

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

Protokoll

Versuch 9: Ionenbeweglichkeit und Überföhrungszahlen

Betreuer: Martin Welke

Praktikanten: Sebastian Blanke
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchföhrung: 12.11.2013

Tag der Protokollabgabe: 21.11.2013

1 Einleitung

Die physikalischen Chemie als Teilgebiet der Chemie untersucht unter anderem Transportvorgänge und Leitungsmechanismen in Elektrolytlösungen. Die Leitfähigkeit in Lösungen hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab. Ein Verständnis dieser Faktoren ist notwendig, um konduktometrische Untersuchungen, die beispielsweise zur Verfolgung von Reaktionskinetiken oder zur quantitativen Analyse verwendet werden, richtig durchführen zu können.

2 Theorie

2.1 Faraday-Gesetz

Die Ladung q , die ein Teilchen transportiert, ist gleich seiner eigenen Ladung $z \cdot e$, sodass N Teilchen entsprechend eine Ladung von

$$q = z \cdot e \cdot N \quad (1)$$

transportieren. Dabei ist z die Ladungszahl des Teilchens (in Elementarladungen) und e die Elementarladung. Die Teilchenanzahl N kann als Produkt

$$N = n \cdot N_A \quad (2)$$

mit der Stoffmenge n und der AVOGADRO-Konstante N_A ausgedrückt werden, womit Gleichung 1 zu

$$q = z \cdot e \cdot N_A \cdot n \quad (3)$$

wird. $e \cdot N_A$ wird üblicherweise zur FARADAY-Konstante $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ zusammengefasst. Es ergibt sich das 1. FARADAY-Gesetz:

$$q = n \cdot z \cdot F \quad (4)$$

2.2 Leitfähigkeit und Widerstand

Die elektrische Leitfähigkeit G eines physikalischen Stoffes ist definiert als reziproker elektrischer Widerstand R . Für OHMSche Widerstände gilt dabei über weiten Spannungsbereich in guter Näherung folgender Zusammenhang zwischen Widerstand R , an den Widerstand angelegter Spannung U und durch den Widerstand fließenden Strom I :

$$\frac{1}{G} = R = \frac{U}{I} \quad (5)$$

Der Widerstand eines Leiters ist dabei proportional zur Länge d des Leiter ist und zur Querschnittsfläche A ist. Es gilt

$$R = \rho \cdot \frac{d}{A} \quad (6)$$

beziehungsweise

$$G = \kappa \cdot \frac{A}{d} \quad (7)$$

mit dem spezifischen Widerstand ϱ und der spezifischen Leitfähigkeit κ .

2.3 Wanderungsgeschwindigkeit und Mobilität

Die Wanderungsgeschwindigkeit eines geladenen Teilchens im viskosen Medium unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes lässt sich durch ein Kräftegleichgewicht zwischen der COULOMB-Kraft F_C des elektrischen Feldes auf das Ion und der Reibungskraft F_R zwischen Ion und Medium beschreiben. Es gilt

$$F_C = F_R \quad (8)$$

Dabei ist die COULOMB-Kraft des elektrischen Feldes gleich dem Produkt aus Feldstärke $|\vec{E}|$ und Ladung $z \cdot e$, die Reibung ist nach dem Gesetz von STOKES proportional zur Viskosität η des Mediums, dem Radius r (einschließlich der Solvathülle: hydrodynamischer Radius) und der Geschwindigkeit v der Ionen. Damit wird aus Gleichung 8

$$z \cdot e \cdot |\vec{E}| = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (9)$$

$$v = \frac{z \cdot e \cdot |\vec{E}|}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (10)$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im elektrischen Feld ist folglich proportional zur Feldstärke. Oft ist eine von der Feldstärke unabhängige Größe gesucht. Als diese wird die Ionenbeweglichkeit (Mobilität) mit dem Formelzeichen μ definiert:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{v}{|\vec{E}|} \\ &= \frac{z \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \end{aligned} \quad (11)$$

2.4 Leitfähigkeit einer Ionenspezies

Die meisten Elektrolytlösungen werden bei Anlegen einer Gleichspannung im Bereich von wenigen Volt elektrolysiert. Hält man dagegen zwei Leiterplatten (Elektroden) mit kongruent übereinanderliegenden Grundflächen A im Abstand d in die Lösung und legt eine Wechselspannung an, so verhält sich die Elektrolytlösung zwischen den Platten wie ein OHMScher Widerstand. Um einen Ausdruck für die Leitfähigkeit κ einer Elektrolytlösung herzuleiten, kann folgender Zusammenhang, der aus den Gleichungen 5 und 7 folgt, verwendet werden:

$$\kappa = \frac{I}{U} \cdot \frac{d}{A} \quad (12)$$

Für I gilt allgemein

$$I = \frac{dq}{dt} \quad (13)$$

Da ein Transport von Ladungsträgern mit einer Geschwindigkeit v betrachtet wird, ist außerdem folgender Zusammenhang zwischen zurückgelegtem Weg und der dafür benötigten Zeit hilfreich:

