

Die Faraday-Gesetze

Zeitbedarf: 60 – 90 min

Versuchsziele

- Eine Elektrolyse durchführen.
- Gesetzmäßigkeiten bei der Elektrolyse untersuchen.
- Die zwei Faraday-Gesetze überprüfen und anwenden.
- Die Ladung von einem Mol Elektronen bestimmen.
- Titrimetrische Bestimmung von Iod.

Grundlagen

1833 entdeckte Michael Faraday die Gesetzmäßigkeiten elektrochemischer Zusammenhänge. Er zeigte, dass ein quantitativer Zusammenhang zwischen Ladungsmenge und Umsetzung einer chemischen Reaktion an der Elektrode während der Elektrolyse herrscht. So waren die Entdeckung dieser Gesetzmäßigkeiten Meilensteine zur Begründung der Chemie als anerkannte Wissenschaft. Diese Leistungen sind sehr zu würdigen, da man zu dieser Zeit nicht wusste, welche Reaktionen überhaupt abliefen. Weiterhin war das Elementarteilchen Elektron noch unbekannt.

Faraday etablierte zwei Gesetze aus seinen Arbeiten zur Elektrolyse:

1. Jene elektrische Ladung, die durch den Elektrolyten wandert, ist proportional zur Stoffmenge, welche an einer der Elektroden während der Elektrolyse abgeschieden wird.

$$Q = I \cdot t; n \propto Q; m \propto Q$$

Q : Ladungsmenge
 m : Masse
 n : Stoffmenge
 I : Stromstärke
 t : Zeit

2. Durch eine bestimmte Ladungsmenge Q wird eine bestimmte Masse m eines Elements abgeschieden. Diese



Abb. 1: Versuchsaufbau und Materialien.

ist proportional zur Äquivalenzatommasse M^{eq} des Elements und umgekehrt proportional zur Wertigkeit z .

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{M_1^{eq}}{M_2^{eq}}; M^{eq} = \frac{M}{z}$$

n : Stoffmengen
 M^{eq} : Äquivalenzmassen
 z : Ionenwertigkeit

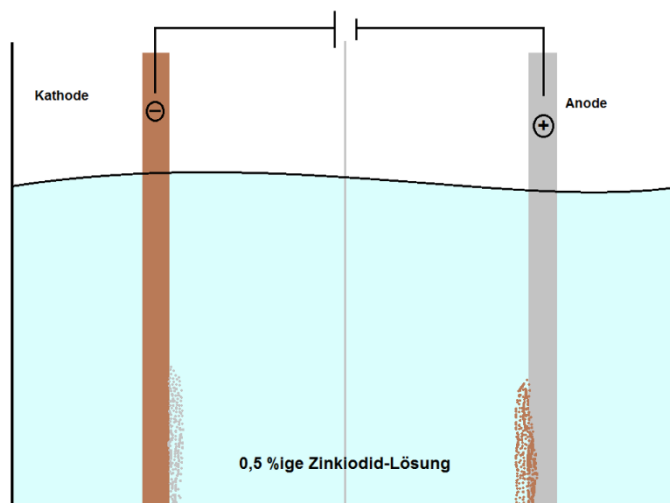


Abb. 2: Skizze des apparativen Aufbaus. An der Anode scheidet sich Iod ab. An der Kathode Zink. Kathoden- und Anodenraum sind durch ein Diaphragma getrennt. Zwischen beiden Elektroden wird eine Spannung angelegt.

Aus beiden Gesetzen konnte Faraday den nachfolgenden quantitativen Zusammenhang herstellen.

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot z}$$

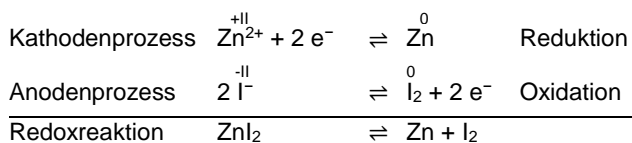
M : molare Masse
 F : Faraday-Konstante

Dabei entdeckte er eine Naturkonstante, welche nach ihm benannt ist. Die Faraday-Konstante F gibt die elektrische Ladungsmenge Q eines Mols Elektronen wieder.

