroden, die an eine Spannungsquelle mit der Spannung U angeschlossen sind, in eine Zelle eingetaucht, in der sich eine Säure, Lauge, Salzlösung oder Salzschnmelze befindet, so fließt ein elektrischer Strom I durch die Zelle. Solche Stoffe, die infolge chemischer Zersetzung (z. B. durch Dissoziation in wässrigen Lösungen) Ionen bilden und den Strom leiten, heißen *Elektrolyte*, der gesamte Vorgang heißt *Elektrolyse*. An der negativ geladenen Elektrode, der *Kathode*, wird grundsätzlich Wasserstoff oder das Metall aus dem Elektrolyten abgeschieden, an der positiv geladenen Elektrode, der *Anode*, der Sauerstoff oder der jeweilige Säurerest.

Wir wollen zunächst kurz auf die historische Bedeutung der Elektrolyse für die Theoriebildung über den Aufbau der Materie eingehen.

Anfang des 19. Jahrhunderts machten Wissenschaftler beim Studium der Elektrolyse eine Reihe von überraschenden Entdeckungen. So stellte sich beispielsweise heraus, dass Wasser, das man bis dahin als Element angesehen hatte, bei der Elektrolyse in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wurde. Im Jahre 1807 fand HUMPHRY DAVY (1778-1829), dass aus Soda (Na_2CO_3) und Pottasche (K_2CO_3), zwei Stoffen, die damals ebenfalls als Elemente angesehen wurden, mithilfe der Elektrolyse zwei „neue“ Metalle gewonnen werden konnten, nämlich Natrium (engl. sodium) und Kalium (engl. potassium). Barium, Magnesium und Strontium sind weitere Beispiele für Metalle, die auf diese Weise entdeckt wurden.

Waren diese ersten Entdeckungen auf dem Gebiet der Elektrolyse rein qualitativ, so wuchs schnell das Bedürfnis, die Vorgänge auch quantitativ zu verstehen und beschreiben zu können, zumal rasch erkannt wurde, welche enorme Bedeutung die Elektrolyse für die Herstellung chemisch reiner Metalle sowie für die Galvanotechnik haben würde. MICHAEL FARADAY (1791-1867), ein früherer Mitarbeiter von DAVY, führte hierzu die ersten systematischen Untersuchungen durch.

Die Ergebnisse von FARADAYS Untersuchungen lassen sich in zwei Gesetzen zusammenfassen:

1. FARADAYSches Gesetz:

Die Masse m eines Stoffes, der bei der Elektrolyse an einer Elektrode abgeschieden wird, hängt nur von der elektrischen Ladung Q ab, die durch die Elektrolysezelle geflossen ist: $m \sim Q$.

Dieses Gesetz besagt also indirekt auch, dass andere Größen wie Elektrolytkonzentration, Temperatur, Elektrodenbeschaffenheit, Elektrodengeometrie usw. keinen Einfluss auf die abgeschiedene Masse haben.

2. FARADAYSches Gesetz:

Die von der gleichen Ladung Q abgeschiedenen Massen m_Q verschiedener Stoffe verhalten sich zueinander wie die Quotienten aus relativer Atommasse A (oder relativer Molekülmasse, vgl. Kap. 2.1) und Wertigkeit z der Stoffe. Es gilt also: $m_Q \sim A/z$.

Das zweite Gesetz war für die damalige Theoriebildung über den Aufbau der Materie („Atomtheorie“, „Atomhypothese“) von enormer Bedeutung. Es stellte einen wichtigen Zusammenhang her zwischen elektrischer Ladung und Materie, also zwischen Physik und Chemie, indem es eine Eigenschaft eines Atoms, nämlich seine Wertigkeit z , mit einer definierten elektrischen Ladung verband. Es lag daher nahe,

nicht nur der Materie, sondern auch der elektrischen Ladung eine „atomistische Struktur“ zuzuordnen, wie es HERMANN HELMHOLTZ (1821 - 1894) im Jahre 1881 tat. Die Existenz der von ihm postulierten kleinsten Ladungsmenge, die Elementarladung e , wurde im Jahre 1909 von ROBERT ANDREWS MILLIKAN (1868 - 1953) experimentell bestätigt und quantitativ bestimmt. Der heutige Bestwert für die Elementarladung ist:

$$(1) \quad e = 1,602176565 (35) 10^{-19} \text{ C}$$

Jedes Ion trägt bei der Elektrolyse so viele Elementarladungen, wie seine Wertigkeit z beträgt. Mit dieser Kenntnis kann das 2. FARADAYSche Gesetz auch so formuliert werden:

$$(2) \quad \text{Um bei der Elektrolyse ein Atom oder ein Molekül einer } z\text{-wertigen Substanz abzuscheiden, benötigt man die Ladung } z \cdot e.$$

