

Protokoll E1

Bestimmung der FARADAY–Konstante durch innere Elektrolyse

Till Biskup

Matrikelnummer: 155567

Gruppennummer: 23

04. August 1999

Einführung

Aufgabenstellung

Bestimmung der FARADAY–Konstante nach der Methode der inneren Elektrolyse bei vorgegebenen Elektrolytkonzentrationen.

Grundlagen

In jeder galvanischen Zelle, in der ein Strom fließt, findet Stofftransport und chemischer Stoffumsatz statt. Die Ionentheorie, die den Stofftransport in diesen Zellen beschreibt, indem sie postuliert, daß Salze in Lösungen nicht in Form von Molekülen, sondern kleinen elektrisch geladenen Teilchen — Ionen — vorliegen, wurde 1884 vom schwedischen Chemiker SVANTE ARRHENIUS aufgestellt und stieß zunächst auf Widerspruch. Die grundlegenden Zusammenhänge zwischen der bei einer elektrochemischen Reaktion abgeschiedenen Stoffmenge und der dafür aufgewandten Elektrizitätsmenge wurden dagegen schon fünfzig Jahre früher, 1834, von MICHAEL FARADAY erkannt und in den nach ihm benannten Gesetzen formuliert.

Das Erste FARADAYSche Gesetz besagt, daß die Masse m des bei einer Elektrolyse an einer Elektrode abgeschiedenen Stoffes der Elektrizitätsmenge Q proportional ist, die durch den Elektrolyten geflossen ist:

$$m \propto Q \tag{1}$$

$$m = k \cdot Q \tag{2}$$

Mit

$$Q = I \cdot t \tag{3}$$

folgt

$$m = k \cdot I \cdot t \tag{4}$$

Der Proportionalitätsfaktor k ist eine stoffspezifische Konstante und hängt nach folgender Beziehung mit der molaren Masse M des betreffenden Stoffes zusammen:

$$k = \frac{M}{z \cdot F} \quad (5)$$

wobei F die FARADAY-Konstante und z die Reaktionsladungszahl, d. h. die Anzahl der pro Formelsatz ausgetauschten Elektronen, bezeichnet. Durch Kombination der Gleichungen (4) und (5) ergibt sich schließlich

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (6)$$

Diese Gleichung kann mittels Gleichung (3) und der Beziehung

$$n = \frac{m}{M} \quad (7)$$

durch Umstellen in die im Praktikum Verwendung findende Form gebracht werden:

$$I \cdot t = Q \quad (8)$$

$$n \cdot z_R \cdot F = Q \quad (9)$$

I — geflossener Strom

t — Zeit der Elektrolyse

Q — elektrische Ladungsmenge

n — elektrochemisch umgesetzte Stoffmenge

z_R — Zahl der ausgetauschten Elektronen

F — Faradaykonstante

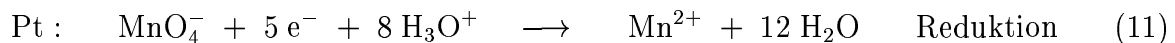
Wird die Stromstärke I während des Versuches nicht konstant gehalten, muß zur Ermittlung der geflossenen Ladungsmenge die Stromstärke I über die Zeit t integriert werden:

$$Q = \int_0^t I \, dt \quad (10)$$

Die innere Elektrolyse (auch Kurzschlußelektrolyse genannt) bedient sich der Möglichkeit, die Analysenlösung als Elektrolytphase einer galvanischen Zelle zu verwenden, wobei der zu untersuchende Stoff in einer freiwilligen Zellreaktion umgesetzt wird. Durch den aus dem vollständigen Verbrauch des Elektrolyten resultierenden Potentialsprung — zur Darstellung vgl. die Abbildungen 2, 3 und 4 — wird das Ende des Prozesses markiert.