Wie kann man sich aber nun eine Elektrolyse vorstellen?

Die Elektrolyse erlaubt es, Reaktionen ablaufen zu lassen, welche bei Normalbedingungen nicht abliefen. Mit elektrischem Strom wird hier eine Redoxreaktion erzwungen. An der Kathode wird der negative Pol angesetzt, an der Anode der positive Pol. Verbindet man nun beide Elektroden mit einer Gleichstromquelle, so wandern die Elektronen von der Anode zur Kathode durch die Lösung. An der Kathode erfolgt die Reduktion, an der Anode die Oxidation. Im Versuch wird Zinkiodid

elektrolysiert (siehe Abb. 2). Dabei findet die folgende Reaktion statt.



In diesem Versuch soll mit Hilfe einer Elektrolyse von wässriger Zinkiodid-Lösung die Faraday-Gesetze überprüft und die Faraday-Konstante F bestimmt werden. Es wird Zinkiodid verwendet, da die Produkte Zink und Iod quantitativ durch Wägung oder durch Titration nachgewiesen werden können.

Gefährdungsbeurteilung

ACHTUNG: Zinkiodid ist umweltgefährlich und darf nicht als Reinstoff in die Umwelt gelangen.

Schwefelsäure und Natronlauge verursacht Verätzungen der Augen. Schutzbrille und Schutzhandschuhe tragen.

Elementares Iod ist gesundheitsschädlich; sorgfältig reduzieren. Darf nicht in die Umwelt gelangen.

Zinkiodid, 50 %-ige Lösung	
 Signalwort: Achtung	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H315 Verursacht Hautreizungen H319 Verursacht schwere Augenreizung</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P302+P352 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen. P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p>
Schwefelsäure, verdünnt, ca. 2 N	
 Signalwort: Achtung	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein H315 Verursacht Hautreizungen H319 Verursacht schwere Augenreizung</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P280 Schutzhandschuhe tragen P302+P352 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen. P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. P337 + P313 Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.</p>

Natronlauge, verdünnt, ca. 2 N (8%)



Signalwort:
Gefahr

Gefahrenhinweise

H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein

Sicherheitshinweise

P280 Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz tragen

P303+P361+P353 BEI KONTAKT MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.

P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

P301+P330+P331 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.

P406 In korrosionsbeständigem Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.

Geräte und Chemikalien

1 Demonstrationsgerät Elektrochemie, CPS.....	664 4071
1 Profiltrahmen C50, zweizeilig CPS.....	666 425
1 Tisch zur Elektrochemie, CPS	666 472
1 Elektrochemie Zubehör-Set	664 401
1 Zelltrog	aus 664 401
1 Auffangschale	aus 664 401
2 Papierdiaphragma.....	aus 664 401
2 Abgreifklemmen	aus 664 401
2 Experimentierkabel	aus 664 401
2 Kohle-Elektroden.....	aus 664 401
1 Kupfer-Elektrode	aus 664 401
1 Bürette, 10 ml.....	602 9750
1 Büretteneinfülltrichter, Kunststoff	665 816
1 Bürettenhalter	666 559
1 Stativstange, 47 cm.....	300 42
1 Stativfuß V-förmig, klein	300 02
1 Becherglas, 100 ml	602 022
2 Becherglas, 600 ml	664 132
1 Messkolben, 100 ml	665 793
1 Messkolben, 500 ml	665 795
1 Messzylinder, 100 ml	665 754
1 Doppelspatel	604 5663
1 Waage.....	ADAHCB123
1 Filtrierstativ.....	666 584
1 Trichter, 150 mm	602 671
1 Faltenfilter, 110 mm, Satz 100	609 081
1 Zinkiodid-Lösung 50%ig, 50 g.....	675 5220
1 Natriumthiosulfat-5-hydrat, 100 g	673 8000
1 Schwefelsäure, verdünnt, ca. 2 N, 500 ml.....	674 7920
1 Stärke, löslich, 50 g.....	674 9220
1 Natronlauge, verdünnt, ca. 2 N, 500 ml.....	673 8400
1 Wasser, rein, 1 l	675 3400
1 Spritzflasche PE, 250 ml	661 242

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Versuchsaufbau

Das Demonstrationsgerät und den Tisch zur Elektrochemie in den Profiltrahmen einhängen. Die Auffangschale mittig auf den Tisch zur Elektrochemie stellen.