Soweit der historische Abriss. Der durchzuführende Versuch hat das Ziel, über die Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung die FARADAY-Konstante zu bestimmen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Definitionen

Die *relative Atommasse* („Atomgewicht“) A eines *Elementes* ist die relative Masse *eines Atoms* dieses Elementes bezogen auf eine prinzipiell willkürliche Einheit. Früher diente die Masse eines Wasserstoffatoms, danach die eines Sauerstoffatoms als Einheit. Am 1.1.1962 wurde schließlich (willkürlich) festgelegt:

$$(3) \quad \text{Die relative Atommasse eines Atoms des Kohlenstoffisotops } ^{12}\text{C beträgt } 12,00000.$$

Heute werden die relativen Atommassen der Elemente auf diese Einheit bezogen. Da die meisten Elemente auf der Erde als Isotopengemische vorkommen, ergeben sich für die relativen Atommassen recht krumme Zahlen. So besteht z. B. der auf der Erde vorkommende stabile Kohlenstoff zu 98,89 % aus dem Isotop ^{12}C und zu 1,11 % aus dem Isotop ^{13}C . Folglich ist die relative Atommasse von Kohlenstoff nicht 12,00000, sondern 12,01115.

Die *relative Molekülmasse* („Molekulargewicht“) eines aus mehreren Atomen zusammengesetzten Moleküls ist die Summe der relativen Atommassen der im Molekül enthaltenen Atome.

Ebenfalls auf der Basis des Kohlenstoffisotops ^{12}C wurde die Einheit der *Stoffmenge*, das mol, festgelegt:

$$(4) \quad 1 \text{ mol eines Stoffes ist diejenige Stoffmenge, die genauso viele Teilchen (Atome, Moleküle) enthält, wie } 12 \text{ g des Kohlenstoffisotops } ^{12}\text{C}.$$

Alle Größen, die sich auf die Stoffmenge beziehen, heißen *molare Größen*. Die *molare Teilchenzahl* N_A („AVOGADRO-Konstante“) gibt an, wie viele Teilchen sich in 1 mol eines Stoffes befinden. Der heutige Bestwert ist:

$$(5) \quad N_A = 6,0221429 (27) 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Die *molare Masse* M_{mol} einer Stoffmenge n mit der Masse m ist per Definition:

$$(6) \quad M_{mol} = \frac{m}{n}$$

Diese Größe ist eine Stoffkonstante. Sie hat die Einheit $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und gibt an, wie viel Gramm eines Stoffes 1 mol entspricht. Mit der Definition der relativen Atom- bzw. Molekülmasse in Verbindung mit (3) und (4) sieht man, dass der Zahlenwert für die molare Masse eines Stoffes gleich der relativen Atom- oder Molekülmasse des Stoffes ist. Für ein Element x mit der relativen Atommasse A_x gilt also:

$$(7) \quad M_{mol} = A_x \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mit Einführung der molaren Masse kann man das 2. FARADAYSche Gesetz umformulieren:

Um bei der Elektrolyse 1 mol (also N_A Teilchen) eines z -wertigen Stoffes abzuscheiden, benötigt man die molare Ladung (Zahlenwerte wieder heutige Bestwerte):

$$(8) \quad Q_{mol} = z e N_A = z \cdot 96485,3365 \text{ (21) C mol}^{-1}$$

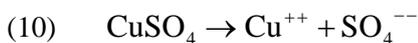
Üblicherweise wird statt der Größe Q_{mol} die benötigte Ladung F für die Abscheidung von 1 mol eines einwertigen Stoffes angegeben:

$$(9) \quad F = e N_A = 96485,3365 \text{ (21) C mol}^{-1}$$

Diese Größe heißt FARADAY-Konstante.