Permanganat kann in schwefelsaurer Lösung kathodisch zu Mn^{2+} umgesetzt werden. Als Anode dient in diesem Falle eine Zinkelektrode, als Kathode eine Platinelektrode. Die Elektrodenreaktionen für diesen Versuchsaufbau lauten dann im einzelnen wie folgt:

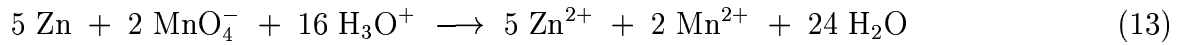
Kathode



Anode



Gesamtelektrodenreaktion:



Da die Reduktion des Permanganates an der Platinelektrode gehemmt ist, findet ein Redoxmediator gemäß



Verwendung.

Da im vorliegenden Versuch bekannte Mengen an Permanganat umgesetzt werden und die Ladungsmenge durch Messung bzw. Konstanthalten des Stromes bekannt ist, kann aus den Ergebnissen die FARADAY-Konstante experimentell ermittelt werden.

Versuchsdurchführung

Meßprinzip

Messung des Elektrodenpotentials einer Redox-Indikatorelektrode gegen eine Bezugs- elektrode in Abhängigkeit vom zeitlichen Stoffumsatz. Ermittlung der geflossenen Ladungsmenge über ein Kupfercoulometer und durch die zeitliche Integration der Stromstärke.

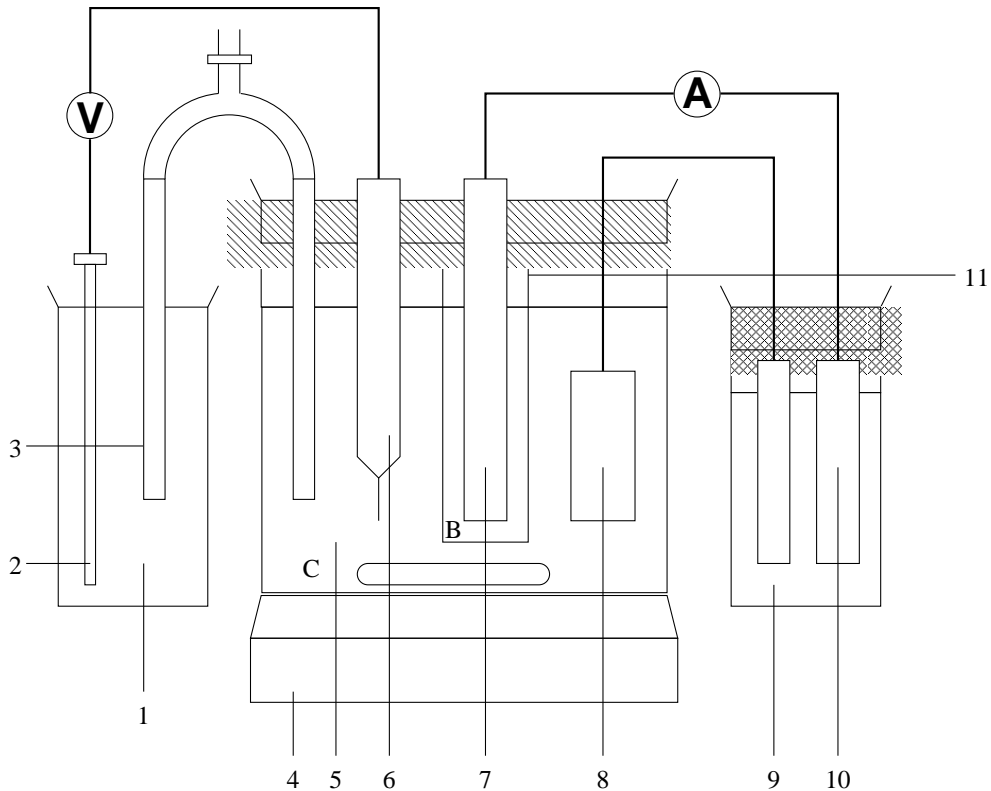


Abbildung 1: Schema des Versuchsaufbaus: Meßzelle für die innere Elektrolyse

Becherglas mit gesättigter KCl-Lösung (1), Bezugs- elektrode (2), Stromschlüssel (3), Rührmotor mit Magnetrührer (4), Reaktionsgefäß mit KMnO_4 -Lösung (5), Platinindikatorelektrode (6), justierbarer Zinkstab (7), Platinelektrode (8), Kupfercoulometer mit ÖTTELScher Lösung (9), Kupferblech (10), Glasfritte zum Trennen von Anoden- und Kathodenraum (11).

