Zweites Kapitel.

Das FARADAY'sche Gesetz.

§ 1. Erklärung des Gesetzes.

Das FARADAY'sche Gesetz zerfällt in zwei Teile. Der erste beschäftigt sich mit dem Zusammenhang zwischen Elektricitätsmenge und Stoffmenge bei einem Elektrolyten, der zweite mit dem Zusammenhang von gleichen Elektricitätsmengen und den Stoffmengen verschiedener Elektrolyte.

Die erste Gesetzmäßigkeit läßt sich dahin zusammenfassen, daß die während gleicher Zeiträume an den Elektroden abgeschiedenen Mengen der Ionen der Stromintensität direkt proportional sind.

Leitet[1] man z. B. durch eine Lösung von Silbernitrat, in welche zwei Silberelektroden tauchen, Ströme ein, deren Intensitäten durch Wahl der Widerstände sich wie 1 : 2 : 4 verhalten, und führt man die Zersetzung für jede der drei Stromintensitäten eine gleiche Zeitdauer durch, so ergiebt die Wägung der Kathode, an der sich das Silber niedergeschlagen hat, folgende Resultate:

Stromintensität	Während 10 Std. abgeschiedene Silbermenge in mg
1	130·93 130·50
2	258·78 259·17
4	518·33.

Aus diesen Daten erhellt die Richtigkeit des obigen Gesetzes.

Konzentration der Lösung, Temperatur, Form der Elektroden sind ohne jeden Einfluß auf seine strenge Giltigkeit.

Auf dieser Thatsache beruht die Konstruktion der weiter unten beschriebenen Gewichtsvoltameter zur Bestimmung der Stromintensität.

Die zweite von FARADAY erkannte Gesetzmäßigkeit, welche gemeinhin als das FARADAY'sche Gesetz bezeichnet wird, sagt aus, daß durch gleiche Elektricitätsmengen die Ionen im Verhältnisse ihrer chemischen Äquivalentgewichte ausgeschieden werden. Dieses Gesetz gilt sowohl für die an den beiden Elektroden einer Zelle abgeschiedenen Stoffmengen, als auch für die an den Elektroden entladenen Ionen verschiedener Elektrolyte.

[1] Versuche von BUFF aus: JAHN, Grundriß der Elektrochemie. S. 20.

Der erste Fall läßt sich durch die Zersetzung von angesäuertem Wasser leicht experimentell veranschaulichen. Es bildet sich Knallgas; auf jedes Volum Sauerstoff, welches durch die elektrolytische Zersetzung sich entwickelt, kommen zwei Volumina Wasserstoff. Oder die Gewichte der ausgeschiedenen Gase verhalten sich wie 8:1, stehen also im Verhältnisse ihrer chemischen Äquivalentgewichte.

Der experimentelle Beweis des zweiten Falles wird in der Art ausgeführt, daß eine Reihe von mit verschiedenen Elektrolyten gefüllten Zellen hintereinander in denselben Stromkreis eingeschaltet werden, so daß durch jede der Zellen dieselbe Elektrizitätsmenge (Intensität) hindurchfließt. Wendet man als Elektrolyte Metallsalze an, so können die verschiedenen ausgeschiedenen Metalle direkt gewogen werden.

So elektrolysierte Hittorf gleichzeitig eine Lösung von Kupfersulfat und Silbernitrat. Die nach Unterbrechung des Stromes ausgeschiedene Kupfermenge betrug 0·2975 g, das Gewicht des niedergeschlagenen Silbers betrug 1·008 g.

Das Molekulargewicht des Silbers ist 108, das des Kupfers 63. Da das letztere im Kupfersulfat zweiwertig ist, so hat das Verhältnis der Äquivalentgewichte den Wert $\frac{108}{63/2} = \frac{108}{31.5} = 3{\cdot}43$. Das Verhältnis der abgeschiedenen Silber- und Kupfermenge $\frac{1{\cdot}008}{0{\cdot}2975} = 3{\cdot}39$. Es findet also eine genügend genaue Übereinstimmung statt.

So fand Vanni das Verhältnis der ausgeschiedenen Kupfermenge zu der durch den gleichen Strom niedergeschlagenen Silbermenge zu 0·2938, während sich 0·2934 berechnet.

Auf 0·6595 g ausgeschiedenes Silber müßten der Theorie nach sich 0·1984 g Zink abscheiden, während der Versuch 0·1996 g ergab.

