

B II - 1 - Überföhrungszahlen und Wanderungsgeschwindigkeit

Aufgaben:

1. Bestimmung der *Hittorfschen* Überföhrungszahlen von K^+ - und OH^- -Ionen in 0.1N KOH oder von H^+ - und SO_4^{2-} -Ionen in 0.1N H_2SO_4 und Berechnung ihrer Ionenäquivalentleitfähigkeiten.
2. Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten und Berechnung der Überföhrungszahlen, der Ionenäquivalentleitfähigkeiten sowie der Beweglichkeiten von H^+ -, K^+ - und Cl^- -Ionen.

Stichworte zur Vorbereitung:

- spezifische Leitfähigkeit
- molare Leitfähigkeit
- Äquivalentleitfähigkeit
- Ionenbeweglichkeit
- Ionenäquivalentleitfähigkeit
- *Kohlrausch*-Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung
- *Kohlrausch*- \sqrt{c} -Gesetz
- *Hittorfsche* Überföhrung
- *Waldensche* Regel
- Einfluß von Viskosität und Solvathölle auf die Ionenbeweglichkeit
- Protonenleitfähigkeit

Literaturhinweise:

- Wedler : Kap. 1.6
- Atkins : Kap. 24
- Hamann-Vielstich : Elektrochemie I, Taschentext 41, Verlag Chemie, S. 17-49

Grundlagen zu Aufgabe 1:

Die Überföhrungszahlen t_+ und t_- sind definiert als das Verhältnis aus dem von Kationen bzw. Anionen transportierten Teilstrom I_+ bzw. I_- und dem Gesamtstrom, der durch eine Elektrolysezelle fließt:

$$(B II - 1-1): \quad t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{I_+}{I} \qquad (B II - 1-2): \quad t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{I_-}{I}$$

Demzufolge gilt:

$$(B II - 1-3): \quad t_+ + t_- = 1.$$

Ersetzt man dann den Strom I durch die Ladung $Q = I \cdot t$, ergibt sich:

$$(B II - 1-4): \quad t_+ = \frac{Q_+}{Q} \qquad (B II - 1-5): \quad t_- = \frac{Q_-}{Q}.$$

Ferner gilt:

(B II - 1-6): $t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda}$	(B II - 1-7): $t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda}$	λ_+, λ_- : Ionenäquivalentleitfähigkeit Λ : Äquivalentleitfähigkeit
---	---	--

Im Versuch werden die Überföhrungszahlen nach Elektrolyse von 0.1N KOH oder 0.1N H_2SO_4 in einer *Hittorf-Zelle* bei konstantem Strom und anschließender Bestimmung der Änderung der Äquivalente an OH^- -Ionen (KOH) bzw. H^+ -Ionen (H_2SO_4) im Anoden- und Kathodenraum ermittelt (vgl. Versuchsdurchföhrung).

Bei der Elektrolyse sowohl von KOH als auch von H_2SO_4 wird an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff entwickelt. (Geben Sie die Gleichungen für die Elektrodenreaktionen an!)

Die Menge der an Anode und Kathode durch die Ladung $Q = I \cdot t$ entladene Ionenäquivalente ist gleich $\frac{Q}{F}$. Durch Wanderung werden die Mengen $t_+ \cdot \frac{Q}{F}$ an Kationen und $t_- \cdot \frac{Q}{F}$ an Anionen transportiert. Bei Berücksichtigung beider Effekte in Anoden- und Kathodenraum erhält man folgende Bilanz:

a) KOH

	Anodenraum		Kathodenraum	
	Entladung	Wanderung	Entladung	Wanderung
K^+	---	$-t_+ \cdot \frac{Q}{F}$	---	$+t_+ \cdot \frac{Q}{F}$
OH^-	$-\frac{Q}{F}$	$+t_- \cdot \frac{Q}{F}$	---	$-t_- \cdot \frac{Q}{F}$
H^+	---	---	$-\frac{Q}{F} = +\frac{Q}{F}$ an OH^-	---
	$n_E = n_A - \frac{Q}{F} + t_+ \cdot \frac{Q}{F}$		$n_E = n_A + \frac{Q}{F} - t_- \cdot \frac{Q}{F}$	
	$t_+ = \frac{n_E - n_A}{I \cdot t} \cdot F + 1$		$t_- = \frac{n_A - n_E}{I \cdot t} \cdot F + 1$	