$$v = \frac{ds}{dt} \quad (14)$$

Aus den Gleichungen 13 und 14 folgt

$$I = \frac{v \cdot dq}{ds} \quad (15)$$

Wir betrachten im folgenden nur eine Spezies von Ladungsträgern. Für diese sind sowohl Ladung pro Teilchen als auch mittlere Geschwindigkeit v gleich. Bei gleicher Spannung ist auch die Stromstärke im zeitlichen Mittel konstant. Damit wird aus dem Streckendifferential ds ein zurückgelegter Weg Δs und aus dem Ladungsdifferential dq die Anzahl an Ladungsträgern, die sich im Volumenelement $A \cdot \Delta s$ aufhält, multipliziert mit ihrer Ladung $z \cdot e$:

$$I = \frac{z \cdot e \cdot v \cdot N}{\Delta s} \quad (16)$$

N ergibt sich als Produkt aus Stoffmenge n und AVOGADRO-Konstante N_A . Wählt man dabei $\Delta s = d$, so ist die Stoffmenge n das Produkt der Ladungsträgerkonzentration c in der Lösung und dem zwischen den Leiterplatten eingeschlossenen Volumen $A \cdot d$:

$$N = N_A \cdot c \cdot A \cdot d \quad (17)$$

Einsetzen in Gleichung 16 und Zusammenfassen von $e \cdot N_A$ zur FARADAY-Konstante F ergibt:

$$I = z \cdot F \cdot c \cdot A \cdot v \quad (18)$$

Ersetzt man v unter Verwendung von Gleichung 11, so ergibt sich:

$$I = z \cdot F \cdot c \cdot A \cdot \mu \cdot |\vec{E}| \quad (19)$$

Dabei gilt für das elektrische Feld \vec{E} zwischen den Elektroden

$$|\vec{E}| = \frac{U}{d} \quad (20)$$

Einsetzen in Gleichung 19 ergibt

$$I = z \cdot F \cdot c \cdot \mu \cdot U \cdot \frac{A}{d} \quad (21)$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung 12 ein, kürzen sich U , A und d , sodass sich

$$\kappa = z \cdot F \cdot \mu \cdot c \quad (22)$$

ergibt. Davon ausgehend wird die molare Leitfähigkeit λ definiert:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\kappa}{c} \\ &= z \cdot F \cdot \mu \end{aligned} \quad (23)$$

2.5 Molare Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung

Ausgehend von den molaren Leitfähigkeiten von Kat- und Anionen kann die molare Leitfähigkeit eines Elektrolyten angegeben werden. Für den Elektrolyten $K_{\nu_+}A_{\nu_-}$ gilt

$$\Lambda_m = \nu_+ \cdot \lambda_+ + \nu_- \cdot \lambda_- \quad (24)$$

Gelegentlich wird darüberhinaus die nach

$$\Lambda_{eq} = \frac{\Lambda_m}{\nu_+ \cdot z_+} = \frac{\Lambda_m}{\nu_- \cdot z_-} \quad (25)$$

definierte Äquivalentleitfähigkeit verwendet, wobei z_{\pm} die Ladungszahlen der Ionen sind. Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung gilt dabei

$$\nu_+ \cdot z_+ = \nu_- \cdot z_- \quad (26)$$

Die Äquivalentleitfähigkeit hat den Vorteil, dass sie unabhängig von der genauen Zusammensetzung des Salzes ist. Sie liefert außerdem eine gute Vergleichsbasis, da sie sich immer auf ein Mol positive und negative Elementarladungen bezieht.

In Tabellenwerken findet sich häufig die molare Grenzleitfähigkeit Λ_0 . Sie ist der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung.

Je nach Dissoziationsverhalten wird in starke und schwache Elektrolyte unterschieden. Starke Elektrolyte liegen praktisch vollständig dissoziiert vor, ihre molare Leitfähigkeit ist kaum von der Konzentration abhängig. Für sie gilt bei geringer Konzentration das KOHLRAUSCHSche Quadratwurzelgesetz. Schwache Elektrolyte liegen nur unvollständig dissoziiert vor. Mit steigender Konzentration sinkt dabei der Dissoziationsgrad stark ab. Sie werden durch das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz beschrieben. Ob ein Elektrolyt stark oder schwach ist, hängt dabei auch vom Lösungsmittel ab.

2.6 Kohlrausch-Gesetz

Friedrich Wilhelm KOHLRAUSCH fand empirisch einen Zusammenhang zwischen molarer Leitfähigkeit und Konzentration eines starken Elektrolyten. Das KOHLRAUSCHSche Quadratwurzelgesetz lässt sich mathematisch als

$$\Lambda_m = \Lambda_0 - K \cdot \sqrt{c} \quad (27)$$

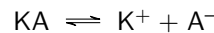
formulieren und enthält die stoffspezifische Konstante K . Das KOHLRAUSCH-Gesetz gilt allerdings nur bei hoher Verdünnung. Eine Verallgemeinerung auf höhere Konzentrationen (bis etwa $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) ist mithilfe des DEBYE-HÜCKEL-Gesetzes möglich.

