

## Bestimmung der HITTORFschen Überföhrungszahlen von $K^+$ - und $OH^-$ - sowie der Wanderungsgeschwindigkeit von $MnO_4^-$ - Ionen

### 1. Aufgabenstellung

- 1.1. Messung des Stromverlaufs und der Wasserstoff- und Sauerstoffvolumina bei der Elektrolyse von  $H_2SO_4$  und Bestimmung der Stoffmengenänderung nach einer KOH-Elektrolyse
- 1.2. Messung der Wanderungsgeschwindigkeit von  $MnO_4^-$  - Ionen in Abhängigkeit von der Zeit

### 2. Theoretische Grundlagen

#### 2.1. HITTORFsche Überföhrungszahlen

Fließt ein Strom durch eine Elektrolytlösung, dann wird elektrische Ladung  $Q$  pro Zeit  $t$  transportiert und die Stromstärke ist  $I = Q/t$ . Infolge der unterschiedlichen Ionenäquivalentleitfähigkeiten  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$  (vgl. PCL2-1 und PCL2-3) sind die beiden Ionenarten eines Elektrolyten am Transport der Ladung unterschiedlich beteiligt. Ihre Anteile  $q_+$  und  $q_-$  am Ladungstransport lassen sich durch Aufstellen einer Stoffmengenbilanz ermitteln, wenn man z.B. die Änderung der Konzentration einer Elektrolytlösung vor und nach Stromfluss (Elektrolyse) untersucht. Damit lassen sich die Überföhrungszahlen  $t_+$  und  $t_-$  definieren. Die Überföhrungszahl einer Ionenart (Kation  $t_+$  / Anion  $t_-$ ) ist ihr Anteil am Transport der elektrischen Ladung  $Q$  in einem Elektrolyten.

Für einen 1-1-Elektrolyten KA gilt demnach:

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-} \quad \text{und} \quad t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-} \quad \text{mit} \quad Q = q_+ + q_- \quad (1)$$

und für den Zusammenhang zwischen den Überföhrungszahlen  $t_+$  bzw.  $t_-$  und den Ionenäquivalentleitfähigkeiten und -beweglichkeiten:

$$\lambda_+ = F \cdot u_+ \quad \text{und} \quad \lambda_- = F \cdot u_- \quad (2')$$

sowie 
$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\Lambda_{\text{eq}}} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{u_+}{u} \quad \text{und} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\Lambda_{\text{eq}}} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{u_-}{u} \quad (2)$$

mit Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{eq}} = \lambda_+ + \lambda_-$  und Gesamtionenbeweglichkeit  $u = u_+ + u_-$  (vgl. PCL 2-1). Aus diesen Gleichungen ergibt sich die Summe  $t_+ + t_- = 1$ . Mit den Überföhrungszahlen  $t_{\pm}$  lassen sich bei Kenntnis der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{eq}}$  (Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_{\infty}$ ) die entsprechenden Ionenleitfähigkeiten  $\lambda_{\pm}$  und die Ionenbeweglichkeiten  $u_{\pm}$  berechnen.

#### 2.2. Bestimmung der Überföhrungszahlen

##### 2.2.1 Coulometrische Bestimmung der transportierten Ladung Q, FARADAYsche Gesetze

Mit dem Stromfluß in Elektrolysezellen sind Ladungstransport  $Q$  und Stoffmengenänderungen  $\Delta n$  an den Elektroden verbunden. Eine mögliche Bestimmung der HITTORFschen Überföhrungszahlen ist

die Messung der transportierten Ladung  $Q = I \cdot t$  durch Bestimmung der dadurch abgeschiedenen Stoffmengen. Die quantitativen Zusammenhänge beschreiben die beiden FARADAYSchen Gesetze, sie sind in den Gleichungen (3) und (4) formuliert:

1.) Die abgeschiedene Stoffmenge  $n$  ist proportional der umgesetzten elektrischen Ladung  $Q$ :

$$n \sim Q \text{ und } \frac{n}{Q} = k, \text{ bei } n = 1 \text{ mol ist } k = \frac{1}{F} \text{ und } Q = nF \quad (3)$$