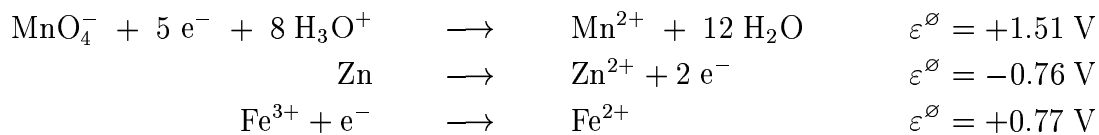
Auswertung

Aufgaben

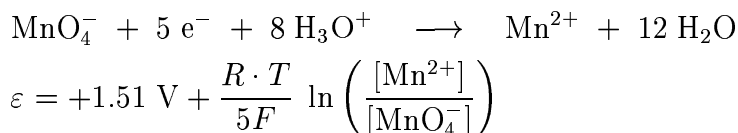
1. Formulieren Sie die an den einzelnen Elektroden ablaufenden Elektrodenreaktionen und beschreiben Sie die Elektrodenpotentiale mittels den entsprechenden NERNST-schen Gleichungen.
2. Tragen Sie den Strom J und die Zellspannung U_Z gegen die Zeit t auf. Beachten Sie, daß zur Zeit t_1 (Wendepunkt der $U_Z(t)$ -Kurve) der vollständige Umsatz des Permanganats gegeben war. Bestimmen Sie daraus die Ladungsmenge Q_1 und die FARADAYkonstante.
3. Berechnen Sie die FARADAYkonstante aus der umgesetzten Ladungsmenge Q_2 (mit t_2) und der Masse des abgeschiedenen Kupfers entsprechend Gleichung (2).
4. Vergleichen Sie die Ergebnisse der Bestimmung der FARADAYkonstante über den Kaliumpermanganatumsatz und die Kupferabscheidung.
5. Diskutieren Sie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei Variation der Kaliumpermanganatkonzentration.

1. Elektrodenreaktionen und Elektrodenpotentiale

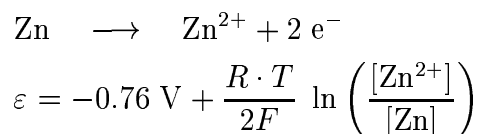
$$\varepsilon = \varepsilon^\ominus + \frac{R \cdot T}{zF} \ln \left(\frac{\prod_i a_{i,\text{Ox}}^{\nu_i}}{\prod_j a_{j,\text{Red}}^{\nu_j}} \right) \quad \text{NERNST'sche Gleichung}$$



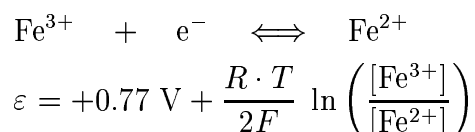
Kathode



Anode



Redoxmediator



2. Auftragung von I und U_Z gegen t und Bestimmung von Q_1 und F

Auftragung von I gegen t : Da der Strom I während des Versuchs konstant bei 35 mV gehalten wurde, erfolgt keine Auftragung gegen die Zeit t .

Auftragung von U_Z gegen t : vgl. die Abb. 2, 3 und 4, S. 7f.

$$I \cdot t = Q$$

$$Q = \int_0^t I dt = I \cdot t \Big|_{t_0=0}^{t_1}$$

$$F = \frac{Q}{n \cdot z_R}$$

$$I = 35 \text{ mV} = 0.035 \text{ V}$$

$$z_R = 5$$

$$v_{\text{KMnO}_4} = 10 \text{ ml}$$

$$v_{\text{KMnO}_4} = 15 \text{ ml}$$

$$v_{\text{KMnO}_4} = 20 \text{ ml}$$

$$t_1 = 1400 \text{ s}$$

$$t_1 = 2060 \text{ s}$$

$$t_1 = 2860 \text{ s}$$

$$Q_1 = 49 \text{ C}$$

$$Q_1 = 72.1 \text{ C}$$

$$Q_1 = 100.1 \text{ C}$$

$$n_{\text{KMnO}_4} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{KMnO}_4} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{KMnO}_4} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$F = 98000 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$F = 96133 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$F = 100100 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Berechnung von F aus Q_2 und der Masse des abgeschiedenen Kupfers