2.7 Ostwald-Gesetz

Das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz beschreibt das Verhalten schwacher Elektrolyte. Es gilt

$$\Lambda_m = \alpha \cdot \Lambda_0 \quad (28)$$

Dabei gibt der konzentrationsabhängige Dissoziationsgrad α an, welcher Anteil des Elektrolyten dissoziiert vorliegt und damit zur Leitung beitragen kann. Für die Dissoziation



des Elektrolyten KA gilt dabei das Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{KA}}} \quad (29)$$

beziehungsweise unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten

$$K = \frac{c_{\text{K}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{KA}} \cdot c^\ominus} \quad (30)$$

mit der Standardkonzentration $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$, die eingeführt wird, damit die Dissoziationskonstante einheitenlos bleibt. Ist c_0 die Ausgangskonzentration des Elektrolyten, so lässt sich α beschreiben als

$$\alpha = \frac{c_{\text{K}^+}}{c_0} = \frac{c_{\text{A}^-}}{c_0} \quad (31)$$

Aus Stöchiometriegründen gilt außerdem

$$1 - \alpha = \frac{c_{\text{KA}}}{c_0} \quad (32)$$

Einsetzen der Gleichungen 31 und 32 in Gleichung 30 liefert das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{c_0}{c^\ominus}, \quad (33)$$

woraus folgende Formel für den Dissoziationsgrad folgt:

$$\alpha = -\frac{K}{2} \cdot \frac{c^\ominus}{c_0} + \sqrt{\left(\frac{K}{2} \cdot \frac{c^\ominus}{c_0}\right)^2 + K \cdot \frac{c^\ominus}{c_0}} \quad (34)$$

Ist der Dissoziationsgrad bekannt, so kann die molare Leitfähigkeit nach Gleichung 28 berechnet werden.

2.8 Einflüsse auf die Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit einer Lösung hängt allgemein vom Lösungsmittel (beziehungsweise Lösungsmittelgemisch), der Temperatur, den molaren Leitfähigkeiten der gelösten Ionen und den Aktivitätskoeffizienten ab. Dabei lässt sich feststellen, dass die molare Leitfähigkeit direkt mit dem Ionenradius korreliert, wobei gegebenenfalls die Solvathülle in den Ionenradius mit einbezogen werden muss („hydrodynamischer Radius“ in wässrigen Lösungen). In wässrigen Lösungen weisen H^+ -Ionen und OH^- -Ionen (H^+ -Löcher) eine sehr hohe molare Leitfähigkeit auf, da sie sich zum Ladungstransport nicht vollständig bewegen müssen, sondern durch „Umklappen“ von Wasserstoffbrücken Ladungen verschieben können (GROTHUSS-Mechanismus).

2.9 Überführungszahlen

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten kann in die kationische und die anionische Leitfähigkeit unterteilt werden. Entsprechend kann der fließende Gesamtstrom I in den kationischen Strom I_+ und den anionischen Strom I_-

unterschieden werden. Die Quotienten χ_+ und χ_- , die nach

$$\chi_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{I_+}{I_+ + I_-} \quad (35)$$

$$\chi_- = \frac{I_-}{I} = \frac{I_-}{I_+ + I_-} \quad (36)$$

definiert sind, werden als HITTORFSche Überführungszahlen bezeichnet. Integration aller Ströme über die Zeit liefert die transportierte Ladung, sodass sich die Überführungszahlen auch als Anteile an der überführten Gesamtladung formulieren lassen:

$$\chi_+ = \frac{q_+}{q} = \frac{q_+}{q_+ + q_-} \quad (37)$$

$$\chi_- = \frac{q_-}{q} = \frac{q_-}{q_+ + q_-} \quad (38)$$

Sind jeweils nur eine kat- und eine anionische Spezies in Lösung, lassen sich die Gleichungen 35/36 umformulieren, denn die Stromstärken sind nach Gleichung 19 (in der F , A und \vec{E} für beide Spezies gleich sind) direkt proportional zu $z_{\pm} \cdot c_{\pm} \cdot \mu_{\pm}$. Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung ist dabei $z_+ \cdot c_+ = z_- \cdot c_-$, sodass

$$\chi_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} \quad (39)$$

$$\chi_- = \frac{\mu_-}{\mu_+ + \mu_-} \quad (40)$$

folgt.

Wie leicht einzusehen ist, gilt in allen Fällen

$$\chi_+ + \chi_- = 1 \quad (41)$$

2.10 Ladungs- und Stoffbilanz in der Hittorf-Zelle

Im Experiment wird eine HITTORF-Zelle mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und an zwei Elektroden, von denen sich eine im Kathoden- und die andere im Anodenraum befindet, eine hohe Gleichspannung (150 V) angelegt.