2.) Gleiche elektrische Ladungen  $Q$  scheiden bei verschiedenen Elektrolyten stets äquivalente Stoffmengen  $n_{\text{eq}} = nz$  ab ( $z$ = Äquivalent- oder elektrochemische Wertigkeit):

$$Q = It = n_{\text{eq}}F = nzF = zF \frac{m}{M} \quad (4)$$

In coulometrischen Experimenten wird also durch Messung von elektrolytisch gebildeten Stoffmengen die geflossene Ladung (oder Elektrizitätsmenge)  $Q$  bestimmt z.B. durch Volumenmessungen der sich entwickelten  $\text{H}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Gase im Knallgascoulometer (HOFMANNschen Wasserzersetzungsapparatur Abb. 1) oder Massebestimmung gebildeten Silbers im Silbercoulometer. Die theoretische Ladungszahl  $z$  entspricht der Anzahl durch die Phasengrenze passierter Elektronen und kann in der Praxis auch kleiner als  $z$  sein.

Die transportierte Ladung  $Q$  kann auch durch Messung der Stromstärke  $I$  in der Zeit  $t$  bestimmt werden mit  $Q = I \cdot t$ . Bei konstanter Stromstärke  $I$  im Zeitverlauf  $t$ , wird einfach das Produkt  $I \cdot t$  gebildet, dagegen muss bei schwankender Stromstärke  $I$  das Integral Gleichung (5)

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad (5)$$

gelöst werden (vgl. Abb. Lit. 3, S. 393).

### 2.2.2. Zusammenhang zwischen $Q$ , $\Delta n$ und Überführungszahlen

Die von den einzelnen Ionenarten (z.B.  $\text{K}^+$ ,  $\text{OH}^-$  mit  $z = 1$ ) anteilig transportierte Ladung ist gemäß Gleichungen (1) und (4):

$$q_+ = n_+F \quad \text{und mit } q_+ = t_+Q \text{ ergibt sich: } n_+ = t_+ \frac{Q}{F} \quad (6)$$

$$q_- = n_-F \quad \text{und mit } q_- = t_-Q \text{ ergibt sich: } n_- = t_- \frac{Q}{F} \quad (7)$$

Die HITTORFSche Elektrolysezelle Abb. 1 besteht aus einem Kathoden-, Mittel- und Anodenraum. An der Anode wird grundsätzlich immer oxidiert und an der Katode immer reduziert (gilt auch für galvanische Zellen). Bei einer KOH-Lösung wird an der Anode Sauerstoff und an der Kathode anstelle von  $\text{K}^+$  Wasserstoff entwickelt, den Ladungstransport übernehmen  $\text{K}^+$  und  $\text{OH}^-$ .

Damit ergibt sich aus den Stoffmengenänderungen  $\Delta n$  für den Kathodenraum  $\Delta n_{\text{KR}}$  (KOH-Zunahme) und Anodenraum  $\Delta n_{\text{AR}}$  (KOH-Abnahme) (Mittelraum bleibt konstant) nach Umstellung:

$$\text{Kation } \text{K}^+ : \quad t_+ = -\frac{\Delta n_{\text{AR}}F}{Q} \quad \text{oder} \quad t_+ = \frac{\Delta n_{\text{KR}}F}{Q} \quad (8)$$

$$\text{Anion } \text{OH}^- : \quad t_- = 1 + \frac{\Delta n_{\text{AR}}F}{Q} \quad \text{oder} \quad t_- = 1 - \frac{\Delta n_{\text{KR}}F}{Q} \quad (9)$$

Die Zusammenhänge sollen am Beispiel einer KOH-Elektrolyse anhand folgender Tabelle demonstriert werden, wobei eine Ladung  $Q = 4F$  geflossen sei und die beiden Überföhrungszahlen der Übersicht halber gerundet werden mit  $t_{\text{OH}^-} \approx 0,75$  und  $t_{\text{K}^+} \approx 0,25$  d.h. 75 % der Ladung wird von  $\text{OH}^-$  und 25 % von  $\text{K}^+$  transportiert.