$$I \cdot t = Q$$

$$Q = \int_0^t I dt = I \cdot t \Big|_{t_0=0}^{t_1}$$

$$F = \frac{Q}{n \cdot z_R}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$I = 35 \text{ mV} = 0.035 \text{ V}$$

$$z_R = 2$$

$$M_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$v_{\text{KMnO}_4} = 10 \text{ ml}$$

$$v_{\text{KMnO}_4} = 15 \text{ ml}$$

$$v_{\text{KMnO}_4} = 20 \text{ ml}$$

$$t_2 = 1840 \text{ s}$$

$$t_2 = 2520 \text{ s}$$

$$t_2 = 3240 \text{ s}$$

$$Q_2 = 64.4 \text{ C}$$

$$Q_2 = 88.2 \text{ C}$$

$$Q_2 = 113.4 \text{ C}$$

$$m_{\text{Cu}} = 0.0185 \text{ g}$$

$$m_{\text{Cu}} = 0.0459 \text{ g}$$

$$m_{\text{Cu}} = 0.0456 \text{ g}$$

$$n_{\text{Cu}} = 2.91 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cu}} = 7.22 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cu}} = 7.18 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$F = 110653 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$F = 61080 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$F = 78969 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Vergleich der Ergebnisse für F

Versuch	KMnO ₄ -Umsatz		Cu-Umsatz	
	F [C · mol ⁻¹]	Fehler [%]	F [C · mol ⁻¹]	Fehler [%]
1	98000	1.6	110653	14.7
2	96133	0.4	61080	36.7
3	100100	3.7	78969	18.2

5. Diskussion der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Wie auch aus dem Vergleich der Fehler aus Aufgabe 4 deutlich wird, ist die Reproduzierbarkeit der Werte für die Errechnung der FARADAY-Konstante aus dem KMnO₄-Umsatz relativ gut. Die aus dem Cu-Umsatz gewonnenen Werte fallen dagegen durch ihren relativ hohen Fehler zwischen 15% und knapp 40% auf, von Reproduzierbarkeit im Sinne brauchbarer Meßwerte kann hier also nicht gesprochen werden.

Fehlerbetrachtung und Diskussion

Die Fehler sind als Prozent-Angaben in der Tabelle in Aufgabe 4 aufgeführt. Wie schon unter Punkt 5. aufgeführt, fallen die Cu-Werte durch ihren großen Fehler aus dem Rahmen. Eine mögliche Erklärung, deren Einfluß ich allerdings nicht einschätzen kann, wäre, daß die verwendete ÖTTELSche Lösung verunreinigt oder verbraucht war — sie wird bei jedem Versuch wiederverwendet und nach Versuchsende in das Vorratsgefäß zurückgegeben.

Naheliegender ist vielleicht ein Meßfehler bei der Gewichtsbestimmung des an der Elektrode abgeschiedenen Kupfers: Der Vergleich der Werte für den zweiten und dritten Versuchsdurchgang zeigt, daß der Wert des zweiten im Widerspruch zu der theoretischen Überlegung sogar größer als der des dritten Versuchs ist. Bei so kleinen Massen kommt hier ein Meßfehler, zum Beispiel durch ungenügendes Abtrocknen der Elektrode oder beim Abtrocknen entferntes Kupfer in Betracht. Mit mehr Aufmerksamkeit auf dieser Tatsache müßten sich bessere Werte erzielen lassen.

Zum Schluß sei auch noch angemerkt, daß durch genauere Nachregulierung der Stromstärke, für sehr exakte Messungen evtl. über eine entsprechende Regelung, die die Eintauchtiefe der Zn-Elektrode in Lösung B selbständig reguliert, mit Sicherheit auch für die Bestimmung über den KMnO₄-Umsatz genauere Werte erzielt werden könnten.