2.10.1 Kathodenraum

Wir betrachten zunächst die Abläufe in der Kathode. Dort reagieren nach



H^+ -Ionen aus der Lösung mit Elektronen, die vom negativen Pol der Spannungsquelle stammen, und bilden H_2 . Die Stoffmenge $\Delta n_{\text{H}^+}^{K \xrightarrow{E}}$ an H^+ , die dem Kathodenraum K durch Elektrolyse E entzogen wird, lässt sich dabei nach dem FARADAY-Gesetz (Gleichung 4) berechnen:

$$q = \Delta n_{\text{H}^+}^{K \xrightarrow{E}} \cdot F \quad (42)$$

Durch die Elektrolyse werden der Lösung positive Ladungsträger entzogen, was durch einen Stromfluss zur Kathode kompensiert werden muss, damit die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt bleibt. Dieser Stromfluss

kommt zustande, indem entweder H^+ -Ionen in den Kathodenraum migrieren oder SO_4^{2-} -Ionen aus dem Kathodenraum in den Mittelraum migrieren. Die Gesamtladung, die während des Experiments durch H^+ - und SO_4^{2-} -Ionen transportiert wird, muss gleich der durch die Spannungsquelle geflossenen Gesamtladung q sein. Über die Zeit integriert ergibt sich als Gleichung

$$q = q_{H^+} + q_{SO_4^{2-}} \quad (43)$$

Die Ladungen, die durch die jeweiligen Spezies transportiert werden, lassen sich dabei einerseits mithilfe der Überföhrungszahlen und andererseits mithilfe des FARADAY-Gesetzes (Gleichung 4) ausdröcken, wobei für die Stoffmenge präziser die durch Migration M in den Kathodenraum K transportierte Stoffmenge $\Delta n_i^{M \rightarrow K}$ eingesetzt wird.

$$q_{H^+} = \chi_{H^+} \cdot q \quad (44)$$

$$= \Delta n_{H^+}^{M \rightarrow K} \cdot F \quad (45)$$

$$q_{SO_4^{2-}} = \chi_{SO_4^{2-}} \cdot q \quad (46)$$

$$= -2 \cdot \Delta n_{SO_4^{2-}}^{M \rightarrow K} \cdot F \quad (47)$$

Die Änderung der Stoffmenge an H^+ im Kathodenraum lässt sich dann als Differenz der nach Gleichung 45 in den Kathodenraum migrierten und der nach Gleichung 42 durch Elektrolyse verlorenen H^+ -Stoffmenge beschreiben:

$$\begin{aligned} \Delta n_{H^+}^K &= \Delta n_{H^+}^{M \rightarrow K} - \Delta n_{H^+}^{K \rightarrow E} \\ &= \frac{q_{H^+} - q}{F} \end{aligned} \quad (48)$$

Mithilfe der Gleichungen 44 und 41 ergibt sich daraus

$$\Delta n_{H^+}^K = -\frac{q \cdot \chi_{SO_4^{2-}}}{F} \quad (49)$$

$\Delta n_{H^+}^K$ lässt sich leicht experimentell bestimmen und ergibt sich als Differenz nach

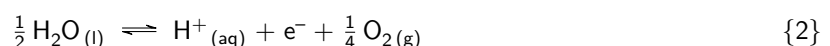
$$\Delta n_{H^+}^K = c_{H^+}^K \cdot V^K - c_{H^+}^0 \cdot V^{K,0} \quad (50)$$

mit der H^+ -Ausgangskonzentration $c_{H^+}^0$, der Endkonzentration in der Kathode $c_{H^+}^K$ und dem Volumen V^K der Lösung im Kathodenraum. Zusammenfassen dieser Gleichungen liefert:

$$\chi_{SO_4^{2-}} = \frac{F}{q} \cdot \left(c_{H^+}^0 \cdot V^{K,0} - c_{H^+}^K \cdot V^K \right) \quad (51)$$

2.10.2 Anodenraum

Im Anodenraum läuft die Oxidation von Wasser nach



ab. Hier werden H^+ -Ionen und damit positive Ladungsträger gebildet. Zum Ausgleich muss also ein Strom aus dem Anodenraum in den Mittelraum fließen. Analog zur Betrachtung im Kathodenraum – hier nur mit

umgekehrtem Vorzeichen – lässt sich die Gleichung

$$\chi_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{F}{q} \cdot (c_{\text{H}^+}^A \cdot V^A - c_{\text{H}^+}^0 \cdot V^{A,0}) \quad (52)$$

ableiten.

2.10.3 Mittelraum

Da von einer gegebenen Spezies die gleiche Menge aus dem Kathodenraum aufgenommen wird, die in den Anodenraum fließt, (oder umgekehrt), sollten sich die Konzentrationen im Mittelraum während des Experiments nicht ändern.

2.11 Titrationsgleichung

Bei der titrimetrischen Bestimmung von H^+ in einer H_2SO_4 -Lösung mit NaOH läuft im Wesentlichen die Bruttogleichung



ab. Am Äquivalenzpunkt gilt

$$n_{\text{H}^+} = n_{\text{OH}^-} \quad (53)$$

Ersetzen der Stoffmengen durch das Produkt aus Konzentration c_i der jeweiligen Spezies i und dem bei der Titration eingesetzten Volumen (V_{NaOH} , beziehungsweise $V_{\text{H}^+}^T$) der jeweiligen Lösung ergibt

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{H}^+}^T} \quad (54)$$

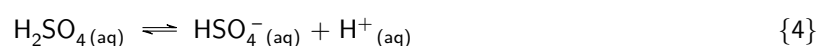
2.12 Überföhrungszahlen von vollständig dissoziierter Schwefelsäure