2.2 Grundlagen der Elektrolyse

Wir betrachten beispielhaft eine Elektrolyse-Zelle gemäß Abb. 1. Zwei ebene Kupferplatten K_1 und K_2 werden im Abstand l voneinander in einen Behälter getaucht, der mit einer sauren Kupfersulfat (CuSO_4)-Lösung gefüllt ist. Das Kupfersulfat dissoziiert in der Lösung gemäß:



Es entstehen also zweifach positiv geladene Kupferionen und zweifach negativ geladene Sulfationen.

Durch Anlegen einer Spannung U an die Kupferplatten entsteht ein elektrisches Feld \mathbf{E} vom Betrag $E = U/l$ zwischen den Platten, dessen Feldlinien parallel zueinander von der Anode zur Kathode verlaufen. In diesem Feld wirkt auf die Ionen mit der Ladung $q = \pm ze$ die Kraft:

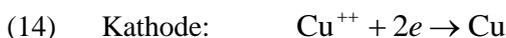
$$(11) \quad \mathbf{F} = q\mathbf{E} = \pm ze\mathbf{E}$$

Das positive Vorzeichen gilt für positiv geladene Ionen (*Kationen*), das negative Vorzeichen für negativ geladene Ionen (*Anionen*). Im vorliegenden Falle erhalten wir:

$$(12) \quad \mathbf{F} = +2e\mathbf{E} \quad \text{für die Kupferionen (Kationen) und}$$

$$(13) \quad \mathbf{F} = -2e\mathbf{E} \quad \text{für die Sulfationen (Anionen).}$$

Infolge dieser Kräfte wandern die Kupferionen in Richtung des elektrischen Feldes zur Kathode (daher der Name *Kationen*), nehmen dort zwei Elektronen auf und schlagen sich auf der Elektrode als elementares Kupfer nieder:



Die Sulfationen wandern entgegen der elektrischen Feldrichtung zur Anode (daher der Name *Anionen*). Dort gibt elementares Kupfer die beiden Überschusselektronen ab, bildet mit den Sulfationen Kupfersulfat, das wieder dissoziiert und in Lösung geht:



Auf diese Weise wird der Stromkreis geschlossen und als Resultat dieser Vorgänge nimmt die Masse an der Kathode zu und an der Anode um den gleichen Betrag ab: Die Kathode wächst auf Kosten der Anode. In diesem Fall, in dem die Anode als so genannte „Lösungselektrode“ dient, spricht man von einer „Elektrolyse mit angreifbarer Anode“. Im Gegensatz dazu geht bei einer „Elektrolyse mit unangreifbarer Anode“ aus z. B. Platin oder Gold kein Material in Lösung, sondern es findet nur eine Entladung des Wassers unter Bildung von elementarem Sauerstoff statt¹. Das Metall in der Lösung wird dann durch die Elektrolyse nach und nach verbraucht.

¹ Bei hoher Stromdichte und hoher Sulfatkonzentration kann es auch zur Oxidation von Sulfat zu Peroxodisulfat kommen.

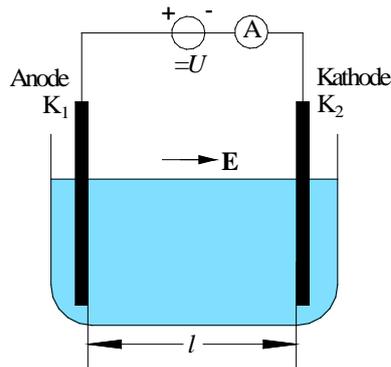


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer Elektrolysezelle.

Fließt durch die Zelle während der Zeit t der konstante Strom I , so fließt damit die Gesamtladung $Q = It$ eines Vorzeichens durch die Zelle. Sie führt zu einer Massenzunahme vom Betrag m an der Kathode und einer gleich großen Massenabnahme an der Anode.

Nach dem 2. FARADAYSchen Gesetz in Verbindung mit Gl. (8) und (9) gilt:

$$(16) \quad \frac{Q_{mol}}{M_{mol}} = \frac{z \cdot F}{M_{mol}} = \frac{Q}{m}$$

und damit:

$$(17) \quad F = \frac{Q}{z \cdot m} M_{mol} = \frac{I \cdot t}{z \cdot m} M_{mol}$$

Mithilfe dieser Gleichung lässt sich die FARADAY-Konstante F bestimmen.

