

Leitfähigkeit und Überföhrungszahl

Grundlagen

In Elektrolytlösungen wird die Leitung des elektrischen Stromes von den hydratisierten Ionen übernommen. Sie können entsprechend ihrer Ladungszahl z ein Einfaches oder Mehrfaches der Elementarladung transportieren. Diese Art von Leitern werden auch Leiter 2. Art genannt. Bei Leitern 1. Art liegt hingegen anstelle der Ionenwanderung Elektronenwanderung vor.

Der Stromfluss in einer Elektrolytlösung hängt von den folgenden Faktoren ab:

- 1.) von der elektrischen Feldstärke, die mit der Spannung U zusammenhängt,
- 2.) von der Anzahl der Ionen, welche wiederum von der Konzentration und dem Ausmaß der Dissoziation abhängt,
- 3.) von der Ladungszahl der Ionen,
- 4.) von der Durchschnittsgeschwindigkeit der Ionen in Feldrichtung.

Die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten, auch Konduktivität genannt, ist abhängig vom Widerstand R , in dem 1) bis 4) zusammengefasst sind und von einem geometrischen Faktor C , der Zellkonstante:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot C = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{A} = G \cdot \frac{\ell}{A}$$

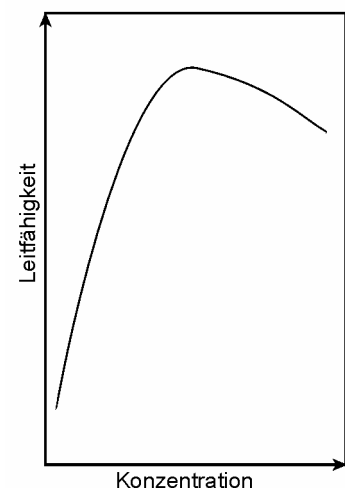
$$C = \frac{\ell}{A} \text{ für gleichförmig stromdurchflossene, zylindrische Leiter}$$

ℓ = Länge

A = Querschnittsfläche

Die Leitfähigkeit G , die durch den reziproken Widerstand ausgedrückt wird, ist stark von der Elektrolytkonzentration c abhängig. In der Abbildung ist die Leitfähigkeit gegen die Konzentration aufgetragen.

Man erkennt, dass die Leitfähigkeit zunächst stark ansteigt, doch nach Überschreiten eines Maximums wieder abfällt. Letzteres lässt sich dadurch erklären, dass mit steigender Konzentration die Ionenbeweglichkeit aufgrund der Bildung von Ionenwolken herabgesetzt wird. Bei schwachen, also nicht vollständig dissoziierten Elektrolyten wird der Dissoziationsgrad herabgesetzt, es stehen somit weniger Ladungsträger zur Verfügung.



Die Leitfähigkeit κ lässt sich dementsprechend als Funktion der Konzentration und Natur des Elektrolyten darstellen:

$$\kappa = f(c, \text{Natur des Elektrolyten})$$

Um den Vergleich des Leitvermögens verschiedener Elektrolyte von der Konzentration unabhängig zu machen, bezieht man die Leitfähigkeit auf die Stoffmengenkonzentration und erhält die **molare Leitfähigkeit** Λ_m :

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

Da die elektrische Leitfähigkeit von der Ladungszahl z_e der Ionen abhängig ist, dividiert man die molare Leitfähigkeit durch z_e und erhält die **Äquivalentleitfähigkeit** Λ_{ev} :

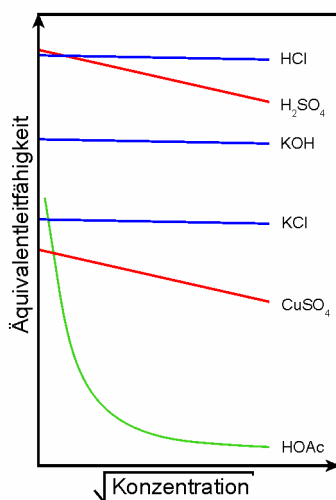
$$\Lambda_{ev} = \frac{\Lambda_m}{z_e} = \frac{\kappa}{z_e \cdot c}$$

Betrachtet man das Leitfähigkeitsverhalten starker und schwacher Elektrolyte, so ergeben sich gravierende Unterschiede.