Unter Annahme vollständiger Dissoziation der H_2SO_4 können entsprechend den Gleichungen 39 und 40 die Überföhrungszahlen aus den in der Versuchsbeschreibung angegebenen Ionenbeweglichkeiten für H^+ -Ionen ($36,23 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und SO_4^{2-} -Ionen ($8,29 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) berechnet werden:

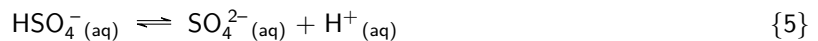
$$\begin{aligned} \chi_+ &= \frac{36,23}{36,23 + 8,29} \\ &= 0,814 \\ \chi_- &= \frac{8,29}{36,23 + 8,29} \\ &= 0,186 \end{aligned}$$

2.13 Dissoziationsgrad von Schwefelsäure

Schwefelsäure ist eine sehr starke Säure, deren Säurekonstante für die Protolyse



bei $pK_a = -3$ liegt. In der zweiten Stufe der Dissoziation



ist Schwefelsäure jedoch nur noch eine mittelstarke Säure mit $pK_a = 1,92$.

Das Massenwirkungsgesetz für die zweite Stufe lautet

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HSO}_4^-}} \quad (55)$$

Bei niedrigen Konzentrationen können die Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt werden und es ergibt sich

$$K_a = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c_{\text{HSO}_4^-} \cdot c^\ominus} \quad (56)$$

mit der Standardkonzentration c^\ominus , die eingeführt wird, damit die Säurekonstante einheitenlos bleibt. Die erste Stufe kann unter diesen Bedingungen als vollständig protolysiert angenommen werden. Werden die H_2SO_4 -Konzentration als c_0 und die Gleichgewichts- SO_4^{2-} -Konzentration als x bezeichnet, so lässt sich das Massenwirkungsgesetz als

$$K_a = \frac{(c_0 + x) \cdot x}{(c_0 - x) \cdot c^\ominus} \quad (57)$$

formulieren.

Bei einer H_2SO_4 -Konzentration von $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ liegen damit folgende Ionenspezies vor:

$$\begin{aligned} c_{\text{H}^+} &= 8,00 \text{ mmol L}^{-1} \\ c_{\text{HSO}_4^-} &= 2,00 \text{ mmol L}^{-1} \\ c_{\text{SO}_4^{2-}} &= 3,00 \text{ mmol L}^{-1} \end{aligned}$$

2.14 Überführungszahlen unvollständig dissoziierter Schwefelsäure

Soll bei der Berechnung der Überführungszahlen aus den Ionenbeweglichkeiten die unvollständige Dissoziation der H_2SO_4 berücksichtigt werden, so können die Gleichungen 39/40 nicht mehr angewandt werden. Es muss auf die Gleichungen 35/36 zurückgegriffen werden. Für die beiden Ströme gilt:

$$I_+ = I_{\text{H}^+} \quad (58)$$

$$I_- = I_{\text{HSO}_4^-} + I_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (59)$$

Nun kann können die Ströme der einzelnen Ionenspezies nach Gleichung 19 ersetzt werden. Dabei sind F , A und \vec{E} konstant, sodass

$$I_+ \propto z_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \mu_{\text{H}^+} \quad (60)$$

$$I_- \propto z_{\text{HSO}_4^-} \cdot c_{\text{HSO}_4^-} \cdot \mu_{\text{HSO}_4^-} + z_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \mu_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (61)$$

In Ermangelung eines Wertes für $\mu_{\text{HSO}_4^-}$, muss dieser abgeschätzt werden. Nach Gleichung 11 ist die Ionenbeweglichkeit hauptsächlich von der Ladung und dem Radius eines Ions abhängig. Unter der Annahme, dass die

Radien von HSO_4^- und SO_4^{2-} gleich sind¹, ergibt sich

$$\mu_{\text{HSO}_4^-} = \frac{z_{\text{HSO}_4^-}}{z_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot \mu_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (62)$$

Damit wird Gleichung 61 zu

$$I_- \propto \left(\frac{z_{\text{HSO}_4^-}^2}{z_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot c_{\text{HSO}_4^-} + z_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \right) \cdot \mu_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (63)$$

Einsetzen der Gleichungen 60 und 63 in Gleichung 35 liefert:

$$\chi_+ = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot \mu_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}^+} \cdot \mu_{\text{H}^+} + \left(\frac{1}{2} \cdot c_{\text{HSO}_4^-} + 2 \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \right) \cdot \mu_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (64)$$

Einsetzen der in Abschnitt 2.13 berechneten H_2SO_4 -Konzentrationen und der in der Versuchsbeschreibung gegebenen Ionenbeweglichkeiten liefert

$$\begin{aligned} \chi_+ &= \frac{8,00 \cdot 36,23}{8,00 \cdot 36,23 + (1/2 \cdot 2,00 + 2 \cdot 3,00) \cdot 8,29} \\ &= 0,833 \end{aligned}$$