Die beiden Halbzellblöcke des Zelltrogs mit den Schrauben fixieren, sodass ein etwa 0,5 cm breiter Spalt offenbleibt. In diesen Spalt nun zwei übereinandergelegte Papierdiaphragmen legen und die beiden Halbzellen fest mit den Schrauben verschließen. Der Zelltrogs sollte nun dicht sein.

In die zweitäußersten Nuten werden die zwei Kohleelektroden als Anode und Kathode eingesetzt (vgl. Abb. 1).

Hinweis: Als Kathode kann eine Kohle- oder eine Kupfer-Elektrode dienen.

Die Kathode wird mit einer Abgreifklemme und einem Kabel in die positive Ausgangsbuchse (5) des Demonstrationsgerätes (Abb. 3) gesteckt. Die Anode wird mit einer Abgreifklemme und Kabel in die negative Ausgangsbuchse (5) gesteckt (vgl. Abb. 4).

Zusätzlich wird eine Bürette mit Bürettentrichter an ein Stativ angebracht. Dazu wird die Stativstange in den Stativfuß gesteckt und mit der Schraube fixiert. Mit den drei Fußschrauben wird der Stativaufbau so ausgerichtet, dass dieser gerade auf dem Labortisch liegt. Der Bürettenhalter wird an die Stativstange angebracht. In den Bürettenhalter wird die Bürette mit Bürettentrichter angebracht.

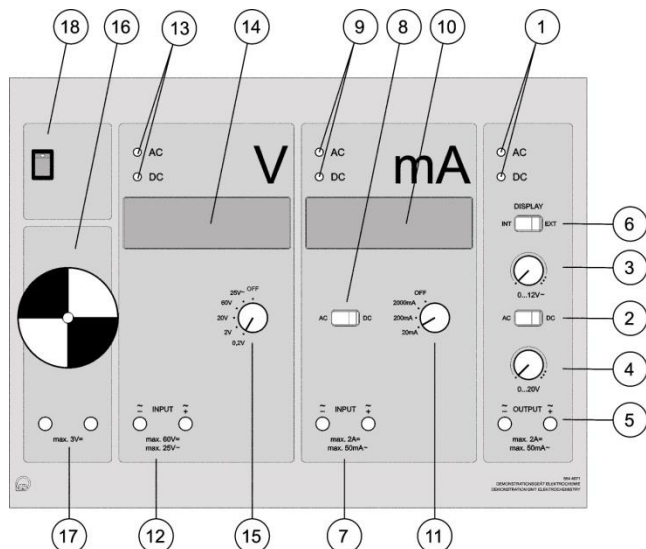


Abb. 3: Skizze des Demonstrationsgeräts.

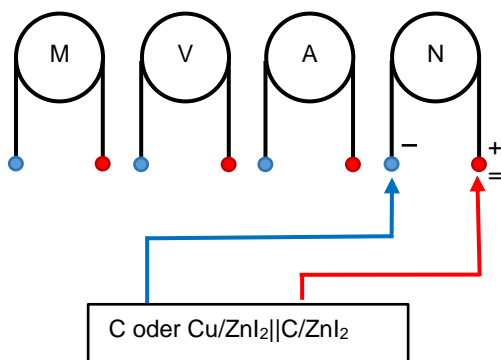


Abb. 4: Schaltung des Versuchs.