n_A, n_E : vorhandene Stoffmenge an OH^- vor bzw. nach der Elektrolyse in Mol

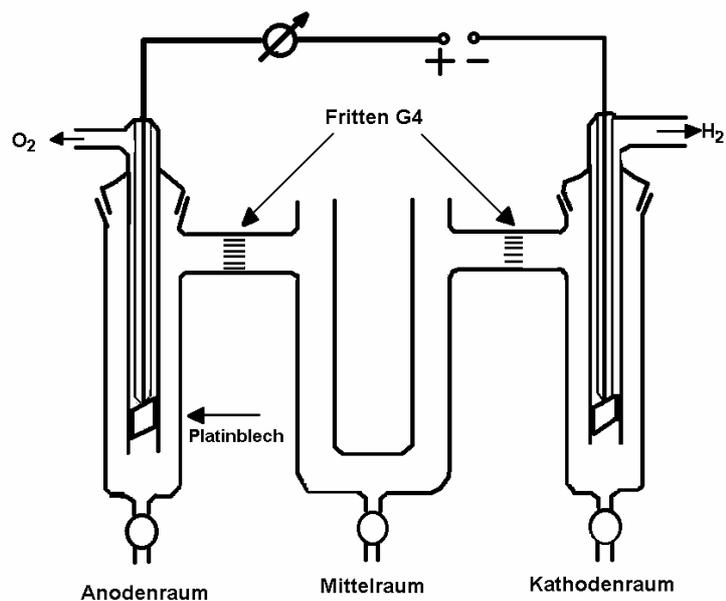
b) H₂SO₄

	Anodenraum		Kathodenraum	
	Entladung	Wanderung	Entladung	Wanderung
H ⁺	---	$-t_+ \cdot \frac{Q}{F}$	$-\frac{Q}{F}$	$+t_+ \cdot \frac{Q}{F}$
SO ₄ ²⁻	---	$+t_+ \cdot \frac{Q}{F}$	---	$-t_+ \cdot \frac{Q}{F}$
OH ⁻	$-\frac{Q}{F} = +\frac{Q}{F}$ an H ⁺	---	---	---
	$n_E = n_A + \frac{Q}{F} - t_+ \cdot \frac{Q}{F}$		$n_E = n_A - \frac{Q}{F} + t_+ \cdot \frac{Q}{F}$	
	$t_+ = \frac{n_A - n_E}{I \cdot t} \cdot F + 1$		$t_+ = \frac{n_E - n_A}{I \cdot t} \cdot F + 1$	

n_A, n_E: vorhandene Stoffmenge an H⁺ vor bzw. nach der Elektrolyse in Mol

Versuchsaufbau und -durchführung Aufgabe 1:

Die Elektrolyse wird in der nebenstehend abgebildeten *Hittorf-Zelle* durchgeführt. Anoden-, Kathoden- und Mittelraum sind durch Fritten voneinander getrennt, um eine Vermischung der aneinandergrenzenden Lösungen zu vermeiden. Anode und Kathode sind Platinelektroden.



Hittorfzelle

- Die Zelle wird gründlich mit tridest. Wasser gespült. Anschließend wird sie aus einer Bürette mit 0.1N KOH bzw. 0.1N H₂SO₄ gefüllt. Der Flüssigkeitsspiegel soll in Anoden-, Kathoden- und Mittelraum gleich hoch sein. (Warum?) Die in die drei Räume eingefüllten Volumina werden auf dem Meßblatt notiert.
- Die Elektroden werden eingesetzt und über ein Vielfachmeßgerät (Unigor 6 e) mit einer Stromquelle verbunden. Das Netzgerät liefert einen konstanten Strom von ca. 50mA.
- Gleichzeitig mit dem Einschalten des Netzgeräts wird eine Stoppuhr betätigt (mechanische Stoppuhren vorher aufziehen!).
- Die Elektrolyse soll ca. 90min dauern. Nach Beendigung der Elektrolyse werden die Elektroden über je einem Titrierbecher abgespült und die Inhalte von Anoden-, Kathoden- und Mittelraum in die entsprechenden Titrierbecher gegeben.

5. Die Kalilauge wird mit 0.1N H₂SO₄, die Schwefelsäure mit 0.1N KOH titriert (Indikator: Phenolphthalein). Der Faktor der ausstehenden 0.1N KOH muss gesondert bestimmt werden.

Die Äquivalentleitfähigkeiten der 0.1n Lösungen betragen:

$$\Lambda(\text{KOH}) = 213.0 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{mol}} \quad \text{und} \quad \Lambda\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = 250.8 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{mol}}.$$

Grundlagen zu Aufgabe 2:

Ein U-förmiges Glasrohr mit konstantem Querschnitt A wird mit Salzsäure, die mit einem Indikator angefärbt ist, und Kaliumchlorid-Lösung gefüllt, so dass sich eine scharfe Grenzfläche zwischen den Elektrolyten bildet. An den Enden des Rohres tauchen Platin-Elektroden ein, wobei die in die Salzsäure eintauchende Elektrode die Kathode ist. Lässt man einen Strom I fließen, wandert die Grenzfläche in Richtung der Kathode. Nach der Zeit t hat sich die Grenzfläche um die (vorgegebene) Strecke l verschoben. Im Volumen V = A · l ist Salzsäure gegen Kaliumchlorid-Lösung ausgetauscht worden. Beträgt die Konzentration der Salzsäure c(HCl), so ist die Menge c(HCl) · V an H⁺ gewandert und hat dabei die Ladung Q_{H⁺} = c(HCl) · V · F transportiert. Wenn während der Zeit t ein konstanter Strom geflossen ist, läßt sich die Überführungszahl t_{H⁺} berechnen:

$$(B II - 1-8): \quad t_{\text{H}^+} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V \cdot F}{I \cdot t}.$$

Eine entsprechende Gleichung ergibt sich für t_{K⁺}.