Mit Gleichung 41 folgt dann

$$\begin{aligned} \chi_- &= 1 - \chi_+ \\ &= 0,167 \end{aligned}$$

3 Geräte und Chemikalien

- Stromversorgungsgeräte mit Kabeln und Elektroden
- Laborwaage
- HITTORF-Apparat
- modifiziertes U-Rohr
- Bürette
- ERLLENMEYER-Kolben
- Bechergläser
- Stoppuhr
- 10 mL-Vollpipette
- H_2SO_4 -Lösung, $0,005 \text{ mol L}^{-1}$

¹Die Güte dieser Annahme ist angesichts der unterschiedlichen Oberflächenladung und der damit verbundenen unterschiedlich starken Neigung, Solvatmolekülen anzuziehen, infrage zu stellen. Sie wird nur deshalb gemacht, da kein anderer Ansatz verfügbar ist.

- eingestellte NaOH-Lösung, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$
- KNO_3 -Lösung, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$
- KMnO_4 -Lösung, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

4 Durchführung

4.1 Hittorf-Zelle

Zu Beginn des Versuches wurde das in den Kammern der HITTORF-Zelle befindliche H_2O (gleichzeitig) ausgelassen. Dann wurde der Mittelraum mit 125 mL, Anoden- und Kathodenraum mit jeweils 80 mL H_2SO_4 gefüllt. Die Volumina wurden vorher in einem in 2 mL-Schritten graduierten Standzylinder abgemessen und aus diesem eingegossen. Zwei Stahl-Elektroden wurden in die Lösung abgesenkt und eine Spannung von 150 V angelegt.

Eine Probe der H_2SO_4 , mit der die Zelle befüllt wurde, wurde mit NaOH ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) unter Verwendung von Tashiro-Mischindikator dreimal titriert. Als Umschlagspunkt wurde die klare hellgrüne Farbe genommen. Überschüssiges CO_2 wurde aus Zeitgründen nicht ausgekocht.

Nach 30 min wurde die Spannungsquelle ausgeschaltet, die Elektroden aus der Lösung entnommen und die H_2SO_4 -Lösungen jeweils dreimal titriert.

4.2 Permanganat-Wanderung

In ein U-Rohr, das an der Biegung einen weiteren Zulauf (mit Hahn) aufwies (siehe Abbildung 1), wurde $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ - KNO_3 -Lösung eingefüllt. In den Trichter über dem zusätzlichen Zulauf wurde eine mit Harnstoff versetzte $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ - KMnO_4 -Lösung eingefüllt. Der Hahn wurde vorsichtig geöffnet, sodass die KNO_3 -Lösung mit der KMnO_4 -Lösung unterschichtet wurde. Zwei Elektroden wurden durch die oberen Öffnungen leicht in die KNO_3 -Lösung eingetaucht. Es wurde eine Spannung von 60 V angelegt, die nach 20 min abgestellt wurde.



Abbildung 1: Versuchsaufbau mit eingespanntem U-Rohr und Elektroden

5 Messwerte

5.1 Hittorf-Zelle

Zu Beginn des Experiments wurden die einzelnen Räume mit den folgenden Volumina der H_2SO_4 -Lösung befüllt:

Tabelle 1: H_2SO_4 -Volumina in der HITTORF-Zelle

Kathodenraum	V^K	(80 ± 2) mL
Anodenraum	V^A	(80 ± 2) mL
Mittelraum	V^M	(125 ± 2) mL

Es wurde für 1815 s eine Spannung von 155 V angelegt und dabei folgende Stromstärken gemessen:

Tabelle 2: Stromstärke während des Experiments

t	I	t	I	t	I
min	mA	min	mA	min	mA
0	39,9	10	44,0	20	44,9
1	42,2	11	44,4	21	45,1
2	42,2	12	44,2	22	45,1
3	42,0	13	44,4	23	44,8
4	42,0	14	44,3	24	44,8
5	43,0	15	44,7	25	44,9
6	43,3	16	44,6	26	45,0
7	43,4	17	44,7	27	45,4
8	43,6	18	45,0	28	45,1
9	43,9	19	44,9	29	45,2
				30	44,4

Bei den Titrationen von jeweils 10,0 mL der H_2SO_4 -Lösungen wurden folgende Volumina an $0,01014 \text{ mol L}^{-1}$ -NaOH-Lösung verbraucht:

Tabelle 3: Titrationsergebnisse

	Stammlösung	Kathodenlösung	Anodenlösung	Mittellösung
	V_{NaOH}^0	V_{NaOH}^K	V_{NaOH}^A	V_{NaOH}^M
	mL	mL	mL	mL
1. Titration	9,80	7,93	11,75	9,90
2. Titration	9,78	8,00	11,85	9,95
3. Titration	9,77	7,97	11,83	10,02

5.2 Permanganat-Wanderung

In dem U-Rohr mit einem Elektrodenabstand von 200 mm wurde – nachdem für 1200 s eine Spannung von 60 V angelegt worden war – eine Wanderung der Grenzfläche um 10 mm festgestellt.

Die Raumtemperatur betrug 22 °C.

