

## Versuch E3. Hittorfsche Überföhrungszahl (V. 3.5)

### I Ziel des Versuchs

Durch Elektrolyse von Schwefelsäure und Titration der  $H^+$ -Konzentration in den durch Fritten abgetrennten Elektrodenräumen sind die Überföhrungszahlen der Ionensorten zu bestimmen.

### II Theoretischer Hintergrund

Bei einer Elektrolyse tragen alle Ionensorten in der Lösung zu einem bestimmten Bruchteil zum Stromtransport bei. Man bezeichnet diesen Bruchteil als 'Überföhrungszahl'  $t$  der betreffenden Ionensorte, also:

$$t_1 = \frac{\text{Durch Ionen der Sorte 1 transportierte Ladungsmenge } Q_1}{\text{Gesamte transportierte Ladung } Q = \sum_i Q_i} \quad (1)$$

Dabei gilt:

$$\sum_i t_i = 1 \quad (2)$$

Die Überföhrungszahl ist im Allgemeinen für jede Art von Ionen verschieden und hängt (außer von der Temperatur und der Konzentration der Ionen in der Elektrolytlösung) von ihrer Ladung und Beweglichkeit ab. 'Schnelle' einwertige Ionen transportieren einen größeren Bruchteil der Gesamtladung als 'langsame' einwertige Ionen. Ebenso transportieren zweiwertige Ionen einen größeren Anteil als einwertige, wenn beide Arten gleiche Beweglichkeit besitzen. Das führt dann dazu, dass sich im Laufe der Elektrolyse im Anoden- und Kathodenraum die Konzentration der einzelnen Ionensorten ändert. Man erhält auf diesem Wege unter anderem Aufschluß über Hydratation und Komplexbildung bei Ionen.

Die Überföhrungszahl einer Ionensorte hängt über folgende Beziehung mit der Leitfähigkeit des Ions zusammen.

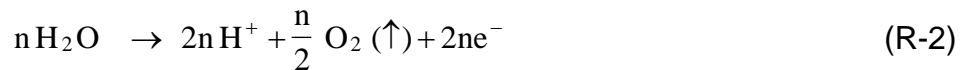
$$t_i = v_i \Lambda_i / \Lambda \quad \text{und} \quad \Lambda = \sum v_i \Lambda_i$$

Zur Bestimmung der Überföhrungszahl, z.B. von Schwefelsäure, elektrolysiert man diese zwischen zwei inerten Platinelektroden. Bei der Umsetzung von  $n$  Mol findet an der Kathode bzw. im Kathodenraum folgender Prozess statt:



Außerdem wandern in den Kathodenraum ( $t_K \cdot 2n$ ) Mol  $H^+$ -Ionen. Insgesamt ergibt sich also ein Verlust von  $2n - (t_K \cdot 2n) = (t_A \cdot 2n)$  Mol  $H^+$ -Ionen und ebenso ein Verlust von ( $t_A \cdot n$ ) Mol Sulfat-Ionen, die den Kathodenraum verlassen.

Für die Anode und den Anodenraum gilt:



Hier werden  $2n$  Mol  $H^+$  neu gebildet; ( $t_K \cdot 2n$ ) Mol wandern in den Kathodenraum ab, es bleibt damit ein Überschuß von ( $t_A \cdot 2n$ ) Mol  $H^+$ . Andererseits wandern aus dem Kathodenraum ( $t_A \cdot n$ ) Mol Sulfat-Ionen. Hieraus lassen sich schließlich die Überföhrungszahlen für Protonen und Sulfatanionen berechnen.

### III Stichworte zum theoretischen Hintergrund

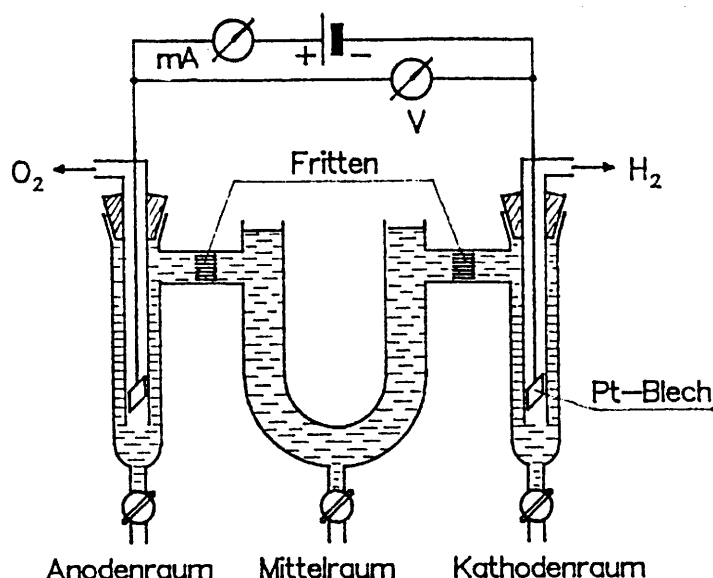
- Faradaysche Gesetze.
- Ionen in Lösung.
- Leitfähigkeit starker und schwacher Elektrolyte.
- Spez. Leitfähigkeit, Äquivalentleitfähigkeit, Grenzleitfähigkeit.
- Kohlrausches Quadratwurzelgesetz
- Elektrolyse.
- Überföhrungszahlen.
- Zellen mit und ohne Überföhrung.
- Praktische Bedeutung von Überföhrungszahlen.