Stabilität der Grenzfläche

Damit die Grenzfläche zwischen den Elektrolyten stabil bleibt und ihre Wanderung beobachtet werden kann, müssen die Wanderungsgeschwindigkeiten von H⁺- und K⁺-Ionen gleich sein:

$$(B II - 1-9): \quad v_{\text{H}^+} = v_{\text{K}^+}.$$

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Elektrolyte gleich dem der Überführungszahlen ihrer Kationen ist, wie im folgenden abgeleitet werden soll.

Aus Gleichung (B II - 1-9) erhält man mit der Definition der Ionenbeweglichkeit $u_i \equiv \frac{v_i}{E}$:

$$(B II - 1-10): \quad v_{\text{H}^+} = u_{\text{H}^+} \cdot E_{\text{HCl}} = u_{\text{K}^+} \cdot E_{\text{KCl}} = v_{\text{K}^+} \quad E: \text{ elektrische Feldstärke}$$

Durch beide Elektrolyte fließt der gleiche Strom. Da die Stromdichte $i = \frac{I}{A}$ der Feldstärke proportional ist ($i = \kappa \cdot E$: Ohmsches Gesetz), muß gelten:

$$(B II - 1-11): \quad i = \kappa_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{HCl}} = \kappa_{\text{KCl}} \cdot E_{\text{KCl}} \quad \kappa: \text{ spezifische Leitfähigkeit}$$

Aus den Gleichungen (B II - 1-10) und (B II - 1-11) folgt:

$$(B II - 1-12): \quad \frac{u_{H^+}}{u_{K^+}} = \frac{E_{KCl}}{E_{HCl}} = \frac{\kappa_{HCl}}{\kappa_{KCl}}. \quad u: \text{ Ionenleitfähigkeit}$$

Setzt man noch $\kappa = \Lambda \cdot c$ und $u_i = \frac{\lambda_i}{F}$ ein, ergibt sich:

$$(B II - 1-13): \quad \frac{\lambda_{H^+}}{\lambda_{K^+}} = \frac{\Lambda_{HCl} \cdot c_{HCl}}{\Lambda_{KCl} \cdot c_{KCl}}, \quad \Lambda: \text{ Äquivalentleitfähigkeit}$$

bzw. mit den Gleichung (B II - 1-6) und (B II - 1-7):

$$(B II - 1-14): \quad \frac{t_{H^+}}{t_{K^+}} = \frac{c_{HCl}}{c_{KCl}}.$$

Versuchsdurchführung:

1. Das U-Rohr wird mit dest. Wasser und dann mit 0.03M Kaliumchlorid-Lösung gespült. Danach wird ein Schenkel einschließlich der Hahnbohrung mit 0.03M Kaliumchlorid-Lösung gefüllt. Der Hahn wird geschlossen und der andere Schenkel mit dest. Wasser und danach mit 0.05M Salzsäure gespült. Schließlich wird mit 0.05M Salzsäure (mit Methylorange angefärbt) bis zum Niveau der Kaliumchlorid-Lösung aufgefüllt.
2. Die Platinelektroden werden eingesetzt und der Hahn geöffnet. Die Elektroden werden an ein Netzgerät angeschlossen (auf die richtige Polung ist besonders zu achten!). Es soll ein Strom von 5-6mA fließen. Der genaue Wert wird ins Meßblatt eingetragen.
3. Mit einer Stopp- oder Armbanduhr wird die Zeit bestimmt, während der die Grenzfläche die Strecke 1 zwischen den beiden auf dem U-Rohr angebrachten Marken (die Länge der Strecke 1 ist am Versuchsplatz angegeben) zurückgelegt hat.

Hinweise zur Auswertung:

1. $V_{U\text{-Rohr}}$ = am Versuchsplatz angegeben (auf die Nr. an der Glasapparatur achten!)
Für 25°C gilt:
0.05M HCl : $\kappa = 0.0192 \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}$
0.03M KCl : $\kappa = 0.0037 \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}$
2. Zur Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit der Chlorid-Ionen wird die Beziehung $t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-}$ sowie die Gleichung (E 1-3) verwendet.