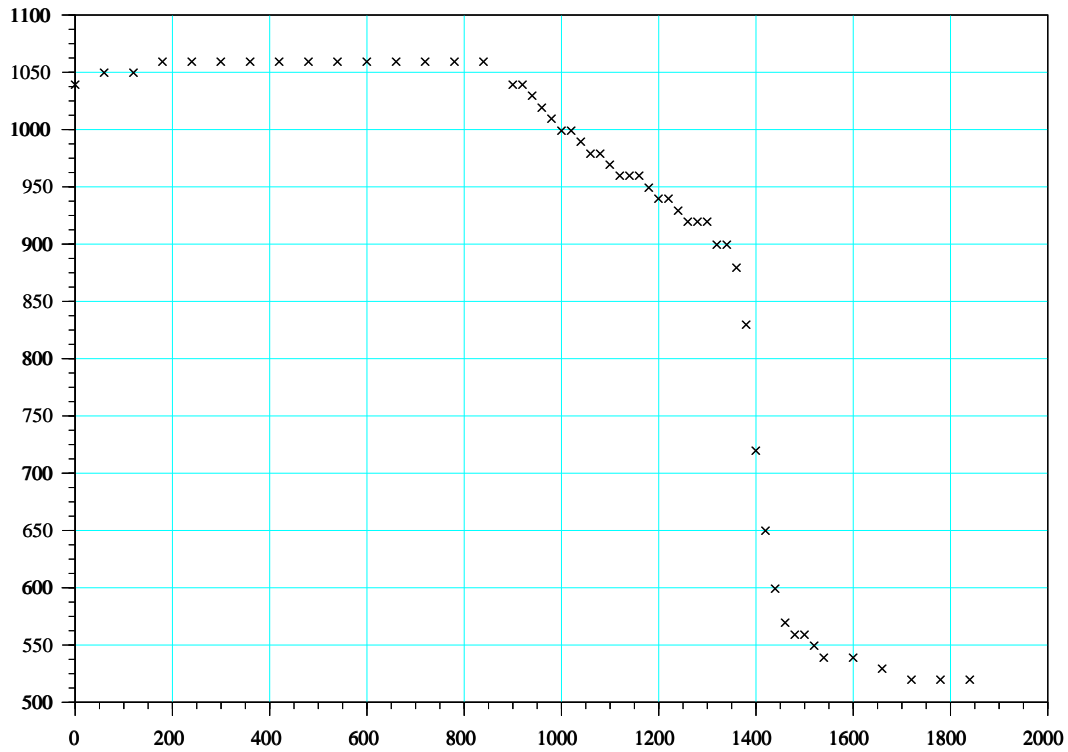


Abbildung 2: Auftragung von U_Z gegen t für $v_{\text{KMnO}_4} = 10 \text{ ml}$

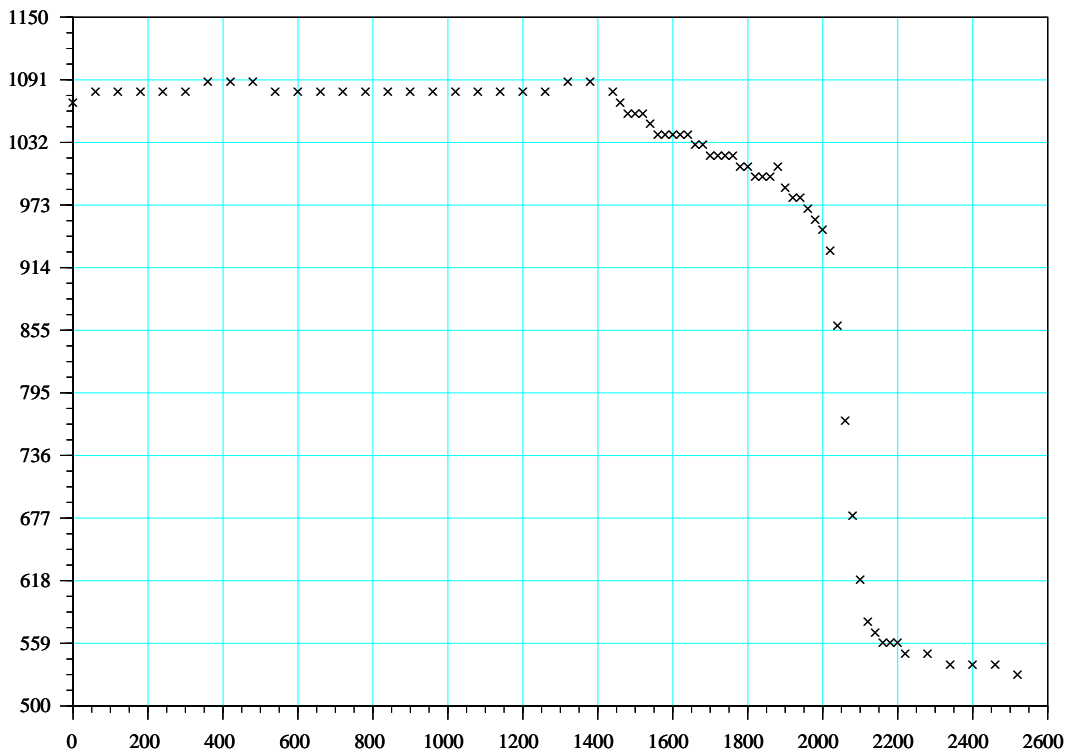