6 Auswertung

Um die Überföhrungszahlen nach den Gleichungen 51/52 und 41 berechnen zu können, werden zunächöst die Konzentrationen der L6sungen in R6umen der HITTORF-Zelle nach der Elektrolyse und die w6ahrend der Elektrolyse transportierte Ladung bestimmt.

6.1 Hittorf-Zelle: Titrationsergebnisse

Die Berechnung der H⁺-Konzentrationen geschieht entsprechend Gleichung 54, jeweils aus den Mittelwerten der Titrationsergebnisse. F6ur die Stamml6sung ergibt sich

$$\begin{aligned}c_{\text{H}^+}^0 &= c_{\text{NaOH}}^0 \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}^0}{V_{\text{H}^+}^T} \\ &= 0,01014 \text{ mol L}^{-1} \cdot \frac{9,78 \text{ mL}}{10,0 \text{ mL}} \\ &= 9,92 \text{ mmol L}^{-1}\end{aligned}$$

Analog ergeben sich f6ur die anderen L6sungen

$$\begin{aligned}c_{\text{H}^+}^K &= 8,08 \text{ mmol L}^{-1} \\ c_{\text{H}^+}^A &= 11,98 \text{ mmol L}^{-1} \\ c_{\text{H}^+}^M &= 10,10 \text{ mmol L}^{-1}\end{aligned}$$

6.2 Hittorf-Zelle: Transportierte Ladung

Die in Tabelle 2 f6ur einen Zeitpunkt t angegebenen Stromst6rken I werden jeweils als Mittelwert des im Zeitintervall von $\pm 0,5$ min um t herum flieösenden Stromes interpretiert. Dann ergibt sich die gesamte transportierte Ladung q nach

$$\begin{aligned}q &= 30 \text{ s} \cdot I(0 \text{ min}) + \left(\sum_{i=1}^{29} 60 \text{ s} \cdot I(i \text{ min}) \right) + 45 \text{ s} \cdot I(30 \text{ min}) \\ &= 30 \text{ s} \cdot 39,9 \text{ mA} + 60 \text{ s} \cdot 42,2 \text{ mA} + \dots + 60 \text{ s} \cdot 45,2 \text{ mA} + 45 \text{ s} \cdot 44,4 \text{ mA} \\ &= 80,06 \text{ C}\end{aligned}$$

6.3 Hittorf-Zelle: Überführungszahl

Für die Überführungszahl der SO_4^{2-} -Ionen ergibt sich unter Annahme von Volumenkonstanz nach Gleichung 51

$$\begin{aligned}\chi_{\text{SO}_4^{2-}}^K &= \frac{F}{q} \cdot (c_{\text{H}^+}^0 \cdot V^{K,0} - c_{\text{H}^+}^K \cdot V^K) \\ &= \frac{96\,485 \text{ C mol}^{-1}}{80,06 \text{ C}} \cdot (9,92 \text{ mmol L}^{-1} - 8,08 \text{ mmol L}^{-1}) \cdot 80 \text{ mL} \\ &= 0,178\end{aligned}$$

und entsprechend Gleichung 52

$$\begin{aligned}\chi_{\text{SO}_4^{2-}}^A &= \frac{F}{q} \cdot (c_{\text{H}^+}^A \cdot V^A - c_{\text{H}^+}^0 \cdot V^{A,0}) \\ &= \frac{96\,485 \text{ C mol}^{-1}}{80,06 \text{ C}} \cdot (11,98 \text{ mmol L}^{-1} - 9,92 \text{ mmol L}^{-1}) \cdot 80 \text{ mL} \\ &= 0,198\end{aligned}$$

Der Mittelwert der Ergebnisse beträgt

$$\chi_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,188$$

Entsprechend Gleichung 41 ist damit die Überführungszahl der H^+ -Ionen

$$\begin{aligned}\chi_{\text{H}^+} &= 1 - 0,188 \\ &= 0,812\end{aligned}$$

6.4 Permanganat-Wanderung

Die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der MnO_4^- -Ionen berechnet sich nach Gleichung 14

$$\begin{aligned}v_{\text{MnO}_4^-} &= \frac{\Delta s}{\Delta t} \\ &= \frac{10 \text{ mm}}{1200 \text{ min}} \\ &= 8,3 \mu\text{m s}^{-1}\end{aligned}$$

Die Beweglichkeit μ berechnet sich nach Gleichung 11 mit $|\vec{E}|$ aus Gleichung 20:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{MnO}_4^-} &= \frac{v \cdot d}{U} \\ &= \frac{8,3 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \cdot 200 \text{ mm}}{60 \text{ V}} \\ &= 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

7 Fehler

7.1 Hittorf-Zelle

Folgende experimentelle Einflüsse haben zu Fehlern geführt:

- Die HITTORF-Zelle wurde vor dem Experiment mit H_2O gespült. Ein Teil davon ist in der Zelle verblieben und führte zu Volumen- und Konzentrationsfehlern.
- Die H_2SO_4 wurde mit einem Messzylinder abgemessen und konnte nicht vollständig in die HITTORF-Zelle überführt werden.
- Bei der Titration wurde das CO_2 in den Lösungen nicht verkocht. Dadurch war der Umschlag nicht mehr klar erkennbar, was schätzungsweise zu einem Titrationsfehler von $\pm 0,3 \text{ mL}$ führte.
- Der Strom schwankte ständig, wurde aber nur minütlich gemessen. Die transportierte Ladung kann deshalb nicht genau berechnet werden.
- Während des Experiments konnte H_2O verdampfen. Ein vernachlässigbarer Teil ging durch Elektrolyse verloren. Da die Volumina nach dem Experiment nicht bestimmt wurden, ist der genaue Volumenverlust unbekannt.