Starke Elektrolyte

Bei starken, das heißt vollständig dissoziierten Elektrolyten wird die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration mit Hilfe des **Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetzes** beschrieben:

$$\Lambda_{ev} = \Lambda_{\infty} - k \cdot \sqrt{c}$$



Die Konstante Λ_{∞} wird **Grenzleitfähigkeit** genannt und entspricht der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Hier sollten keine Wechselwirkungen mehr zwischen den Ionen untereinander stattfinden. k ist eine stoffabhängige Konstante, die von den Ladungszahlen der Ionen beeinflusst wird. Beim Auftragen von Λ_{∞} gegen \sqrt{c} erhält man das nebenstehende Diagramm.

Man kann erkennen, dass die Geraden für Elektrolyten mit gleicher Ladungszahl parallel verlaufen, und, dass, je größer die Ladungszahl ist, der negative Anstieg k umso größer ist. Der Gültigkeitsbereich des Quadratwurzelgesetzes liegt bei $c < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Schwache Elektrolyte

Bei schwachen, also nicht vollständig dissoziierten Elektrolyten, z. B. bei der Essigsäure versagt das Kohlrausch'sche Quadratwurzelgesetz. Die Äquivalentleitfähigkeit Λ_{ev} ändert sich bei abnehmender Konzentration sehr stark und nähert sich der Grenzleitfähigkeit Λ_{∞} erst bei nicht mehr messbaren Konzentrationen.

Man betrachtet daher das Gleichgewicht der Dissoziation:



Für dieses Gleichgewicht gilt bei der Anfangskonzentration c_0 :

$$[\text{A}^{z+}] = [\text{B}^{z-}] = \alpha \cdot c_0$$

$$[\text{AB}] = c_0 - \alpha \cdot c_0 = c_0 \cdot (1 - \alpha)$$

Aus der Definition des Dissoziationsgrad α kann man auf den Zusammenhang zwischen der Äquivalentleitfähigkeit und der Grenzleitfähigkeit schließen:

$$\alpha = \frac{\text{Anteil dissoziierter Moleküle}}{\text{Gesamtzahl der Moleküle (vorher)}} = \frac{\Lambda_{\text{ev}}}{\Lambda_{\infty}}$$

Für die Äquivalentleitfähigkeit schwacher Elektrolyte gilt daher:

$$\Lambda_{\text{ev}} = \alpha \cdot \Lambda_{\infty} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{\Lambda_{\text{ev}}}{\Lambda_{\infty}}$$

Nun stellt man das Massenwirkungsgesetz auf und verknüpft es mit obiger Gleichung:

$$K_c = \frac{[\text{A}^{z+}][\text{B}^{z-}]}{[\text{AB}]} = \frac{(\alpha \cdot c_0)^2}{c_0 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha} = \frac{\frac{\Lambda_{\text{ev}}^2}{\Lambda_{\infty}^2} \cdot c_0}{1 - \frac{\Lambda_{\text{ev}}}{\Lambda_{\infty}}} = \frac{\Lambda_{\text{ev}}^2 \cdot c_0}{\Lambda_{\infty} \cdot (\Lambda_{\infty} - \Lambda_{\text{ev}})}$$

Dieser Ausdruck ist das **Ostwald'sche Verdünnungsgesetz**.

Bei großer Verdünnung gilt $\Lambda_{\text{ev}} \approx \Lambda_{\infty}$ und man kann im Zähler Λ_{ev} mit Λ_{∞} ersetzen und kürzen. Aufgelöst nach Λ_{ev} ergibt sich:

$$\Lambda_{\text{ev}} \approx \Lambda_{\infty} - \frac{\Lambda_{\infty}}{K_c} \cdot c_0$$

Die Äquivalentleitfähigkeit nimmt hier proportional zur Konzentration ab, beim Kohlrauschen Quadratwurzelgesetz hingegen nimmt sie proportional zur Wurzel der Konzentration ab.