Versuchsvorbereitung

Als Elektrolyt werden für jeden Versuch 100 ml einer 0,5 %-igen Zinkiodid-Lösung benötigt. Hierzu werden in einem 500-ml-Messkolben 5 ml (8,2 g) einer 50 %-igen ZnI_2 -Lösung vorgelegt und bis zur 500-ml-Marke mit dest. Wasser aufgefüllt. Zu dieser nun 0,5 %-igen Lösung werden 3 – 5 ml verdünnte Schwefelsäure zugegeben, um ein Ausfallen von Zinkhydroxid während der Reaktion zu verhindern.

Zur Herstellung einer 1 %-igen Stärke-Lösung werden 0,5 g Stärke in einem 100 ml Becherglas vorgelegt, in etwas dest. Wasser gelöst und dann bis zur 50-ml-Marke aufgefüllt.

Zur Herstellung einer 0,1-molaren Natriumthiosulfat-Lösung werden 2,48 g Natriumthiosulfat-5-hydrat in einen Messkolben übergeführt. Den Feststoff in etwas dest. Wasser lösen und bis zur 100-ml-Marke auffüllen. Glasflasche beschriften. Die Lösung ist über einen längeren Zeitraum in der Flasche haltbar.

Versuchsdurchführung

Elektrolyse

Je 50 ml schwefelsaure Zinkiodid-Lösung werden in die Halbzellen mit eingesetzten Elektroden übergeführt. Dann wird das Demonstrationsgerät (Abb. 3) eingeschaltet und mit dem Drehregler (4) die Gleichspannung so hochgeregelt, dass ein Strom von 50 mA fließt. Den Strom genau 5 min lang fließen lassen.

Falls im Anodenraum ein weißer Feststoff gebildet wird, diesen durch Zugabe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure lösen und die Lösung rühren. Bemerke: Der Strom muss dann nachgeregelt werden, da nun eine größere Leitfähigkeit vorliegt.

Die Elektrolyse wird durch Ausschalten des Demogerätes beendet.

Bestimmung der Iod-Menge durch Titration

Der Zelltrogs-Inhalt wird in ein Becherglas (600 ml) übergeführt. Dazu werden die Abgreifklemmen von den Elektroden gelöst. Die Kathode (negativer Pol) wird entnommen und mit dest. Wasser im Becherglas gespült. Nun die Anode (positiver Pol) entnehmen.

Hinweis: Die Elektrode vorsichtig entnehmen, da sich an dieser Iod abgeschieden hat.

Die Elektrode im Becherglas spülen und in diesem stehen lassen, damit sich auch das adsorbierte Iod löst und titriert werden kann. Den Zellinhalt nun vorsichtig in das Becherglas überführen. Den Zelltrogs und das Diaphragma mehrmals mit dest. Wasser spülen und in das Becherglas überführen. Zur titrimetrischen Bestimmung des Iods wird die Bürette mit 0,1-molarer Natriumthiosulfat-Lösung befüllt. Der Meniskus der Lösung sollte dabei auf die Nullmarke zeigen. Mit dem Hahn kann überschüssige Menge ablaufen.

Hinweis: Der Meniskus zeigt dann auf null, wenn der Schellbachstreifen einen Pfeil auf die Nullmarke bildet.

Nun kann die Titration beginnen. Zunächst werden einige Tropfen 0,1 M Natriumthiosulfat-Lösung in das Becherglas gegeben. Das Becherglas wird dabei leicht umgeschwenkt. So viel zugeben, bis die Lösung noch leicht gelb gefärbt ist. Dann als Indikator 2 ml einer 1 %-igen Stärke-Lösung zugeben. Die Lösung färbt sich dunkelbraun bis blau. Nun wird solange weiter titriert, bis die Lösung klar wird. Die zugetropfte Menge wird an der Bürette abgelesen und notiert.

Anschließend wird der Versuch mit 8,5 min und 50 mA, sowie 8,5 min und 100 mA durchgeführt.