Vorgang	Kathodenraum (-Pol)	Mittelraum	Anodenraum (+Pol)
Start der Elektrolyse	10 mol KOH	10 mol KOH	10 mol KOH
Ende ohne Wanderung	14 mol $\text{OH}^-$ (- 4 $\text{H}^+$ )	10 mol KOH	6 mol $\text{OH}^-$ (- 4 $\text{OH}^-$ )
Ende mit Wanderung	3 $\text{OH}^- \rightarrow$ und 1 $\text{K}^+ \leftarrow$	Durchwanderung	3 $\text{OH}^- \rightarrow$ und 1 $\text{K}^+ \leftarrow$
Ende: Bilanz	11 mol KOH	10 mol KOH	9 mol KOH
Stoffmengenänderung	$\Delta n(\text{KR}) = + 1 \text{ mol KOH}$	$\Delta n(\text{MR}) = 0$	$\Delta n(\text{AR}) = - 1 \text{ mol KOH}$

In der dritten Zeile wurden der Übersicht halber nur die  $\text{OH}^-$  Stoffmengen aufgeföhrt, für  $\text{K}^+$  steht in dieser Zeile jeweils dann 10 mol.

Die Berechnung der Überföhrungszahlen mit den Gleichungen (8) und (9) bestätigen die Eingaben:  $t_+ = -(-1\text{mol})F/4F = (1\text{mol})F/4F = 0,25$  und  $t_- = 1 + (-1\text{mol})F/4F = 1 - (1\text{mol})F/4F = 0,75$ .

### 2.3. Wanderungsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit

Beim Anlegen einer Spannung an beide Elektroden einer Elektrolysezelle bildet sich dazwischen ein elektrisches Feld, dessen Feldstärke  $E$  gleich dem Verhältnis zwischen angelegter Spannung  $U$  und dem Abstand  $d$  der Elektroden ist mit  $E = U / d$  in (V/cm).

Unter dem Einfluss von  $E$  wandern die Ionen entsprechend Ihrer Ladung zur Kathode oder Anode. Den Weg, den sie dabei in einer Sekunde in Richtung zur Elektrode zurücklegen, bezeichnet man als Wanderungsgeschwindigkeit  $v_i$  in (cm/s). Die Wanderungsgeschwindigkeit  $v$  ist abhängig von der angelegten Feldstärke  $E$ , deshalb bezieht man  $v_i$  auf  $E$  und erhält als Quotienten die Ionenbeweglichkeit  $u_i$ , die von der elektrischen Feldstärke unabhängig ist (vgl. PCL2-1):

$$u_i = \frac{v_i}{E} = \frac{ze_0}{6\pi\eta r_i} \quad (10)$$

mit Ladungszahl  $z$ , Elementarladung  $e_0$ , dynamische Viskosität  $\eta$  und hydrodynamischer Ionenradius  $r_i$  der hydratisierten Ionen.

### 2.4. Literaturhinweise (in der PC-Bibliothek vorhanden)

- 1) R. Holze, Elektrochemisches Praktikum, Teubner Verlag 2001, Versuche 3.6 und 3.8, S. 73, 81
- 2) G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH-Verlag, 4. Auflage 1997, S. 206ff
- 3) Näser, Lempe, Regen, Physikalische Chemie, VEB Verlag, 18/19. Auflage 1988/90, S. 327, 338
- 4) R. Holze, Leitfaden der Elektrochemie, Teubner Verlag 1998, S. 128f
- 5) C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, Wiley-VCH Verlag, 4. Auflage 2005
- 6) R. Brdicka, Grundlagen der physikalischen Chemie, VEB Verlag, 15. Auflage 1982

### 2.4. Vorbereitende Fragen (schriftlich im Laborjournal!)

- 1) a) Warum darf die Hofmann Apparatur während des Betriebs nicht beröhrt werden? b) Weshalb muss der Hahn der Apparatur in Abb. 2 vor dem Trocknen entfernt werden?