2.3 Der Unterschied zwischen Theorie und Praxis

Im vorangegangenen Kapitel wurde die *Theorie* der Elektrolyse so dargestellt, wie sie auch in vielen Physik-Lehrbüchern zu finden ist. In der *Praxis* sehen die Vorgänge oft ein wenig anders aus. So wird es bei dem in diesem Versuch benutzten Elektrolysebad eine Reaktion von Sauerstoff aus der Lösung mit dem Kupfer der Anode geben, die dort zur Korrosion führt. Als Folge dieser Korrosion geht an der Anode nicht nur Kupfersulfat gem. Gl. (15) in Lösung, sondern es kommt konkurrierend auch zum Abtrag makroskopischer (Kupfer-)Körner von der Oberfläche. Das bedeutet zum einen, dass weniger Kupferionen an der Anode in Lösung gehen, als sich an der Kathode niederschlagen; das Kupfer aus der Lösung wird also langsam verbraucht. Zum anderen wird wegen des Kornabtrags der Massenverlust m_- der Anode im Allgemeinen größer sein, als die Massenzunahme m_+ an der Kathode. Die Berechnung der FARADAY-Konstanten nach Gl. (17) wird also nur dann zu den richtigen Ergebnissen führen, wenn für m die Massenzunahme an der Kathode eingesetzt wird; sie kommt ja - wie gewünscht - ausschließlich durch Ablagerung von Kupferionen zustande.

3 Versuchsdurchführung

Zubehör:

Kupferelektroden aus Elektrolytkupfer (ca. 90 mm · 100 mm · 1,5 mm), Haltevorrichtungen für Elektroden, Plastikwannen, Kupfersulfatlösung, Netzgeräte (PHYWE (0 – 15) V / 5 A, (0 – 30) V / 2 A), Digital-Amperemeter (KONTRON DMM 3021, FLUKE 112), Stoppuhr, Analysenwaage (Genauigkeit 0,001 g), Reinigungsbäder (10 %-ige Salzsäure, destilliertes Wasser, Ethanol), Auffangwanne, Topfswamm, Spritzflaschen mit destilliertem Wasser und Ethanol, Fön, Arbeitshandschuhe, Kittel, Schutzbrille.

Hinweise:

- Bei den FLUKE-Multimetern muss die Taste "Hz" beim Einschalten gedrückt werden, um ein Abschalten der Geräte nach 20 Minuten zu verhindern.
- Die "(0 - 15 V) / 5 A"-Seite der Netzgeräte sollte nur als Stromquelle für Ströme über ca. 800 mA verwendet werden, da es andernfalls schwierig ist, die gewünschte Stromstärke einzustellen.

Ziel des Versuches ist es, mit einer Anordnung gemäß Abb. 1 aus einer Elektrolyse mit Kupferelektroden in einer Kupfersulfatlösung die Faraday-Konstante zu bestimmen.

3.1 Vorbereitungen

3.1.1 Ansatz der Lösung

Als gutes Rezept für den Elektrolyten erweist sich eine Lösung von 125 g Kupfervitriol (kristallisiertes Kupfersulfat; $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), 50 g Schwefelsäure (H_2SO_4 ; im Wesentlichen zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung) und 50 g Ethanol in 1 l Wasser (nach /1/). Diese Lösung steht gebrauchsfertig zur Verfügung.



- *Vorsicht beim Umgang mit den Elektrolysebädern, sie enthalten aggressive Schwefelsäure!*
- *Nicht mit bloßen Händen in die Flüssigkeiten fassen!*
- *Arbeitshandschuhe, Kittel und Schutzbrille benutzen!*
- *Beim Abspülen der Elektroden darauf achten, dass keine Lösung in den Ausguss gelangt, sondern jeweils in einer Wanne aufgefangen wird*
- *beachten Sie die ausliegenden Betriebsanweisungen für die verwendeten Chemikalien!*

3.1.2 Reinigung der Elektroden

Die Kupferelektroden wurden von der technischen Assistenz vor dem Praktikum zur Reinigung *einmal* für etwa 30 min in 10 %-ige Salzsäure gelegt.