Überföhrungszahl

Die bisherigen GröÖen lieferten ausschließlich eine Möglichkeit den gesamten Ladungstransport zu berechnen. Will man jedoch den Anteil der einzelnen Ionen am Gesamtladungstransport betrachten, so gibt es zwei Möglichkeiten diese GröÖen experimentell zu bestimmen. Der Ladungstransport eines Ions hängt direkt mit deren Wanderungsgeschwindigkeit zusammen. Bei farbigen Ionen ist diese MessgröÖe direkt bestimmbar. Man betrachtet hierbei das Wandern von Schichtgrenzen zwischen Lösungen beim Anlegen einer äußeren Spannung.

Dieses Verfahren ist aber in den meisten Fällen nicht durchführbar, da die wenigsten Ionen farbige sind. Aus diesem Grund ist das Verfahren von Hittorf, die Bestimmung der Überföhrungszahlen, geeigneter. Die Überföhrungszahlen t_+ für Kationen und t_- für Anionen beschreiben den Anteil einer Ionenart am Transport der elektrischen Ladung. Sie sind folgendermaßen definiert:

$$t_+ = \frac{i_+}{i_+ + i_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_{ev}}$$

$$t_- = \frac{i_-}{i_+ + i_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\Lambda_-}{\Lambda_{ev}}$$

i_i = Teilstrom

u_i = Ionenbeweglichkeit

Λ_i = Ionenleitfähigkeit der Kationen und Anionen

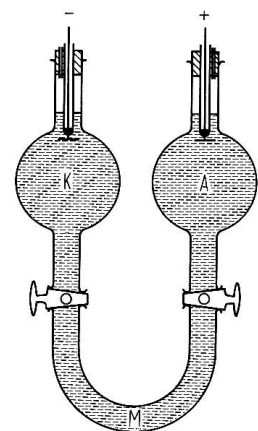
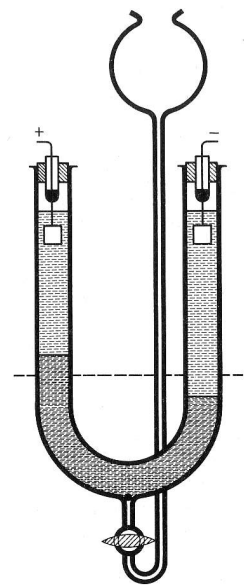
Es gilt weiterhin:

$$t_+ + t_- = 1$$

Da es aufgrund der Ionenwanderung zu Konzentrationsabnahmen in der Nähe der Elektroden kommt und diese mit Hilfe einer Überföhrungszelle messbar sind, lassen sich die Überföhrungszahlen indirekt messen und mit folgenden Gleichungen berechnen:

$$t_+ = \frac{\Delta c_{\text{Anodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}} + \Delta c_{\text{Kathodenraum}}}$$

$$t_- = \frac{\Delta c_{\text{Kathodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}} + \Delta c_{\text{Kathodenraum}}}$$



Sicherheit**Essigsäure****CH₃COOH**

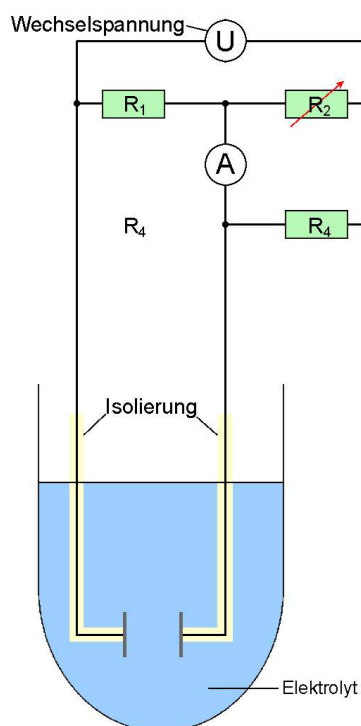
- R 10** Entzündlich
R 35 Verursacht schwere Verätzungen
- S 23** Dampf nicht einatmen
S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
- C** Ätzend