Folgende Näherungen wurden in der Auswertung gemacht:

- Die unvollständige Protolyse von H_2SO_4 wurde vernachlässigt.
- Es wurde von Volumenkonstanz ausgegangen.

7.2 Permanganat-Wanderung

Folgende experimentelle Einflüsse haben zu Fehlern geführt:

- Die Spannung wurde nur zu Beginn und zu Ende des Experiments bestimmt. Schwankungen während des Experiments können deshalb nicht ausgeschlossen werden.
- Sowohl bei der Markierung der Anfangs- als auch der Endposition der Grenzfläche trat ein Parallaxenfehler auf. Für diesen lässt sich eine obere Grenze von jeweils etwa $\pm 1 \text{ mm}$ abschätzen.
- Aufgrund von Diffusion war die Grenzschicht nach der Wanderung leicht verschmiert, was das Ablesen erschwerte, aber vermutlich keinen Einfluss auf die Genauigkeit des Messergebnisses hatte.

In der Auswertung wird zudem angenommen, dass das elektrische Feld überall die gleiche Stärke hat und immer in Richtung des Rohres verläuft. Diese Annahme ist nur dann erfüllt, wenn der Rohrquerschnitt entlang der Feldlinien verläuft. Für das verwendete Rohr ist dies nur näherungsweise erfüllt, der Fehler liegt aber unter 10%.

7.3 Fehlerabschätzung

In Absprache mit dem Versuchsbetreuer kann die Fehlerrechnung entfallen.

Folgende Fehlerabschätzungen wurden vorgenommen

- $\pm 0,03$ für die HITTORF-Zelle
- $\pm 30\%$ für die Permanganat-Wanderung

8 Zusammenfassung

Bestimmt wurden

Tabelle 4: Zusammenfassung der bestimmten Größen

Überföhrungszahl von H^+ in H_2SO_4	χ_{H^+}	$0,81 \pm 0,03$
Überföhrungszahl von SO_4^{2-} in H_2SO_4	$\chi_{\text{SO}_4^{2-}}$	$0,19 \pm 0,03$
Geschwindigkeit von MnO_4^- bei 300 V m^{-1}	$v_{\text{MnO}_4^-}$	$(8,3 \pm 2,5) \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$
Ionenbeweglichkeit von MnO_4^-	$\mu_{\text{MnO}_4^-}$	$(2,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

9 Diskussion

9.1 Titrationsergebnisse

Die titrimetrisch ermittelte H_2SO_4 -Konzentration im Mittelraum nach der Elektrolyse war größer als die Konzentration der eingesetzten H_2SO_4 . Dieses Ergebnis entspricht nicht der Erwartung, dass die Konzentration im Mittelraum konstant bleiben sollte. Real wäre unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die eingefüllte H_2SO_4 durch im Mittelraum verbliebenes demineralisiertes H_2O bereits vor dem Versuch verdünnt wurde, eine niedrigere Endkonzentration im Mittelraum zu erwarten gewesen. Das Ergebnis könnte mit dem Titrationsfehler, der aufgrund der unterbliebenen CO_2 -Verkochung sehr hoch (Schätzwert: $\pm 3\%$) war, erklärt werden. Mögliche weitere Erklärungen schließen das Verdampfen von H_2O während des Versuches und die unterschiedlichen Dissoziationsgrade der H_2SO_4 in den verschiedenen Reaktionsräumen ein.

9.2 Überföhrungszahlen

Wie erwartet ist die Überföhrungszahl der H^+ -Ionen aufgrund des GROTHUSS-Leitungsmechanismus wesentlich höher als die der SO_4^{2-} -Ionen.

Die experimentellen Überföhrungszahlen stimmen sehr gut mit den für vollständig dissoziierte Schwefelsäure berechneten (Abschnitt 2.12) überein. Auch mit der besseren Näherung (Abschnitt 2.14) stimmen sie innerhalb der abgeschätzten experimentellen Genauigkeit überein.

9.3 Permanganat-Wanderung

Das Messergebnis stimmt mit dem Literaturwert[1] von $5,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nicht überein. Da die betrachteten Fehler dieses Versuches in der Fehlerbetrachtung bereits großzügig abgeschätzt sind, kommen als Ursache für das schlechte Ergebnis nur unberücksichtigte systematische und unerkannte grobe Fehler bei der Versuchsdurchführung in Betracht.

10 Literatur

[1] <http://de.wikipedia.org/wiki/Ionenbeweglichkeit> (abgerufen am 14.11.2013 um 19:04)