



Überföhrungszahl

Lilian Shehata, SS 06

Gliederung

- 1 Messung der Leitfähigkeit mit Hilfe der Beweglichkeit der Ionen..... 1
- 2 Messung der Leitfähigkeit mit Hilfe der Überföhrungszahl2

Einstieg: Experiment: Silber-Bäumchen

Die beiden Elektroden werden mittels Experimentierkabel an die Spannungsquelle angeschlossen und dann dergestalt in die Lösung gehalten. Unverzöglich beginnt sich nun am Minus-Pol elementares Silber abzuscheiden, und zwar in Form eines „Silber-Bäumchens“. In diesem Experiment die elektrolytische Gewinnung von Reinst-Metallen aus einer Lösung, also ein elektrochemisches Experiment, bei dem man auch die Leitfähigkeit messen kann.

Leitfähigkeitsmessungen liefern uns nur Summen oder Differenzen von molaren Leitfähigkeiten oder elektrischen Beweglichkeiten der Ionen. Um Aussagen über das Leitungsverhalten der Kationen und Anionen treffen zu können, wäre es sinnvoll, Aufschluss über die einzelnen molaren Leitfähigkeiten der Ionen zu erhalten. Zu ihrer experimentellen Bestimmung bieten sich zwei Möglichkeiten an.

1 Messung der Leitfähigkeit mit Hilfe der Beweglichkeit der Ionen

Die Gleichung:

$$u_i = \frac{|V_i|}{|E|} = \frac{z_i \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot r_i \cdot \eta}$$

zeigt uns, dass die elektrische Beweglichkeit abhängig von der Feldstärke „E“ ($E = U / l$) und somit von ihrer Wanderungsgeschwindigkeit ist. Gelingt es nun die Wanderungsgeschwindigkeit zu messen, dann gewinnt man also auch Erkenntnis über die elektrische Beweglichkeit. Solch eine Messung ist aber nur dann möglich, wenn entweder Kationen oder Anionen gefärbt sind, wie im Fall des Kaliumpermanganats. Unterschichtet man in einem Elektrolyse-Gefäß (siehe Abb. 1) eine Kaliumnitrat-Lösung mit einer Kaliumpermanganat-Lösung, dass sich scharfe Schicht-Grenzen ausbilden, so beobachtet man nach dem Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden auf der einen Seite des U-Rohres ein Ansteigen, auf der anderen Seite des U-Rohres ein Absinken der Schicht-Grenze. Durch Messung der Verbindung in Abhängigkeit von der Zeit lässt sich die Wanderungsgeschwindigkeit und daraus bei Kenntnis der angelegten Spannung und des Elektroden-Abstandes die elektrische Beweglichkeit des MnO_4^- -Ions ermitteln. Im Allgemeinen wird dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar sein, weil sowohl die Kationen, als auch die Anionen farblos sind.

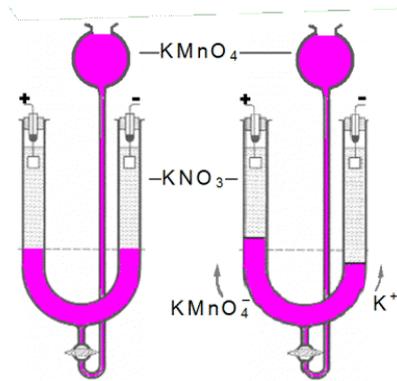


Abb. 1: Elektrolyse-Gefäß zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen.