Für viele Metalle ist das Äquivalentgewicht nicht konstant, die Wertigkeit wechselt, wie z. B. bei dem Kupfer, das ein- und zweiwertig, bei dem Eisen, das zwei- und dreiwertig u. s. w. sein kann. Für solche Metalle gilt das Faraday'sche Gesetz in der Form, daß die Wertigkeit mithin das Äquivalentgewicht durch die gerade bei der Elektrolyse verwandte Verbindung definiert ist.

So scheidet aus einer Kupferchlorürlösung, in der das Äquivalentgewicht des Kupfers 63 ist, der gleiche Strom die doppelte Menge Kupfer ab, wie in einer Kupferchloridlösung, in welcher bei der Zweiwertigkeit des Kupfers dessen Äquivalent-

gewicht 31·5 ist. Bei Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz ist das Verhältnis der durch denselben Strom gefällten Eisenmengen, wie 2 : 3.

Was hier für die Kationen wegen der bequemeren experimentellen Ausführung gesagt ist, gilt natürlich genau so für die Anionen. Das Gesetz sagt ja aus, daß die Menge des ausgeschiedenen Anions zu der des ausgeschiedenen Kations in einer Zelle stets im Verhältnis der Äquivalentgewichte steht, so daß ganz allgemein die gleiche Gültigkeit für Anionen und Kationen verschiedener Elektrolyte daraus folgt.

§ 2. Experimenteller Beweis.

Versuch 1. Zum Beweise, daß die Mengen der ausgeschiedenen Ionen bei gleicher Dauer der Zersetzung den angewandten Stromintensitäten proportional sind, diene folgender Versuch.

Man bringt in einen Stromkreis, welcher ein Ampèremeter enthält, eine Lösung von Kaliumsilbercyanid, erhalten aus 200 g Wasser, 3 g Silbernitrat und 5 g Cyankalium. Als Zersetzungszelle verwendet man die bei quantitativen Bestimmungen gebräuchliche Anordnung und wählt als Kathode die vor dem Versuch gewogene Platinschale. Man läßt nun einen Strom von bestimmter Intensität etwa 30 Minuten lang die Zelle passieren, spült die Platinschale schnell mit Wasser und Alkohol gründlich ab, trocknet bei 120° und bestimmt durch eine neue Wägung die Menge des niedergeschlagenen Silbers.

Es bietet keine Schwierigkeit, die Intensität während des Versuches konstant zu halten, da der Widerstand der Lösung sich nicht merklich ändert. Eine etwa eintretende Zunahme der Intensität läßt sich durch Stöpselung im Rheostaten leicht regeln.

Die gereinigte und abermals gewogene Schale wird nun nach Füllung mit derselben Lösung in den Stromkreis zurückgebracht, der nunmehr von einem Strome durchflossen wird, dessen Intensität von dem im ersten Versuch verwandten erheblich abweicht. Man erreicht diese Variation durch Ein- nnd Ausschaltung größerer Widerstände (15—20 Ohm) im Rheostaten. Nach genau 30 Minuten wird der Versuch abermals unterbrochen und durch Wägung die nunmehr ausgeschiedene Silbermenge bestimmt.

Für eine dritte Intensität mag der Versuch noch einmal in gleicher Weise durchgeführt werden.

Waren die Intensitäten der drei Versuche i_1, i_2 und i_3, die ausgeschiedenen entsprechenden Silbermengen m_1, m_2 und m_3, so

muß der Versuch die Richtigkeit des FARADAY'schen Gesetzes durch das Eintreffen der Proportion ergeben:

$$i_1 : i_2 : i_3 = m_1 : m_2 : m_3.$$

Verwendet man eine Kupferlösung zum Versuch, so bereite man sich dieselbe durch Mischung von 100 cm³ einer gesättigten Kupfersulfatlösung mit 100 cm³ Wasser und 15 cm³ Salpetersäure.

Ausführung und Resultat sollen dieselben wie bei den ersterwähnten Versuchen sein.