Bestimmung der Zink-Menge durch Wägung

Um die abgeschiedene Zink-Menge zu bestimmen, wird zuvor die Kohle-Elektrode durch Wägen tariert. Nach Beendigung

der Elektrolyse wird die Kathode vorsichtig entnommen und zum Trocknen auf ein trockenes Papiertuch gelegt. Anschließend wird die Elektrode gewogen und mit dem tarierten Wert wird die Masse des Zinks ermittelt.

Beobachtung

Elektrolyse

Nach Einschalten der Gleichstromquelle ist an der Anode eine Braunfärbung der Lösung zu sehen. Mit zunehmender Zeit fällt ein brauner Feststoff aus. An der Kathode ist eine Gasentwicklung zu sehen. Es zeigt sich ein silberner Belag.

Titration

Während der Titration ist die Lösung zunächst gelb-braun. Nach Zugabe des Stärke-Indikators färbt sich die Lösung braun-blau. Durch die Titration wird die Lösung entfärbt.

Auswertung

Überprüfung des 1. Faraday-Gesetz

Für die Bestätigung der Faraday-Gesetze wird die Stoffmenge an Iod gemessen, die in einer bestimmten Strommenge entstanden ist.

Die Strommenge lässt sich mit Hilfe der Gleichung

$$Q = I \cdot t$$

berechnen. Dabei wird die Zeit t in Sekunden angegeben. Die verwendeten Strommengen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Stoffmenge von Iod lässt sich durch Titration sehr genau bestimmen. Sie wird über die zugetropfte Titrierlösung berechnet. Dabei ist c die Konzentration der Titrierlösung, V das zugetropfte Volumen und n gibt die Stoffmenge von Iod wieder.

$$c \cdot V = n$$

Einsetzen der Werte liefert für den ersten Messpunkt

$$0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 1,75 \cdot 10^{-3} \text{l} = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{mol} \equiv 0,175 \text{ mmol}$$

Mit der Stoffmenge lässt sich nun auch die Masse des entstandenen Iods bestimmen.

$$m = M \cdot n$$

Einsetzen liefert

$$m = 253,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} \text{mol} = 38 \cdot 10^{-3} \text{g} \equiv 38 \text{ mg}$$

Die entstandene Stoffmenge und Masse von Iod können Tabelle 1 entnommen werden.

Die produzierte Iodmenge kann nun grafisch gegen die Strommenge Q aufgetragen werden (siehe Abb. 5). Es ist zu erkennen, dass die umgesetzte Iodmenge einen linearen Zusammenhang mit der zugeführten Strommenge hat. Mit Hilfe der Geradengleichung kann nun zu jeder Strommenge die produzierte Menge an Iod berechnet werden.

Die Erkenntnis, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Strommenge Q und produzierter Stoffmenge n besteht, ist im ersten Faraday-Gesetz beschrieben.

Tab. 1: Experimentell ermittelten Werte. Strom- und Iodmenge wurden berechnet.

Nr.	Zeit (min)	Elektroden	Stromstärke (mA)	Strommenge (As)	Verbrauch 0,1 M Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung (ml)	Iodmenge mmol	mg
1	5	C/C	50	15	1,75	0,175	44
2	8,5	C/C	50	25,5	2,80	0,28	71
3	8,5	C/C	100	51	4,95	0,495	128

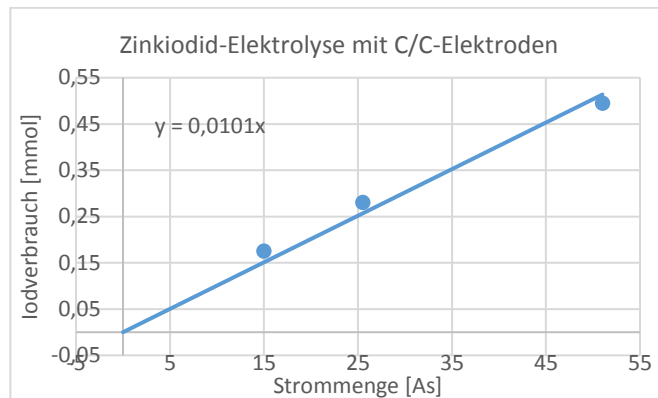


Abb. 5: Überprüfung des Faraday-Gesetzes.