- 2) Formulieren Sie, wie man durch Leitfähigkeitsmessungen und tabellierten Ionenäquivalentgrenzleitfähigkeiten die Überföhrungszahlen von Ionen bestimmen kann?
- 3) a) Wozu dienen die Überföhrungszahlen und b) warum unterscheiden sie sich bei jedem einzelnen Elektrolyten, also z.B.  $K^+$  in KCl im Vergleich zu  $K^+$  in KOH?
- 4) Warum ist der hydrodynamische Ionenradius von  $Li^+_{aq} > Na^+_{aq}$ , wo doch bekanntlich der Ionenradius  $r(Li^+) < r(Na^+)$  ist?

### 3. Praktische Durchführung

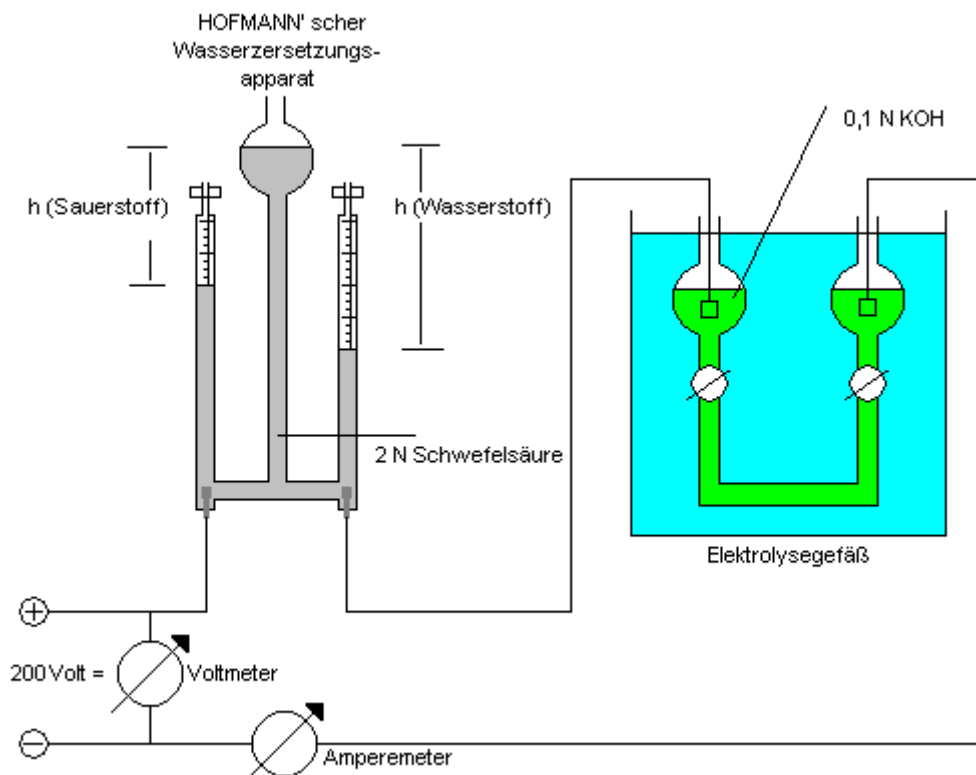
#### 3.1. Geräte und Chemikalien

HOFMANN'sche Wasserzersetzungsapparatur, HITTORF'sche Elektrolysezelle, Elektrolysegefäß zur direkten Messung der Wanderungsgeschwindigkeit, Kathetometer zur Messung der Wanderungsschicht, Barometer, Thermometer, Netzgeräte, Volt- und Amperemeter, diverse Glasgeräte; 1 M Schwefelsäure, 0,1 M KOH, 0,02 M Salzsäure, 0,003 M  $KMnO_4$ -Lösung, Harnstoff, 0,003 M  $KNO_3$ -Lösung.

#### 3.2. Arbeitsanleitungen

##### 3.2.1. Bestimmung der HITTORF'schen Überföhrungszahl

Durch eine Vorelektrolyse wird die 1 M  $H_2SO_4$  im HOFMANN'schen Wasserzersetzungsapparat mit den entstehenden Gasen gesättigt. Dies geschieht durch Anlegen einer Gleichspannung von ca. 10 V mit Hilfe eines separaten Netzgerätes für ca. 3 min. In der Zwischenzeit wird das Elektrolysegefäß zur Bestimmung der Überföhrungszahl mit 0,1 M KOH gefüllt. Dazu wird das Gefäß bei geöffneten Hähnen bis genau über die Hähne gefüllt, verschließt dann die Hähne, versucht eventuelle KOH Reste auszugießen und pipettiert nun in beide Kugeln genau je 20,0 mL 0,1 M KOH ein. Anschließend schaltet man die Anlage mit Sicherheitskabeln nach folgendem Schaltbild in Abb. 1.