Auf der strengen Gültigkeit der erwähnten Beziehungen beruhen die im vierten Kapitel erwähnten Gewichts- und Knallgasvoltmeter zur Bestimmung der Stromintensität. Wendet man zur Zersetzung angesäuertes Wasser, welches Knallgas entwickelt, an, so kann man direkt am Knallgasvoltmeter den Versuch anstellen, oder in einem HOFMANN'schen Zersetzungsgefäß zum getrennten Auffangen von Wasserstoff und Sauerstoff. Bei diesen Messungen tritt an Stelle der Wägungen die einfachere, direkte Volumablesung.

Versuch 2. Die nämliche Strommenge macht in den verschiedenen Elektrolyten gleich viel Valenzen frei oder führt sie in andere Kombinationen über.

Zum Beweise dieses Gesetzes diene folgende Versuchsreihe.[1]

Der experimentellen Bequemlichkeit halber sei die Ableitung nur für die Kationen gegeben.

„In den Kreis eines von 4 bis 5 Akkumulatoren gelieferten Stromes schalte man einen Rheostaten, mittels dessen der Strom anfangs abzuschwächen ist, einen HOFMANN'schen Wasserzersetzungsapparat und vier prismatische Tröge aus Glas, von denen zwei, G_1 und G_2, nebst dem HOFMANN'schen Apparat in Fig. 44 dargestellt sind. In jedem der Tröge ragen die Elektrodenbleche a und k hinab, deren Zuleitungsdrähte mit den Kupferblechstreifen $S\,S$ mittels Klemmschrauben befestigt sind. Die Kathoden bestehen sämtlich aus Platin; sie sind vor dem Versuche mit rauchender Salpetersäure sorgfältig zu reinigen und genau zu wägen. Als Anoden-

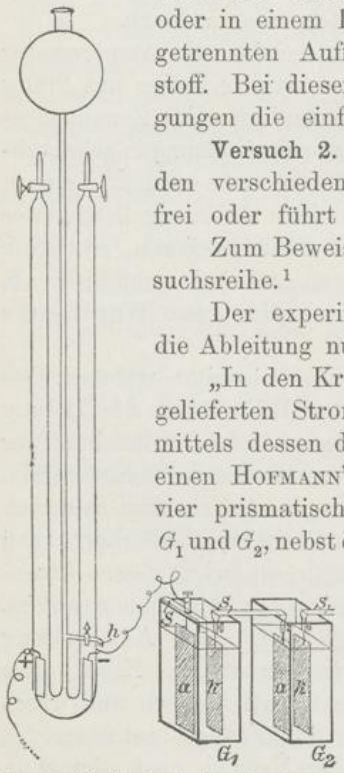

Fig. 44. Elektrolytische Zersetzung.

[1] LÜPKE, Grundzüge der Elektrochemie. S. 26.

metall ist entweder ebenfalls Platin oder das im Elektrolyten enthaltene Metall zu verwenden.

Bei der Auswahl der Elektrolyte ist zu berücksichtigen, daß die Metallniederschläge an den Kathoden festhaften müssen und daß die Wertigkeit ihrer Atome möglichst verschieden ist. Dementsprechend sind zu empfehlen:

1. Eine Kaliumsilbercyanidlösung, erhalten aus 200 g Wasser, 3 g Silbernitrat und 5 g Kaliumcyanid.

2. Eine Kupferchlorürlösung, die man durch Auflösen von 3 g des käuflichen, mit Wasser auf dem Filter zu waschenden Salzes in Chlorwasserstoffsäure und Verdünnen auf 200 cm^3 darstellt.

3. Eine Kupfersulfatlösung, die aus 100 cm^3 gesättigter Lösung, 100 cm^3 Wasser und 15 cm^3 Salpetersäure besteht.

4. Eine Zinntetrachloridlösung, die man erhält, wenn man 1 g Stanniol in Chlorwasserstoffsäure löst, die freie Säure nach Hinzufügung einiger Tropfen Brom fast vollständig abdampft und dann 100 cm^3 Wasser und 100 cm^3 gesättigter Ammoniumbioxalatlösung zusetzt.

In den HOFMANN'schen Wasserzersetzungsapparat ist Schwefelsäure in einer Verdünnung von 1 : 12 zu füllen.

Nach der etwa 30 Minuten dauernden Elektrolyse sind die Kathodenbleche mit Wasser abzuspülen, mit Alkohol und Äther gut zu trocknen und zu wägen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate eines Versuches übersichtlich geordnet.