### IV Aufgaben, die zum Versuchstag vorbereitet werden sollen

Leiten Sie den Zusammenhang zwischen Überföhrungszahlen und Ionenbeweglichkeiten ab.

### V Versuchsbeschreibung und -durchföhrung

Die Apparatur ist eine Elektrolyseanordnung, die aus Anoden-, Kathoden- und Mittelraum besteht. Die Bedienung der Spannungsversorgungsgeräte für die Elektrolyse ist erst nach gründlicher Einweisung durch den betreuenden Assistenten zulässig. Die Elektrolysedauer wird mit den bereitgestellten Stoppuhren gemessen. Während der Elektrolyse ist durch Nachregeln der Elektrolysestrom konstant zu halten. Abb. 1. zeigt die verwendete Anordnung.



**Abb. 1:** Elektrolyseanordnung zur Bestimmung von Überföhrungszahlen.

Anoden-, Kathoden- und Mittelraum, die durch Fritten voneinander getrennt sind, werden mit 0,01 n Schwefelsäure gefüllt. Der Schaltkreis zur Elektrolyse wird aufgebaut. Zur Messung des Elektrolysestroms wird ein Multimeter benutzt.

**Assistent: Die Elektrolysespannung beträgt circa 200 V. Lebensgefahr! Der elektrische Schaltkreis muss vor der Elektrolyse vom Assistenten kontrolliert werden. Die Elektrolyse wird unter Aufsicht des Assistenten begonnen.**

Dann wird 30 min lang bei einer Stromstärke von 20 mA die Lösung elektrolysiert. Die Inhalte der drei Räume werden zur Bestimmung der Flüssigkeitsvolumina in Meßzylinder entleert und jeweils dreimal mit 0,01 n Natronlauge und Tashiro-Indikator titriert. Nach der Messung ist die gesamte Anordnung mit destilliertem Wasser aufzufüllen.

## VI a) Auswertung während des Versuchstages

1. Aus der Ionenkonzentration im Mittelraum ist der Titer der Natronlauge zu bestimmen.
2. Aus den Änderungen der Ionenkonzentrationen in Kathoden- und Anodenraum sind die Überföhrungszahlen zu berechnen.

## b) Auswertung nach dem Versuchstag

1. Vergleichen Sie die von Ihnen ermittelten Überföhrungszahlen mit den Literaturwerten und diskutieren Sie die Abweichungen.
2. Bestimmen Sie aus den Daten in Tabelle 1 mit Hilfe des Kohlrauschen Quadratwurzelgesetzes (Auftragung!) die molare Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_0$  für Schwefelsäure.
3. Berechnen Sie aus den experimentell bestimmten Überföhrungszahlen die molaren Grenzleitfähigkeiten für  $H^+$  und  $SO_4^{2-}$  und vergleichen Sie diese mit den Literaturwerten.

## VII Materialien

1. Überföhrungszahl von  $H_2SO_4$ :  $t_+ = 0,825$ .  
Grenzleitfähigkeiten:  $\lambda_0(H^+) = 0.0315 \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  
 $\lambda_0(SO_4^{2-}) = 0.00683 \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2. Verwendete Chemikalien

**Schwefelsäure**  Signalwort: Gefahr

### Gefahrenbezeichnung(en)

H290: Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

### Vorsichtsmaßnahmen

P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P305 + P351 + P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

P310: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

NaOH



Signalwort: Gefahr

### Gefahrenbezeichnung(en)

H290: Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

### Vorsichtsmaßnahmen:

P260: Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.

P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P303 + P361 + P353: BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.

P304 + P340 + P310: BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.

Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.

P305 + P351 + P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

### 3. Tabelle 1: Molare Leitfähigkeiten von Schwefelsäure:

Normalität [Mol/l]	Molare Leitfähigkeit $\Lambda_c$ [ $\text{m}^2 \text{ S mol}^{-1}$ ]
0,0005	0,0368
0,001	0,0361
0,002	0,0351
0,005	0,0330
0,01	0,0308
0,02	0,0286

### 4. Literatur: D. Dobos, Electrochemical Data, Elsevier, Amsterdam, 1975.

# Versuch E3

## Messprotokoll

### *„Hittorfsche Überföhrungszahl*

Gruppe	Umgebungstemp.[°C]	Datum/ Stempel
Name		

	Volumen Natronlauge [ml]
Kathodenraum	
Mittelraum	
Anodenraum	

**Titer der Natronlauge**

**Überföhrungszahlen**

Anodenraum:

$t_K$

$t_A$

Kathodenraum:

$t_K$

$t_A$