Schwefelsäure**H₂SO₄**

- R 35** Verursacht schwere Verätzungen
- S 26** Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
S 30 Niemals Wasser hinzugießen
S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
- C** Ätzend

Natronlauge**NaOH**

- R 35** Verursacht schwere Verätzungen
- S 26** Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
S 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
- C** Ätzend

DurchföhrungLeitfähigkeit

Zur Bestimmung des Widerstandes wird eine Leitfähigkeitsmesszelle verwendet. Zu Beginn des Versuchs wird mit 0.1 molarer Kaliumchloridlösung die Zellkonstante bestimmt. Dann werden Essigsäure- und Kaliumnitratlösungen mit jeweils sechs unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt und deren Widerstand ermittelt.

Die Widerstandsmessung erfolgt über eine Wheatstonesche Brücke. Der verstellbare Widerstand R_2 wird dazu so lange justiert, bis kein Strom mehr durch die Brücke fließt. Dann gilt:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$$

Das Messgerät ist so eingestellt, dass sofort der Wert des Widerstandes R_4 und damit derjenige der Lösung angezeigt wird.

Überföhrungszahl

Die Bestimmung der Überföhrungszahlen von Schwefelsäure wird in einem Hittorfschen Elektrolyseapparat durchgeföhrte. Eine etwa 0.005 molare Lösung wird zwei Stunden lang bei 20 mA Stromfluss elektrolysiert.

Danach werden die Volumina der drei Zellräume gemessen und mit einer 0.01 molaren Natronlauge gegen Phenolphthalein die Konzentrationen ermittelt.



Messergebnisse**Leitfähigkeit**

Die Eichmessung mit 0.1 molarer KCl ergab bei einer Temperatur von 20.9 °C einen Widerstand von 14.5 Ω.

Für 6 Konzentrationen wurde der jeweilige Widerstand ermittelt. Der spezifische Widerstand R_{spez} der Lösung berechnet sich dann zu:

$$R_{\text{spez}} = \frac{R}{C}$$

Bei Kenntnis des spezifischen Widerstandes kann dann die Äquivalentleitfähigkeit ermittelt werden:

$$\Lambda_{\text{ev}} = \frac{\kappa}{c} = \frac{C}{R \cdot c}$$

| c(KNO ₃) | R(KNO ₃) | c(HOAc) | R(HOAc) |
|----------------------|----------------------|---------|---------|
| 0.100 | 14.9 | 0.010 | 1132.4 |
| 0.080 | 18.0 | 0.008 | 1157.7 |
| 0.040 | 34.1 | 0.006 | 1361.1 |
| 0.006 | 205.0 | 0.004 | 1754.0 |
| 0.002 | 658.0 | 0.002 | 2752.7 |
| 0.001 | 1181.6 | 0.001 | 4028.4 |

Überföhrungszahl

Die Konzentration der Schwefelsäure war etwa 0.005 molar. Die Elektrolysezelle lief zwei Stunden lang bei 20 mA.