Elektrolyt	I. Verdünnte Schwefels. 1 : 12	II. $KAgCy_2$	III. $CuCl$	IV. $CuSO_4$	V. $SnCl_4$
Elektrodenmaterial	Pt – Pt +	Pt – Ag +	Pt – Cu +	Pt – Cu +	Pt – Pt +
Menge der abgeschiedenen Kationen	67 cm^3 H = 6·002 mg H	650 mg Ag	380 mg Cu	190 mg Cu	170 mg Sn
Auf 1 mg H kommen:	1 mg H	108·2 mg [1]Ag^{I}	63·6 mg Cu^{I}	31·8 mg Cu^{II}	28·3 mg Sn^{IV}
Atomgewichte	1	107·6	63·3	63·3	117·8
Fehler in %	—	+ 0·6%	+ 0·4%	+ 0·4%	– 4%

[1] Die kleinen römischen Ziffern bedeuten die Wertigkeit der Metalle.

Die Zahlen für die abgeschiedenen Mengen der Kationen ergeben, wenn sie auf einen Teil Wasserstoff bezogen werden, in der That nahezu diejenigen Mengen der Metalle, welche einer einzelnen Valenz ihrer Atommenge entsprechen; denn in der Lösung II und III sind die Silber- bezw. Kupferatome einwertig, in IV sind die Kupferatome zweiwertig und in V die Zinnatome vierwertig. Das FARADAY'sche Gesetz ist mithin durch diesen Versuch genügend demonstriert."

§ 3. Gültigkeit des FARADAY'schen Gesetzes bei sehr schwachen Strömen.[1]

Versuch 3. Um die Gültigkeit des elektrolytischen Grundgesetzes bei minimalen Stromintensitäten zu beweisen, bedarf man Stromquellen von großer Beständigkeit und Konstanz, wie solche heutzutage in Akkumulatorenbatterien zur Verfügung stehen. BUFF, dessen Untersuchungen die nachfolgenden Versuche entnommen sind, bediente sich DANIELL'scher Elemente, bei welchen durch sinnreiche Vermeidung der Endosmose und der aus ihr folgenden Stromschwankungen für lange Zeit ein konstanter Strom gewonnen wurde.

Um das Verhältnis der elektrolytischen Wirkung zur Stromstärke zu prüfen, wurde als Zersetzungsflüssigkeit eine Lösung von neutralem, salpetersaurem Silber gewählt. In dieselbe tauchten zwei Silberstreifen, so daß unter dem Einfluß des Stromes von dem einen Streifen Silber in die Flüssigkeit eintrat und an dem andern sich absetzte.

Ein Wechsel der Stromstärke wurde durch Einschaltung ungleich langer Drähte erzielt. Hierzu dienten zwei ganz gleich beschaffene, sehr dünne und so lange Kupferdrähte, daß jeder für sich einen Leitungswiderstand gleich dem eines Silberdrahtes von 1·5 mm Durchmesser bei 1 800 000 m Länge ausübte. Je nachdem beide Drähte r und r' hintereinander, oder nur einer derselben oder endlich beide nebeneinander als Draht von doppeltem Querschnitt in den Kreis eingeschaltet wurden, entstanden daher drei Ströme, deren Stärken sich nahe wie 1 zu 2 zu 4 verhalten mußten.

Diese Drähte bildeten zugleich das Multiplikatorgewinde eines Galvanometers, so daß man aus der durch einen Strom bewirkten

[1] BUFF, Lieb. Ann. **85**, S. 1.

Ablenkung der Nadel jeden Augenblick imstande war, den Grad der Beständigkeit des Stromes zu kontrollieren.

Hier folgen die Resultate einiger Versuche:

Nr.	Länge des Drahtes	Ablenkung der Nadel	Dauer des Stromes in Minuten	Silberniederschlag in mg gefunden	berechnet auf 6000′
1	$r + r'$	$78^0 \cdot 15$	1756	38·3	130·93
2	$r + r'$	$78^0 \cdot 15$	2547	55·4	130·56
3	r	$78^0 \cdot 13$	1393	60·1	259·78
4	r'	$78^0 \cdot 0$	1411	60·95	258·17
5	$^1/_2\, r$	$83^0 \cdot 5$	720	62·2	518·33

Die hier bezeichneten Ablenkungen sind nicht Mittelwerte, sondern waren während der ganzen Dauer der betreffenden Versuche unveränderlich. Die ausgeschiedenen Silbermengen in den ersten beiden Versuchen sind, wie man sieht, fast genau der Zeit proportional. Die Versuche 3 und 4 enthalten durch das Ergebnis der Elektrolyse einen Beleg für die genau gleiche Länge der Drähte r und r'. Ferner sieht man, daß bei der halben Drahtlänge die Quantität des in der Zeiteinheit niedergeschlagenen Silbers fast verdoppelt wurde. Der kleine Unterschied erklärt sich aus dem Umstande, daß der Leitungswiderstand des Elementes und der Zersetzungszelle nicht ganz verschwindend war.

