

Überföhrungszahlen

Theorie

Der von der Ionenart i bei der Elektrizitätsleitung transportierte Bruchteil der gesamten elektrischen Stromdichte j wird Überföhrungszahl t_i genannt:

$$t_i = \frac{j_i}{j} = \frac{j_i}{\sum j_i}; \quad \sum t_i = 1. \quad (1)$$

Die partielle elektrische Stromdichte j_i der Ionenart i ist im Hittorf'schen Bezugssystem mit der mittleren Geschwindigkeit der Lösungsmittelmoleküle $\bar{v}_{\text{Lsgm.}}$ gegeben zu

$$j_i = z_i \cdot F \cdot c_i \cdot (\bar{v}_i - \bar{v}_{\text{Lsgm.}}),$$

wobei z_i die Ladungszahl der Ionenart i , F die Faradykonstante und \bar{v}_i die mittlere Geschwindigkeit der Ionenart i ist. Die Ionenbeweglichkeit u_i ist die auf die elektrische Feldstärke \vec{E} eines angelegten elektrischen Feldes bezogene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionenart i :

$$|\bar{v}_i - \bar{v}_{\text{Lsgm.}}| = u_i \cdot \vec{E}. \quad (2)$$

Das Produkt von Beweglichkeit und Faradaykonstante wird als Ionenleitfähigkeit λ_i bezeichnet:

$$\lambda_i = u_i \cdot F. \quad (3)$$

Die Summe der Ionenleitfähigkeiten über alle Komponenten i ergibt die Äquivalentleitfähigkeit Λ , die ebenso durch die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung κ und der Äquivalentkonzentration c^* ausgedrückt werden kann:

$$\Lambda = \sum \lambda_i = \frac{\kappa}{c^*}; \quad c^* = |z_i| \cdot v_i \cdot c. \quad (4)$$

Unter der Voraussetzung eines Elektrolyten, der vollständig in nur eine Kationen- und Anionenart dissoziiert, ergeben sich die Überföhrungszahl zu

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}; \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda} = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \quad (5)$$

Somit kann durch Messung der Überföhrungszahl t_i bei Kenntnis der Äquivalentleitfähigkeit die Ionenleitfähigkeit ermittelt werden. Die Überföhrungszahlen können z.B. nach der Methode der wandernden Grenzflächen bestimmt werden. Dabei geht man von zwei übereinandergeschichteten Elektrolytenlösungen aus, die eine Ionenart, z.B. die Kationen, und das Lösungsmittel gleich haben. Bei Vorhandensein eines Stromflusses verschiebt sich die Grenzfläche in Richtung der nicht gemeinsamen Ionenart, hier dem Anion. Der Elektrolyt, dessen Überföhrungszahlen bestimmt werden sollen wird Leitelektrolyt, der andere Indikatorelektrolyt genannt. Damit die Grenzfläche stabil bleibt, müssen die Anionen des Leitelektrolyten eine höhere Beweglichkeit als die des Indikatorelektrolyten besitzen. Für die Ladung q , die in der Zeit t durch eine Kapillare mit dem Querschnitt A transportiert wird und das Volumen, das in dieser Zeit in der Kapillare überschritten wird, gilt:

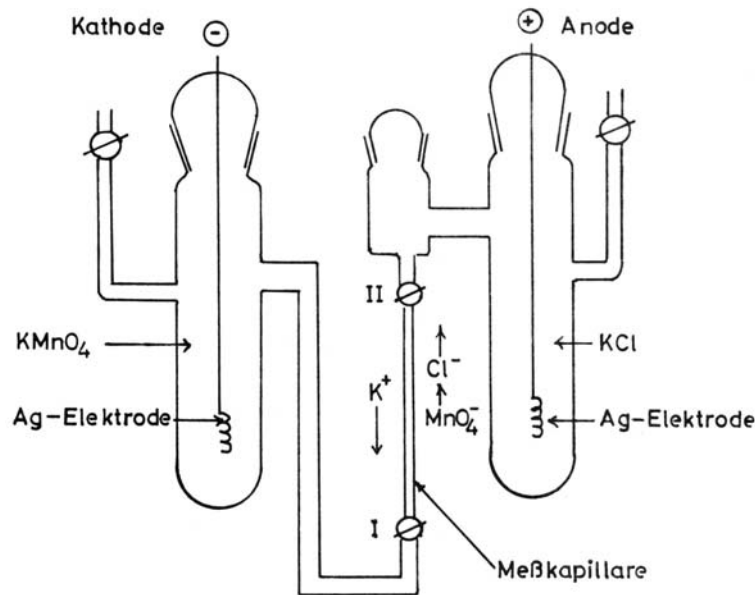
$$q = |j| \cdot A \cdot t \quad \text{und} \quad V = A \cdot |v| \cdot t.$$

Für einen starken Elektrolyten lässt sich somit die Überföhrungszahl wie folgt berechnen:

$$t_i = \frac{c^* \cdot V \cdot F}{q}. \quad (6)$$

Versuch

In der unten skizzierten Versuchsapparatur wurde auf der Kathodenseite, bis zum Hahn I, eine 0,05 molare Kaliumpermanganatlösung als Indikatorelektrolytlösung und auf der Anodenseite eine 0,05 molare Kaliumchloridlösung als Leitelektrolytlösung eingefüllt. Nach dem Öffnen von Hahn I wurde ein Strom von 100 V und 2,5 mA angelegt und viermal die Zeit gemessen, die die Grenzfläche zwischen beiden Elektrolytlösungen benötigte, um eine 2 cm lange Strecke zurückzulegen. Gemäß (6) wurde die Überföhrungszahl der Chloridionen berechnet, daraus nach (1) die Überföhrungszahl der Kaliumionen, sowie nach (5) die Ionenbeweglichkeit und Äquivalentleitfähigkeit der Ionen.



Auswertung

Alle relevanten Daten sind dem Anhang zu entnehmen. Die Überföhrungszahlen der Kalium- und Chloridionen ergeben sich im Mittel in etwa zu 0,5. Dies entspricht den Erwartungen, da Kaliumchlorid als Elektrolyt für Stromschlüssel eingesetzt wird, bei denen die annähernde Gleichheit der Ionenbeweglichkeiten Voraussetzung ist. Aus den Überföhrungszahlen ergeben sich die Ionenleitfähigkeiten und Ionenbeweglichkeiten:

$$\lambda_- = t_- \cdot \Lambda = 0,505 \cdot 133,45 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 67,39 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\lambda_+ = t_+ \cdot \Lambda = 0,495 \cdot 133,45 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 66,06 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$u_- = \frac{\lambda_-}{F} = \frac{67,39 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}{9,6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6,985 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{V}^{-1},$$

$$u_+ = \frac{\lambda_+}{F} = \frac{66,06 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}{9,6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6,847 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{V}^{-1}.$$

Werte

t/s	q/As	V/dm^3	$t.$
373	0,9325	$9,818 \cdot 10^{-5}$	0,508
370	0,9250	$9,818 \cdot 10^{-5}$	0,510
380	0,9500	$9,818 \cdot 10^{-5}$	0,499
377	0,9425	$9,818 \cdot 10^{-5}$	0,503

$\varnothing = 0,505$

Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 133,45 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$