**Abb.1:** Simultaner Betrieb einer Wasserzersetzungsapparatur und einer KOH-Elektrolyse zur Bestimmung der HITTORF'schen Überföhrungszahlen von KOH

**! ACHTUNG !**

**Bei Inbetriebnahme der Anlage liegt eine Gleichspannung von 200 V an. Dabei fließt ein Strom von ca. 50 mA. Um lebensgefährliche Unfälle zu vermeiden, ist folgendes unbedingt zu beachten.**

**Die Anlage darf nur zusammen mit dem Laborpersonal ein und ausgeschaltet werden. Während der Messwertablesung darf kein Teil der Anlage berührt werden.**

Vor dem Einschalten ( $t = 0$ ) werden die  $H_2$ - und  $O_2$  - Volumina sowie die entsprechenden Höhen  $\Delta h_1$  und  $\Delta h_2$  abgelesen. Die Hähne des Elektrolysegefäßes werden dann geöffnet. Um die bei der Elektrolyse entstehende Wärme abzuführen, wird das Gefäß dann in ein bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  thermostatisiertes Wasserbad gehängt. Unmittelbar nach dem Einschalten liest man den Strom am Amperemeter ab. Danach wird die Spannung, sie bleibt während des Versuches konstant, abgelesen. innerhalb von 90 min liest man alle 10 min. die Volumina  $H_2$  und  $O_2$  und die Stromstärke  $I$  ab.

Nachdem die Anlage abgeschaltet wurde, nimmt man das Elektrolysegefäß aus dem Wasserbad und verschließt sofort die Hähne. Anschließend liest man die Höhen  $\Delta h_1$  und  $\Delta h_2$  am HOFMANNschen Wasserzersetzungsgesetz, wie auf der Skizze angedeutet, mit dem Lineal ab.

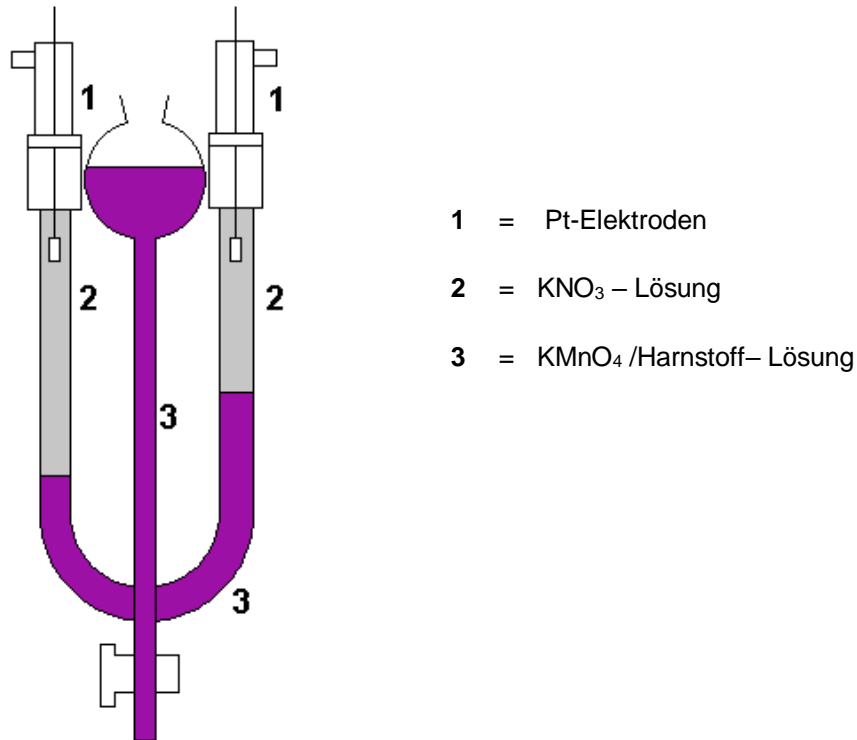
Anschließend werden 5mL KOH aus der rechten und der linken Kugel jeweils dreimal mit 0,02 M Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert.