Um zu erfahren, ob die zersetzende Kraft schwacher Ströme in verschiedenen Querschnitten sich gleich bleibt, wurden zwei Zellen mit Silberlösung, sowie die ganze Drahtlänge $r + r'$ mit dem konstanten Elemente verbunden. Der Strom blieb fast 9 Tage, nämlich 12 539 Minuten hindurch, ununterbrochen im Gange. Nach dieser Zeit fand man in der einen Zersetzungszelle:

Gewichtsverlust des positiven Silberstreifens = 267·0 mg

Gewichtszunahme des negativen Silberstreifens = 266·6 mg,

in der anderenen Zersetzungszelle:

Gewichtsverlust des positiven Silberstreifens = 267·6 mg

Gewichtszunahme des negativen Silberstreifens = 267·4 mg.

Die verwendete Silberlösung enthielt in 1 ccm Flüssigkeit 25 mg neutrales salpetersaures Silber. Um einen etwaigen Einfluß einer Verschiedenheit des Konzentrationsgrades kennen zu lernen, wurde noch eine verdünntere Lösung gebildet, welche nur 10 mg des Silbersalzes in 1 ccm Flüssigkeit enthielt.

Zwei Zellen, mit diesen Lösungen gefüllt, wurden zugleich mit dem Drahte *r* in den Kreislauf des Stromes gebracht. Der Versuch dauert $51^1/_2$ Stunden. Nach dieser Zeit hatte der negative Silberstreifen in der Zelle mit konzentrierter Lösung um 124·66 mg an Gewicht zugenommen. Der negative Silberstreif in der Zelle mit verdünnterer Lösung war um 124·16 mg schwerer geworden.

Der Verdünnungsgrad hat hiernach keinen Einfluß auf das Ergebnis der Elektrolyse.

Versuch 4. Silber- und Kupferausscheidung durch schwache Ströme.[1] Eine Silbernitratlösung und eine Kupferlösung wurden in einen Stromkreis geschaltet. Während die Silberlösung zwei Silberelektroden erhielt, wurden für die Kupferlösung eine Kupferanode und eine Platinkathode gewählt. Zur Messung kamen die Gewichtszunahmen der beiden Kathoden. Das auf der Platinplatte abgeschiedene Kupfer wurde nach beendigtem Versuche mit ausgekochtem Wasser vom anhängenden Kupfervitriol gereinigt, dann rasch unter die Luftpumpe gebracht und mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure vollkommen getrocknet.

Es zeigte stets, wenigstens an der Oberfläche, einen Anflug von Oxydul, von welchem es durch Ausglühen in einem Strome reinen Wasserstoffgases befreit werden mußte.

Um eine Oxydation des Kupfers während der Dauer des Zersetzungsprozesses möglichst zu verhüten, wurde die Kupferlösung zuvor luftfrei gemacht. Einige Zersetzungen wurden ganz unter der Luftpumpe ausgeführt. Auch wurde zweckmäßig während der Dauer des Versuches Wasserstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet. Aber selbst das im Wasserstoff ausgeglühte und dadurch rein metallische Kupfer überzog sich bald und sogar schon während des Abwiegens teilweise mit Oxydul. Die Leichtigkeit, womit das elektrisch niedergeschlagene Kupfer Sauerstoff aus der Luft aufsaugt, ist wohl die Ursache, warum immer etwas mehr Kupfer gefunden wurde, als dem Äquivalente des Silbers entspricht.

Die Resultate der einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen der vierten Spalte bezeichnen die den gefundenen Silbermengen wirklich entsprechenden Kupfergewichte. Sie lassen bei der Schwierigkeit der genauen

[1] Buff, Lieb. Ann. **85**, S. 14.