Berechnung der Faraday-Konstante mit dem 2. Faraday-Gesetz

Das zweite Faraday-Gesetz stellt nicht nur den linearen Zusammenhang fest, sondern ermöglicht die Berechnung der Steigung, u.a. mit Hilfe der Faraday-Konstante. Die Bestätigung dieses Gesetzes funktioniert über die Berechnung der Faraday-Konstante.

Um die Faraday-Konstante zu berechnen, wird die Anzahl der geflossenen Ionen pro Stoffmenge benötigt. Es gilt

$$F = \frac{I \cdot t}{n} = \frac{15 \text{ As}}{1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 85\,714 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$$

Die Faraday-Konstante wird für alle 3 Messungen berechnet und ein Mittelwert gebildet. Dieser beträgt 93 272 As/mol und weicht um vernachlässigbare 3,3 % vom Literaturwert 96 485 As/mol ab.

Tab. 2: Über das Faraday'sche-Gesetz konnten die Elektronen pro Stoffmenge berechnet werden.

Nr.	Elektroden	Elektronen/Stoffmenge (As/mol)
1	C/C	85 714
2	C/C	91 071
3	C/C	103 030
	Mittelwert	93 272

Berechnung der theoretisch abgeschiedenen Zinkmenge

Mit dem zweiten Faraday-Gesetz lässt sich auch die theoretisch abgeschiedene Zinkmenge berechnen. Umstellen nach m liefert

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot z}$$

Einsetzen für den dritten Messwert liefert für m

$$m = \frac{0,1A \cdot 510 s \cdot 65,38 \frac{g}{mol}}{96.485 \frac{As}{mol} \cdot 2} = 0,0172g \equiv 17,2 mg$$

Tatsächlich wurden aber 153 mg abgewogen. Grund liegt wahrscheinlich an der adsorptiven Oberfläche der Kohlelektrode (Adsorption von Wasser und Elektrolyt).

Ergebnis

Mit der Elektrolyse von Zinkiodid lassen sich die Faraday-Gesetze sehr gut bestätigen. Mit einer apparativ einfachen Titration wird die abgeschiedene Iodmenge sehr exakt bestimmt. Der lineare Zusammenhang zwischen abgeschiedener Stoffmenge von Iod und Strommenge ist deutlich sichtbar. Über die Faraday-Gesetze können nicht nur abgeschiedene Mengen vorausgesagt werden, sondern auch, wie viel Strom notwendig ist, um eine bestimmte Menge eines Stoffes zu erhalten.

Die abgeschiedene Zink-Menge konnte für eine qualitative Analyse nicht verwendet werden. Die Kohle-Elektrode müsste für einige Tage im Abzug getrocknet werden. Die tatsächlich abgeschiedene Masse m stets geringer ist, als die theoretisch

mögliche. Grund hierfür ist, dass sich die Elektrolysezelle erwärmt und dadurch die geflossene Strommenge erhöht wird (vgl. C4435). Weiterhin kommt es zu Nebenreaktionen, wie die Zersetzung von Wasser. Dadurch treten weitere Stromverluste auf.

Der Versuch kann sowohl mit Kohle/Kohle-Elektroden als auch Kohle/Kupfer-Elektroden durchgeführt werden. Je mehr Versuche durchgeführt werden, desto genauer ist die berechnete Faraday-Konstante.

Reinigung und Entsorgung

Die Lösungen werden nach der Titration in einem Becherglas (600 ml) gesammelt. Zu dieser wird verdünnte Natronlauge zugegeben. Es fällt ein weißer, wolle-artiger Feststoff aus. Diesen über ein Faltenfilter und Trichter mit Filtriergestell filtrieren. Die Mutterlaugen werden nochmals mit Natronlauge versetzt. Fällt kein Niederschlag mehr aus kann die Lösung in den Abzug entsorgt werden. Der Filter wird im Abzug getrocknet und kann anschließend im Abfall für anorganische Feststoffe entsorgt werden.