Vor der Entnahme ist die KOH – Lösung in jeder Kugel gut zu durchmischen,

Als Leerprobe titriert man dreimal 5 mL KOH aus der Vorratsflasche mit 0,02 M Salzsäure gegen Phenolphthalein. Anhand der verbrauchten Mengen Salzsäure bei der Titration der KOH aus den Kugeln des Elektrolysegefäßes können Sie dann bestätigen, welches der Kathodenraum bzw. Anodenraum ist. Damit können dann die Überföhrungszahlen nach HITTORF von  $K^+$  - und  $OH^-$  - Ionen nach den Gleichungen (8) und (9) berechnet werden.

### 3.2.2. Messung der Wanderungsgeschwindigkeit $v$ der $MnO_4^-$ - Ionen

Im Praktikum wird die Methode der wandernden Grenzschichten angewandt. Zuerst werden 200 mL 0,003 M  $KMnO_4$  – Lösung mit ca. 20 g Harnstoff versetzt und gelöst. Diese Lösung wird in das Gefäß nach Abb. 2, S. 6 bei geschlossenem Hahn eingefüllt. Diese Füllung wird durch vorsichtiges Öffnen des Hahns inklusive der Kükenbohrung komplettiert. Bei geschlossenem Hahn werden anschließend ca. 25 mL 0,003 M  $KNO_3$  - Lösung in das U-Rohr gefüllt und evtl. entstandene Gasblasen entfernt. Durch Öffnen des Hahns lässt man die unten befindliche  $KMnO_4$  - Lösung sehr langsam zulaufen (ca. 10 min.). Die Schichtgrenzen müssen sich scharf ausbilden. Vor dem Einfüllen der  $KMnO_4$  - Lösung müssen die Elektroden in der Apparatur stecken. Nach Anlegen einer Gleichspannung verfolgt man über max. 20 min. das Wandern der Schichtgrenzen. Die Höhenänderung wird mit einem Kathetometer oder angeklebtem Millimeterpapier gemessen. Die Messung erfolgt alle 2 min. Man führt den Versuch entweder zweimal bei 80 V oder je einmal bei 30 V und 60 V Gleichspannung durch. Das Gefäß ist vor jeder Versuchsreihe frisch zu füllen. Anschließend wird der Elektrodenabstand  $d$  in cm gemessen (**wie?**). Nach jeder Messung ist die zerlegte Apparatur zuerst mit Wasser dann mit Methanol zu spülen und anschließend ohne Hahn im Trockenschrank bei  $60^\circ\text{C}$  oder wahlweise mit dem Föhn zu trocknen.



**Abb.2:** Elektrolysegefäß zur direkten Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit

#### 4. Auswertung

##### 4.1 HITTORF'sche Überführungszahlen:

Beide Volumina  $V(\text{O}_2)$  und  $V(\text{H}_2)$  werden zusammen mit der Zeit  $t$  und der Stromstärke  $I$  in eine 4-spaltige Tabelle eingetragen. Dann werden zwei Grafiken angefertigt. In der 1. Grafik wird die Stromstärke  $I$  gegen die Zeit  $t$  aufgetragen. Die Fläche unter der Kurve stellt die transportierte Gesamtladung  $Q$  in der gemessenen Zeit gemäß Gleichung (5) dar.

In der zweiten Grafik werden beide Gasvolumina  $V(\text{O}_2)$  und  $V(\text{H}_2)$  gegen die Zeit zur Kontrolle der Elektrolyse aufgetragen. Es müssen sich Geraden mit positiver Steigung ergeben. Streuen die Punkte anfänglich zu stark, ist schlecht vorelektrolysiert worden.