2 Messung der Leitfähigkeit mit Hilfe der Überföhrungszahl

Nach

$$I = F \cdot A \cdot (z^+ \cdot v^+ \cdot c \cdot V^+ + z^- \cdot v^- \cdot c \cdot V^-)$$

sich der gesamte Strom „I“, der durch die Elektrolyse-Lösung fließt aus zwei Teilen zusammen, dem durch die Kationen transportierte Strom „I⁺“ und dem durch die Anionen transportierte Teil „I⁻“. Die Überföhrungszahl „t⁺“ beschreibt den Anteil des von Kationen transportierten Stroms. Analog gibt „t⁻“ den Anteil des von Anionen transportierten Stroms an, dabei ist:

$$t^+ + t^- = 1$$

$$t^+ = \frac{I^+}{I}$$

$$t^- = \frac{I^-}{I}$$

Der Gesamt-Strom „I“ setzt sich zusammen nach:

$$I = I^+ + I^-$$

Setzt man folgende Gleichung voraus:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$$

Es ergeben sich folgende Beziehungen:

$$t^+ = \frac{I^+}{I} = \frac{q^+}{q^+ + |q^-|} = \frac{u^+}{u^+ + u^-} = \frac{v^+ \Lambda^+}{v^+ \Lambda^+ + v^- \Lambda^-} = \frac{v^+ \Lambda^+}{\Lambda}$$

$$t^- = \frac{I^-}{I} = \frac{|q^-|}{q^+ + |q^-|} = \frac{u^-}{u^+ + u^-} = \frac{v^- \Lambda^-}{v^+ \Lambda^+ + v^- \Lambda^-} = \frac{v^- \Lambda^-}{\Lambda}$$

Über die Beweglichkeit, die Leitfähigkeit und die Ladung lassen sich folgende Beziehungen ableiten:

Beweglichkeiten:
$$I = \frac{u^+}{u^+ + u^-} * I + \frac{u^-}{u^+ + u^-} * I$$

Leitfähigkeiten:
$$I = \frac{v^+ \Lambda^+}{\Lambda} * I + \frac{v^- \Lambda^-}{\Lambda} * I$$

Ladungen:
$$I = \frac{q^+}{q^+ + q^-} * I + \frac{q^-}{q^+ + q^-} * I$$

Infolge der unterschiedlichen Beweglichkeiten von Anionen und Kationen kommt es bei einer Elektrolyse zu unterschiedlichen Konzentrationsabnahmen in der Nähe der Kathode und in der Nähe der Anode, was man sich bei der Bestimmung der Überföhrungszahl zunutze macht. Abb. 2 stellt für diesen Zweck eine geeignete Elektrolyse-Zelle dar. Man erkennt drei gegeneinander abgetrennte Volumina, den Kathodenraum „K“, den Anodenraum „A“ und den Mittelraum „M“. Schematisch ist diese Einteilung in Abb. 3 dargestellt.

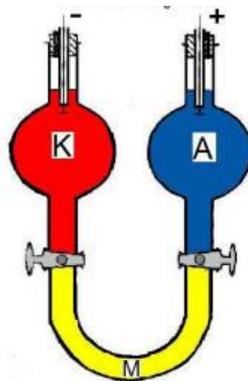


Abb. 2: Elektrolyse-Zelle zur Bestimmung der Hittorfschen Überföhrungszahl.

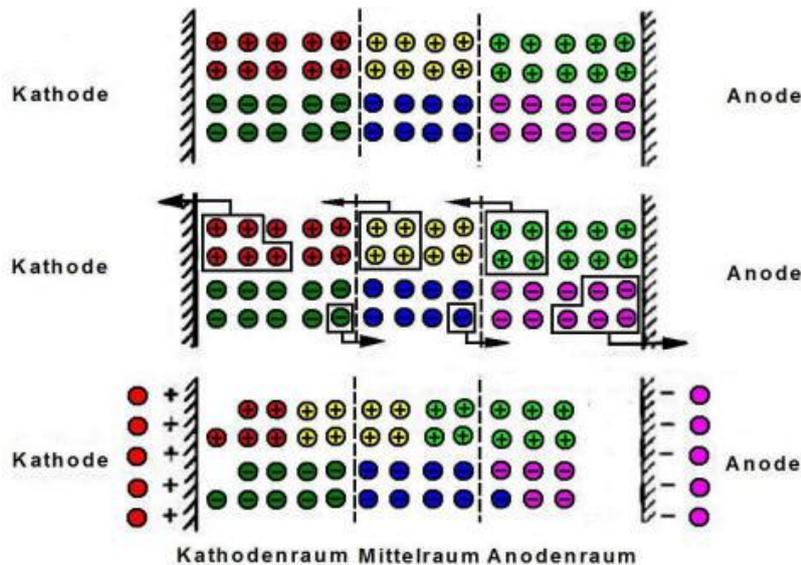


Abb. 3: Einfluss der unterschiedlichen elektrischen Beweglichkeiten der Ionen auf die Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse.