Vor ihrem ersten und jedem weiteren Einsatz im Elektrolysebad werden die Elektroden zunächst über einer Auffangwanne mit Wasser abgespritzt und dann über dem Ausguss unter fließendem Wasser kräftig abgebürstet (Topfswamm benutzen). Danach werden sie mit destilliertem Wasser abgespritzt und anschließend in Ethanol gespült. Abschließend erfolgt die gründliche Trocknung mit einem Fön. Es dürfen auf keinen Fall Flüssigkeitsreste an den Elektroden verbleiben; besonders im Bereich der Haltevorrichtungen und der elektrischen Anschlüsse muss gründlich getrocknet werden!

3.2 Messprogramm

Mit einer Anordnung gemäß Abb. 1 soll die Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung für mindestens *vier* verschiedene Kombinationen von Stromstärke I und Elektrolysezeit t durchgeführt werden. Dabei soll die Stromdichte jeweils zwischen $0,01 \text{ A/cm}^2$ und $0,02 \text{ A/cm}^2$ und die Elektrolysezeit zwischen 15 min und 30 min liegen.

Der Gang einer *einzelnen Messung* umfasst folgende Schritte:

1. Reinigung und Trocknen der Elektroden gemäß Kap. 3.1.2.
2. Wiegen der Elektroden. Vorsicht beim Umgang mit der Analysenwaage! Waage erst nach Einweisung durch die technische Assistenz benutzen!
3. Einsatz der Elektroden in Elektrolysebad, *zügige* Einstellung der Stromstärke (Spannungsregler am Netzgerät vorher auf Maximum) und Starten der Stoppuhr.

4. Abschalten der Stromquelle nach Ablauf der Messzeit, Entnahme der Elektroden. Elektroden über Auffangwanne zunächst *vorsichtig* mit destilliertem Wasser abspülen (Spritzflasche), dann mit Ethanol (Spritzflasche).
5. Elektroden anschließend mit Fön trocknen und erneut wiegen. Da der Niederschlag auf der Kathode unter Umständen nicht fest haftet, dürfen die Elektroden in dem eingetauchten Bereich auf keinen Fall berührt oder gar abgerieben werden!
6. Anode und Kathode während des Reinigungs-, Mess- und Wiegevorgangs nicht vertauschen! Eingeschlagene Markierungen „A“ und „K“ beachten!

Frage 1:

- Warum sollte die Einstellung der Stromstärke möglichst zügig erfolgen?

Frage 2:

- Wie groß wäre Q , wenn I während der Messzeit t_m exponentiell vom Wert I_1 auf den doppelten Wert I_2 anstiege?

Für jede Messung soll die Massenzunahme m_+ an der Kathode und die Massenabnahme m_- an der Anode ermittelt werden. Aus beiden Werten soll jeweils nach Gl. (17) ein Wert für die FARADAY-Konstante bestimmt werden. Die molare Masse des Kupfers beträgt $M_{mol} = 63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sie kann als fehlerfrei angenommen werden.

Für die aus der Massenzunahme an der Kathode berechneten Einzelwerte F_i ($i = 1, \dots, 4$) werden jeweils die Größtfehler ΔF_i berechnet. Dabei werden für die gemessenen Größen I , t und m aus Gl. (17) die jeweiligen Ablesefehler als Größtfehler angenommen. Die Werte F_i werden mit ihren Größtfehlern ΔF_i in einem Diagramm über i aufgetragen.

Aus den Einzelwerten F_i wird der Mittelwert F_m sowie sein Fehler ΔF_m berechnet. Die aus den Massenabnahmen an der Anode berechneten Werte der FARADAY-Konstanten werden im Hinblick auf *systematische* Abweichungen vom Literaturwert analysiert (vgl. Kap. 2.3). F_m wird mit ΔF_m in das Diagramm $F_i(i)$ eingetragen.

Frage 3:

- Wie groß ist der gewichtete Mittelwert² F_{gm} ? Vergleichen Sie diesen mit dem ungewichteten Mittelwert. Als Gewichte dienen dabei die reziproken Quadrate der Größtfehler, d. h. die Größen $1/\Delta F_i^2$. F_{gm} wird mit ΔF_{gm} ebenfalls in das Diagramm $F_i(i)$ eingetragen und mit dem Literaturwert verglichen.

² Für die Berechnung gewichteter Mittelwerte und deren Fehler siehe auch: Einführungsskript zum Grundpraktikum Physik I 2019, S. 51-52.