Die Gesamtladung  $Q$  wird zusätzlich coulometrisch aus den Daten  $V(\text{O}_2)$  und  $V(\text{H}_2)$  bestimmt. Der HOFMANN'sche Wasserzersetzungsapparat dient als Coulometer in der Versuchsanordnung. Gemäß dem 2. FARADAY'schen Gesetz Gleichung (4) ist die transportierte Gesamtladung  $Q$  in A s gleich dem Produkt  $n z F$  mit:



Die beiden Gase sollen als ideal angesehen werden, dann gilt mit dem idealen Gasgesetz:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad \text{und mit Gleichung (4):} \quad Q = \frac{z \cdot F \cdot V \cdot p}{R \cdot T} \quad (11)$$

mit  $R = 8,314 \cdot 10^{-2} \text{ bar L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $F = 96485 \text{ A s mol}^{-1}$ ,  $T = \text{Messtemperatur in K}$ ;  $V$  in L

Der Druck p ist wie folgt zu korrigieren:

$$p_{\text{Korr}} = p_{\text{Barom.}} - p_{\text{H}_2\text{O}} + \rho \cdot g \cdot \Delta h$$

$p_{\text{Korr.}}$  in bar

$p_{\text{Barom}}$  = Tagesluftdruck in bar

$p_{\text{H}_2\text{O}}$  = Wasserdampfpartialdruck in bar

$$g = 9,81 \text{ m/s}^2$$

$$\rho \text{ 1M (H}_2\text{SO}_4) = 1,0607 \text{ Kg/L}$$

**Dampfdruck von H<sub>2</sub>O in bar:**

$$15 \text{ }^\circ\text{C} \quad 1,704 \cdot 10^{-2}$$

$$16 \text{ }^\circ\text{C} \quad 1,817 \cdot 10^{-2}$$

$$17 \text{ }^\circ\text{C} \quad 1,936 \cdot 10^{-2}$$

$$19 \text{ }^\circ\text{C} \quad 2,195 \cdot 10^{-2}$$

$$20 \text{ }^\circ\text{C} \quad 2,337 \cdot 10^{-2}$$

$$22 \text{ }^\circ\text{C} \quad 2,642 \cdot 10^{-2}$$

$$24 \text{ }^\circ\text{C} \quad 2,982 \cdot 10^{-2}$$

$$25 \text{ }^\circ\text{C} \quad 3,166 \cdot 10^{-2}$$

$$30 \text{ }^\circ\text{C} \quad 4,240 \cdot 10^{-2}$$

Die Berechnung der Moländerung in den Kugeln des Elektrolysegefäßes wird wie folgt durchgeführt:

$$\Delta n_{\text{KR}} = n_{\text{KR}} - n_{\text{L}} \quad ; \quad \Delta n_{\text{AR}} = n_{\text{AR}} - n_{\text{L}} \quad (12)$$

mit  $\Delta n_{\text{KR}}$  bzw.  $\Delta n_{\text{AR}}$  = Moländerung im Kathoden / Anodenraum in (mol) und  $n_{\text{L}}$ ,  $n_{\text{AR}}$  und  $n_{\text{KR}}$  = KOH Gehalt in Leerprobe, Anodenraum und Kathodenraum in (mol)

Die KOH – Stoffmenge wird mit der Fundamentalgleichung der Titration (13) berechnet (Probe Index (1) und Maßlösung Index (2), Äquivalentzahlen z beide gleich 1, Titer  $t_2$  auf Flasche Maßlösung):

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 t_2 \quad \text{oder} \quad n_1 = c_2 V_2 t_2 \quad (13)$$

Jeweils 5 mL KOH-Aliquotproben werden mit 0,02 M Salzsäure titriert, das Volumen  $V_2$  ist pro 5 mL Probe dreifach zu bestimmen, anschließend auf 20 mL Gesamtvolumen beziehen (Faktor 4).

Damit ergeben sich die HITTORFSche Überföhrungszahlen  $t_{\text{K}^+}$  und  $t_{\text{OH}^-}$  gemäß Gleichungen (8) und (9).