Danach wurde die Zellen entleert und die einzelnen Volumina bestimmt. Zur Ermittlung der Konzentration wurden für jeden Zellraum zwei Titrations mit Natronlauge durchgeführt.

| | | Kathodenraum | Mittelraum | Anodenraum |
|--|----|--------------|------------|------------|
| V (H ₂ SO ₄) gesamt | ml | 170.0 | 195.0 | 161.0 |
| V ₁ (NaOH) | ml | 8.8 | 11.0 | 12.0 |
| V ₂ (NaOH) | ml | 9.6 | 10.1 | 13.0 |

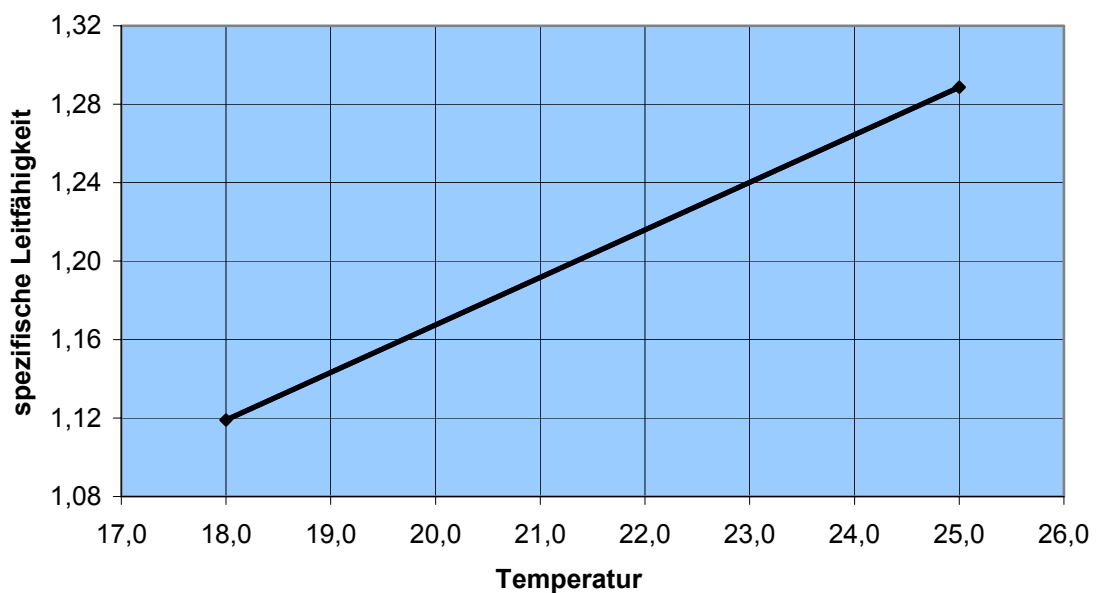
AuswertungBestimmung der Zellkonstanten

Zur Ermittlung der Zellkonstanten wird die Leitfähigkeitszelle mit 0.1 molarer KCl-Lösung befüllt. Bei 20.9 °C betrug der Widerstand 14.5 Ω , die Leitfähigkeit betrug also $6.9 \cdot 10^{-2}$ S.

Für die Eichlösung wurde aus den folgenden Literaturwerten eine Eichgerade erstellt:

| κ_0 | T |
|------------|------|
| 1.119 | 18.0 |
| 1.289 | 25.0 |

Diese Werte liefern die folgende Gerade:



Die Gleichung der Geraden lautet $y = 0.0242 \cdot x + 0.6832$

Im Versuch wurde die Zellkonstante bei 20.9°C bestimmt. In die Geradengleichung eingesetzt, erhält man die spezifische Leitfähigkeit für KCl in der Messzelle:

$$\kappa = 0.0242 \cdot 20.9 + 0.6832 = 1.1890 \frac{1}{\Omega \cdot \text{m}}$$

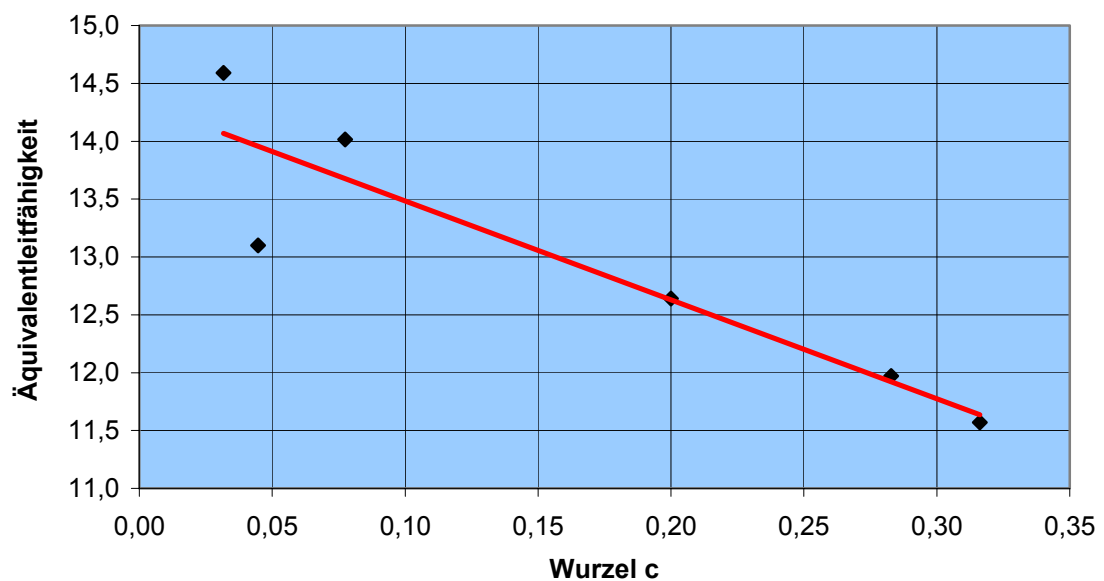
Die Zellkonstante beträgt daher:

$$\kappa = \frac{C}{R} \quad \Rightarrow \quad C = \kappa \cdot R = 17.240 \frac{1}{\text{m}}$$

Grenzleitfähigkeit von Kaliumnitrat

| $c(\text{KNO}_3)$ $\frac{\text{mol}}{\ell}$ | $R(\text{KNO}_3)$ Ω | R_{spez} $\frac{\Omega}{\text{m}}$ | Λ_{ev} $\frac{\ell}{\text{m} \cdot \Omega \cdot \text{mol}}$ | $\sqrt{c(\text{KNO}_3)}$ |
|--|-------------------------------|--|--|--------------------------|
| 0.100 | 14.9 | 0.864 | 11.570 | 0.316 |
| 0.080 | 18.0 | 1.044 | 11.972 | 0.283 |
| 0.040 | 34.1 | 1.978 | 12.639 | 0.200 |
| 0.006 | 205.0 | 11.891 | 14.016 | 0.077 |
| 0.002 | 658.0 | 38.167 | 13.100 | 0.045 |
| 0.001 | 1181.6 | 68.538 | 14.590 | 0.032 |

Zur Bestimmung der Grenzleitfähigkeit von Kaliumnitrat wurde die Äquivalentleitfähigkeit gegen die Wurzel aus der Konzentration aufgetragen:



Die erhaltene Regressionsgerade besitzt die Formel $y = -8.5457 \cdot x + 14.339$.