Bestimmung des elektrisch ausgeschiedenen Kupfers keinen Zweifel an der Gültigkeit des FARADAY'schen Gesetzes.

Dauer des Versuches in Minuten	Silbermenge gefunden mg	Kupfermenge gefunden mg	Kupfermenge berechnet mg	Verhältnis der Stromstärken
2669	107·4	33·9	31·44	1
1236	534·5	157·9	156·50	10·7
1397	683·85	200·6	200·20	12·1
1029	535·7	157·6	156·83	13·2
458	862·4	257·8	252·50	46·5

Das FARADAY'sche Gesetz gilt ganz allgemein; mithin ebenso scharf für geschmolzene Elektrolyte, wie für gelöste.

§ 4. Bestimmung von Äquivalentgewichten mit Hilfe des FARADAY'schen Gesetzes.

Versuch 5. Die genaue Gültigkeit des FARADAY'schen Gesetzes kann man benutzen, um mit großer Schärfe Äquivalentgewichtsbestimmungen oder, wenn die Wertigkeit des Elementes bekannt ist, Atomgewichtsbestimmungen auszuführen. Am einfachsten gestaltet sich diese Aufgabe, wenn es sich um solche Bestimmungen bei elektrolytisch gut abscheidbaren Metallen oder völlig im Elektrolyten unlöslichen und von den Elektroden nicht adsorbierbaren Gasen handelt.

Da das Atomgewicht des Silbers, gleichzeitig sein Äquivalentgewicht, mit großer Schärfe auf 107·93 (O = 16) bestimmt ist, so schaltet man am besten ein Silbervoltameter als Aichungsgröße in den Stromkreis. Zur Ausführung eines instruktiven Versuches bringe man in denselben Stromkreis eine Lösung von Kupfersulfat[1] und eine solche von reinem Kupferchlorür, und elektrolysiere in den zu quantitativen Elektroanalysen geeigneten Apparaten (s. w. u.). Ebenso verwende man die dort angegebenen Stromgrößen. Nachdem der Strom eine genügende Menge der Metalle gefällt hat, wägt man nach gründlichem Auswaschen mit destilliertem Wasser und absolutem Alkohol und nach dem Trocknen die erhaltenen Niederschläge.

[1] Man benutze die Lösungen aus Versuch 2.

Ist die gefällte Silbermenge gleich a, die aus dem Kupfersulfat abgeschiedene Kupfermenge gleich b, die aus dem Kupferchlorür gleich c, so wird man zur Bestimmung der Äquivalentgewichte folgende Ansätze machen:

1. $$\frac{107 \cdot 93}{a} = \frac{x}{b}, \quad x = \frac{b}{a} \cdot 107 \cdot 93,$$

das Äquivalentgewicht des zweiwertigen Kupfers;

2. $$\frac{107 \cdot 93}{a} = \frac{y}{c}, \quad y = \frac{c}{a} \cdot 107 \cdot 93,$$

das Äquivalentgewicht des einwertigen Kupfers;

3. $$\frac{x}{y} = \frac{b}{c}.$$

Das Resultat ist, daß $x = 36 \cdot 8$, $y = 63 \cdot 6$ und $\frac{x}{y} = \frac{1}{2}$ gefunden wird.

So kann das Faraday'sche Gesetz auch dazu dienen, die Äquivalentgewichte neuer, galvanisch abscheidbarer Elemente zu ermitteln.

Drittes Kapitel.

Stromarbeit und Stromausbeute.

§ 1. Berechnungen nach dem Faraday'schen Gesetz.

Bei den meisten elektrolytischen Versuchen handelt es sich vornehmlich um eine bestimmte Reaktion, welche durch den Strom hervorgerufen werden soll. Da aber häufig durch die Anordnung des Versuches, besonders durch die Natur der zu zersetzenden Elektrolyte in der Lösung die Möglichkeit gegeben ist, daß außer der hauptsächlich beabsichtigten Reaktion noch Nebenreaktionen eintreten, welche gleichfalls auf Kosten des Stromes geleistet werden, so ist es wesentlich, den Anteil des Stromes kennen zu lernen, welcher nur der beabsichtigten Hauptreaktion dient; mit anderen Worten, die Stromausbeute für dieses spezielle Produkt festzustellen. Andererseits ist es von Bedeutung, um einigermaßen Dauer und Stromverbrauch vor dem Versuch fest-