Für die transportierte Gesamtladung Q stehen 3 Messergebnisse zur Verfügung, (1) aus Integral Gleichung (5) und (2) + (3) aus den coulometrischen Bestimmungen der beiden Gase. Liegen alle drei Werte nahe beieinander, kann gemittelt werden. Ist dies nicht der Fall, soll zunächst mit Q aus  $V(\text{H}_2)$  gerechnet (i.d.R. am wenigsten fehlerbehaftet) und die berechneten Überföhrungszahlen mit Literaturwerten (z.B. Lit. 2, S. 211) verglichen werden, anschließend mit den beiden anderen berechneten Werten. Die Ergebnisse sind tabellarisch zusammenzufassen und die Abweichungen zu den Literaturwerten in % in der Tabelle anzugeben. Abweichungen sind zu diskutieren und Fehlerbetrachtungen anzustellen.

#### 4.2 Berechnung der Ionenäquivalentleitfähigkeiten $\lambda_{\pm}$ und –beweglichkeiten $u_{\pm}$ von KOH

Aus den berechneten Überföhrungszahlen lassen sich die Ionenäquivalentleitfähigkeiten  $\lambda_{\pm}$  und Ionenbeweglichkeiten  $u_{\pm}$  der beiden Ionen  $\text{K}^+$  und  $\text{OH}^-$  nach Gleichungen (2) und (2') mit der angegebenen temperaturabhängigen Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{eq}}(0,1 \text{ M KOH}) = 4,067 \vartheta + 134,5$  in  $(\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$  und Versuchstemperatur  $\vartheta$  in  $^\circ\text{C}$  berechnen. Z.B. Bei  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$  ergibt sich  $\Lambda_{\text{eq}}(0,1\text{M KOH}) = 236,2 \text{ Scm}^2/\text{mol}$  (zum Vergleich:  $\Lambda_{\text{eq},\infty}(\text{KOH}) = 272,1 \text{ Scm}^2/\text{mol}$ ). Die berechneten Werte sind ebenfalls mit Literaturwerten zu vergleichen und wie unter 4.1 zu diskutieren.

#### 4.3. Wanderungsgeschwindigkeit, Beweglichkeit, Ionenradius und Ionenäquivalentleitfähigkeit von $\text{MnO}_4^-$ - Ionen

Es sind die grafischen Darstellungen  $\Delta h = f(t)$  für beide angelegte Spannungen anzufertigen.  $\Delta h = h_0 - h_t$  mit  $h_0$  = Höhe zur Zeit  $t = 0$  in cm und  $h_t$  = Höhe zur Zeit  $t$  in cm. Die Steigung der

entstehenden Geraden stellt die Wanderungsgeschwindigkeiten  $v_-$  in cm/min dar. Mit beiden Spannungen  $U$  und Elektrodenabstand  $d$  ist die Beweglichkeit  $u_-$  gemäß Gleichung (10) zu berechnen. Aus der berechneten Beweglichkeit  $u$  ( $\text{MnO}_4^-$ ) lässt sich über (2') die Ionenäquivalentleitfähigkeit von  $\text{MnO}_4^-$  berechnen. Der hydrodynamische Ionenradius von  $\text{MnO}_4^-$  ergibt sich schließlich durch Umstellung von Gleichung (10) mit Elementarladung  $e_0 = 1,6 \times 10^{-19}$  A s,  $\eta = 1,158$  mPa s bei 20 °C und Betrag von  $z = 1$ . Der Ionenradius ist in nm ( $10^{-9}$  m) anzugeben. (Einheiten vgl. Anhang PCL2-5) Die berechneten Werte sind ebenfalls mit Literaturwerten zu vergleichen und zu diskutieren.

5. **Abschließende Fragen** (im Protokoll zu beantworten)

- 1.) Der HOFMANN-Apparat ist in der Praxis umständlich, benennen Sie weitere in der Technik eingesetzte Coulombmeter und das **Messprinzip!**
- 2.) Welche **analytische Anwendung** basiert auf der Ionenwanderung im elektrischen Feld und welche Varianten sind dabei möglich?
- 3.) Welche Anwendung finden die Ionenäquivalentleitfähigkeiten in der **Praxis?**

Stand: 04/08/14