Aus dem Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetz

$$\Lambda_{\text{ev}} = \Lambda_{\infty} - k \cdot \sqrt{c}$$

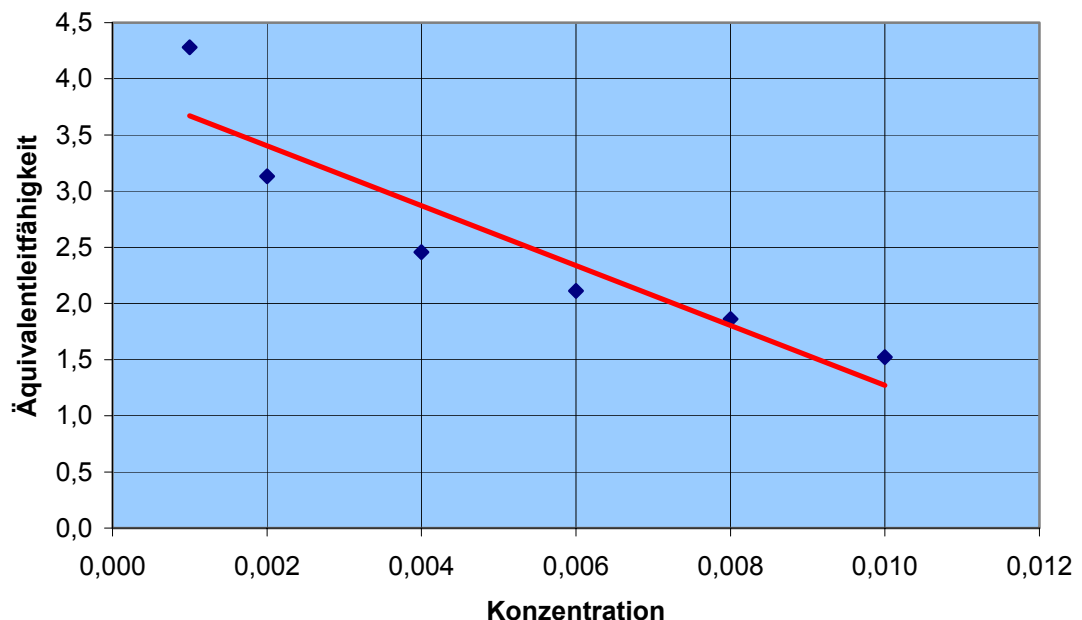
ist ersichtlich, dass der Achsenabschnitt der Regressionsgeraden die Grenzleitfähigkeit darstellt. Es folgt also:

$$\Lambda_{\infty}(\text{KNO}_3) = 14.339 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{mol}}$$

Grenzleitfähigkeit von Essigsäure

| c(HOAc) | R(HOAc) | R _{spez} | Λ _{ev} |
|---------------------------|---------|---------------------------|---|
| $\frac{\text{mol}}{\ell}$ | Ω | $\frac{\Omega}{\text{m}}$ | $\frac{\ell}{\text{m} \cdot \Omega \cdot \text{mol}}$ |
| 0.010 | 1132.4 | 65.685 | 1.522 |
| 0.008 | 1157.7 | 67.150 | 1.862 |
| 0.006 | 1361.1 | 78.952 | 2.111 |
| 0.004 | 1754.0 | 101.742 | 2.457 |
| 0.002 | 2752.7 | 159.670 | 3.131 |
| 0.001 | 4028.4 | 233.663 | 4.280 |

Zur Bestimmung der Grenzleitfähigkeit von Essigsäure wurde die Äquivalentleitfähigkeit gegen die Konzentration aufgetragen:



Die erhaltene Regressionsgerade besitzt die Formel $y = -266.68 \cdot x + 3.9384$.

Es wird von der Näherung starker Verdünnung ausgegangen. Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz vereinfacht sich dabei zu:

$$\Lambda_{\text{ev}} \approx \Lambda_{\infty} - \frac{\Lambda_{\infty}}{K_c} \cdot c_0$$

Der Achsenabschnitt der Regressionsgeraden ist also in etwa gleich der Grenzleitfähigkeit der Essigsäure.

$$\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3.9384 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{mol}}$$

Hittorfsche Überföhrungszahl

Nach der zweistündigen Elektrolyse wurden die drei Kammern geleert und die Volumina gemessen. Die Konzentration des Mittelraumes entspricht der ursprünglichen Konzentration der eingefüllten Säure.