Das obere Teil-Bild zeigt uns die Verhältnisse zu Beginn der Elektrolyse: Kathoden-, Mittel- und Anoden-Raum sind mit der gleichen Elektrolyt-Lösung gefüllt (im Beispiel ein

einwertiger Elektrolyt, wie z. B. HCl). In allen drei Räumen haben wir die gleiche Konzentration vorliegen. Die Beweglichkeit des Kations ist ungefähr viermal so groß wie die des Anions. Also werden vier Fünftel des Stroms in der Elektrolyt-Lösung durch die Kationen und ein Fünftel des Stroms durch die Anionen-Wanderung bewirkt. Der Strom wird durch die Zahl der Ladung, die in der Zeit „t“ durch eine senkrechte zur Strom-Richtung gedachte Fläche, z. B. die Trennfläche Kathoden-Raum/Mittel-Raum oder Mittel-Raum/Anoden-Raum, hindurchtritt. Die gleiche Ladung muss aber in der selben Zeit sowohl an der Kathode als auch an der Anode ausgetauscht werden. Folgendes Beispiel soll dies verdeutlichen. Wenn 5 mol Kationen entladen werden, werden gleichzeitig 5 mol Anionen entladen. In derselben Zeit müssen 4 mol Kationen aus dem Mittel-Raum in den Kathoden-Raum und 4 mol Kationen aus dem Anoden-Raum in den Mittel-Raum wandern, während jeweils 1 mol Anionen die beiden Trennflächen in entgegengesetzter Richtung passiert. Insgesamt hat die Lösung 5 mol Elektrolyt verloren, davon 1 mol im Kathoden-Raum, 4 mol im Anoden-Raum. Das Verhältnis der messbaren Δc Kathoden-Raum / Δc Anoden-Raum ist gleich dem Verhältnis u -Anion/ u -Kation

Also auch:

$$t^+ = \frac{\Delta c_{\text{Anoden-Raum}}}{\Delta c_{\text{Anoden-Raum}} + \Delta c_{\text{Kathoden-Raum}}}$$

$$t^- = \frac{\Delta c_{\text{Kathoden-Raum}}}{\Delta c_{\text{Anoden-Raum}} + \Delta c_{\text{Kathoden-Raum}}}$$

Ergebnis: Aus den Überföhrungszahlen lassen sich also bei Kenntnis der molaren Leitfähigkeit des Elektrolyten die molare Leitfähigkeit des Elektrolyten mit Hilfe der Gleichungen 6 und 7, die molaren Leitfähigkeiten der Ionen und die elektrischen Beweglichkeiten der Ionen berechnen. Damit kann man nun eine Verhältnis-Tabelle erstellen, da die Überföhrungszahl abhängig vom Gegen-Ion ist und nur ein Verhältnis zum gesamten Strom-Transport darstellt. Man kann also aus den Konzentrationsabnahmen in Anoden- und Kathoden-Raum die Überföhrungszahl ermitteln, sofern man dafür sorgt, dass nicht durch Diffusion oder Rühr-Effekte die Konzentrationsverschiebung wieder ausgeglichen werden.

Quellen:

1. Atkins, P., Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, Wiley-VCH-Verlag, 2002
2. Häfner, W., Grundvorlesung Physikalische Chemie I, 2004
3. Wedler, G., Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH-Verlag, 1987
4. Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse, Udo R. Kunze/ Georg Schwedt
5. http://www.chemie.uni-dortmund.de/groups/schmutzler/PC_1.pdf (Mai 2006) (Quelle verschollen, 15.07.2020)
6. www.pctheory.uni-ulm.de (Mai 2006) (Quelle verschollen, 15.07.2020)