Abbildung 3: Auftragung von U_Z gegen t für $v_{\text{KMnO}_4} = 15 \text{ ml}$

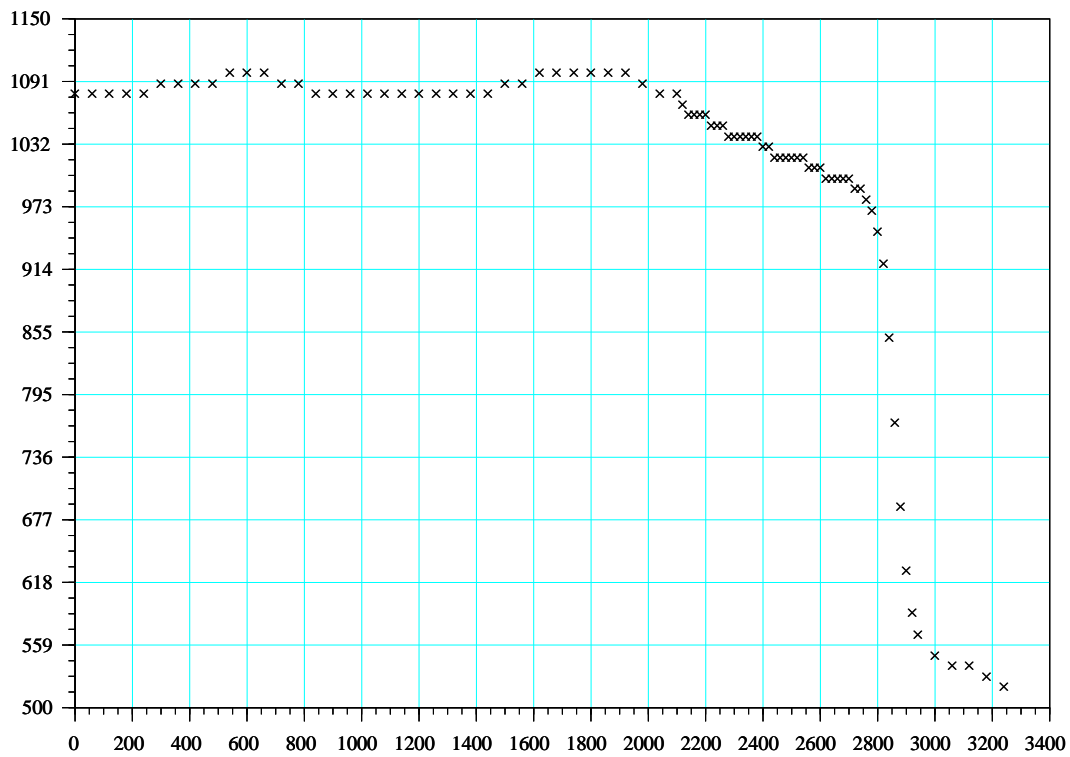


Abbildung 4: Auftragung von U_Z gegen t für $v_{\text{KMnO}_4} = 20 \text{ ml}$