Nach der Bestimmung der Stoffmengen an Schwefelsäure wird die Konzentration und dann der Konzentrationsunterschied zum Mittelraum berechnet. Aus dem Konzentrationsunterschied wird dann der Stoffmengenunterschied ermittelt, mit dem dann die Überföhrungszahlen bestimmt werden.

| | Dimension | Kathodenraum | Mittelraum | Anodenraum |
|---|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| V(H ₂ SO ₄) gesamt | ml | 170.00 | 195.00 | 161.00 |
| V ₁ (NaOH) | ml | 8.80 | 11.00 | 12.00 |
| V ₂ (NaOH) | ml | 9.60 | 10.10 | 13.00 |
| V (NaOH) Mittelwert | ml | 9.20 | 10.55 | 12.50 |
| n(H ₂ SO ₄) | mol | 4.600·10 ⁻⁵ | 5.275·10 ⁻⁵ | 6.250·10 ⁻⁵ |
| c(H ₂ SO ₄) | mol·l ⁻¹ | 4.600·10 ⁻³ | 5.275·10 ⁻³ | 6.250·10 ⁻³ |
| Δc(H ₂ SO ₄) | mol·l ⁻¹ | 6.750·10 ⁻⁴ | – | 9.750·10 ⁻⁴ |
| Δn(H ₂ SO ₄) | mol | 1.148·10 ⁻⁴ | – | 1.570·10 ⁻⁴ |

Mit den berechneten Stoffmengenunterschieden der einzelnen Teilräume der Apparatur kann nun auf die Überföhrungszahlen der Ionen geschlossen werden:

$$t_+ = \frac{\Delta n_{AR}}{\Delta n_{Ges}} = \frac{\Delta n_{AR}}{\Delta n_{AR} + \frac{1}{2} \Delta n_{KR}} = \frac{1.570 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1.570 \cdot 10^{-4} \text{ mol} + \frac{1}{2} \cdot 1.148 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} = 0.732$$

$$t_- = \frac{\Delta n_{KR}}{\Delta n_{Ges}} = \frac{\frac{1}{2} \Delta n_{KR}}{\Delta n_{AR} + \frac{1}{2} \Delta n_{KR}} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 1.148 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1.570 \cdot 10^{-4} \text{ mol} + \frac{1}{2} \cdot 1.148 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} = 0.268$$

Fehlerbetrachtung

Bei der Leitfähigkeit ergeben sich hauptsächlich Verdünnungsprobleme beim Umfüllen der Lösungen. Die Messapparatur wurde nicht verändert, so dass die Zellkonstante entsprechend ihrer Bezeichnung konstant geblieben sein dürfte.

Außerdem könnte das Messgerät ungenaue Werte anzeigen. Zwar wurde immer am selben Gerät gemessen, so dass alle Messwerte systematisch verfälscht wären. Die Steigung der Geraden bei der Auftragung der Äquivalentleitfähigkeit bleibt dabei also gleich. Da in der Auswertung jedoch der Achsenabschnitt der Geraden berechnet wurde, fällt ein konstanter Messfehler des Gerätes durchaus stark ins Gewicht.

Da die Überföhrungszelle ein recht großes Volumen hat, konnte nicht ausreichend mit der Messlösung gespült werden, so dass noch Reste von demineralisiertem Wasser enthalten waren und so Verdünnungsprobleme auftraten.

Zusätzlich kommen die Fehler beim Titrieren und Messen des Volumens hinzu.

Der Vergleich mit den Literaturwerten zeigt zwar eine recht gute Übereinstimmung bei der Überföhrungszahl der Protonen, allerdings weicht die Zahl der Sulfationen dann leider sehr stark vom Idealwert ab.

| | Messung | Literatur | Abweichung |
|-------|---------|-----------|------------|
| t_+ | 0.732 | 0.81 | 9.6 % |
| t_- | 0.268 | 0.19 | 41.1% |

Gesamtdiskussion

Aus dem Versuch wird ersichtlich, dass die Wasserstoffionen einen weitaus größeren Anteil am Ladungstransport besitzen als die Gegenionen. Das ist vor allem dadurch zu erklären, dass sie einerseits durch ihre geringe Größe einen sterischen Vorteil haben und zu anderen durch den Übertragungsmechanismus. So werden die Ionen von Wasserteilchen zu Wasserteilchen „weitergereicht“, was wesentlich schneller vonstatten geht, als die langwierige Wanderung eines voluminösen Sulfations.

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.