

Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Versuch Nr. 23 Feb. 2017
Elektrolytlösungen: Überföhrungszahlen nach Hittorf		

Allgemeine Grundlagen

Elektrolytleitfähigkeit, Äquivalentleitfähigkeit, molare Leitfähigkeiten, Ionen-Beweglichkeit, Überföhrungszahlen

Grundlagen zum Versuch

Bei einer Elektrolyse haben verschiedene Ionen verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten und - bezogen auf die Feldstärke - verschiedene Beweglichkeiten. Daher ist ihr Anteil am Gesamtladungstransport unterschiedlich. Das Verhältnis der von Kationen bzw. Anionen transportierten Elektrizitätsmenge Q_+ bzw. Q_- zur insgesamt geflossenen Q_{ges} bezeichnet man als Überföhrungszahlen t_+ bzw. t_- . Die Summe der Überföhrungszahlen von Kationen t_+ und Anionen t_- ist 1:

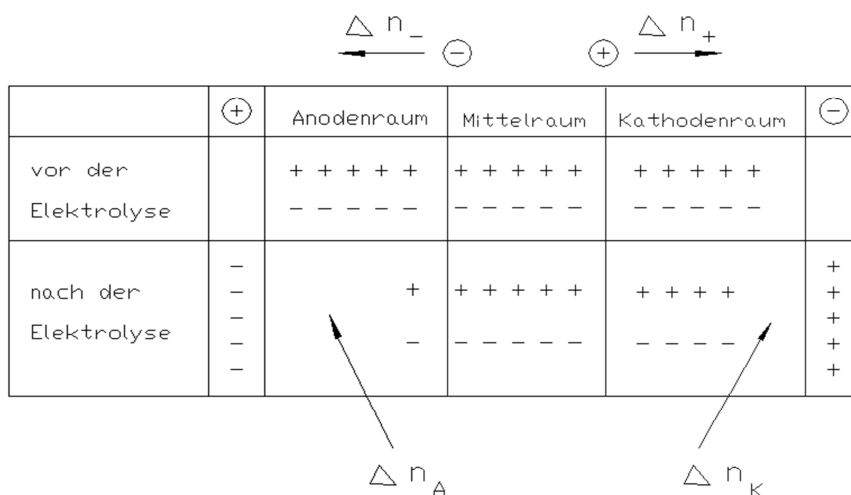
$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_{ges}} \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_{ges}} \quad t_+ + t_- = 1 \quad (1)$$

Die von den jeweiligen Ionen transportierten Ladung

$$Q_+ = F \cdot \Delta n_+ \quad Q_- = F \cdot \Delta n_- \quad (2)$$

ergibt sich aus den Änderungen der Mole der Ionen im Kathodenraum (negative Elektrode) Δn_K bzw. im Anodenraum (pos. Elektrode) Δn_A :

$$\Delta n_A = \frac{Q}{F} - \Delta n_- \quad \Delta n_K = \frac{Q}{F} - \Delta n_+ \quad (3)$$

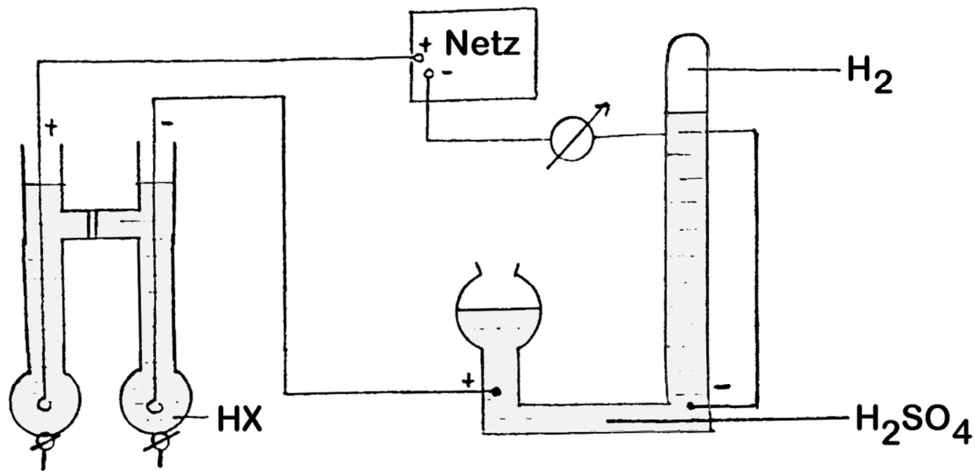


Dabei ist Q die insgesamt durch die Zelle transportierte Ladung.
Mit (1) und (2) wird

$$t_+ = \frac{\Delta n_+}{Q/F} \qquad t_- = \frac{\Delta n_-}{Q/F} \qquad (4)$$

Zur experimentellen Bestimmung der Überföhrungszahlen gibt es verschiedene Methoden. Eine davon, die Hittorf'sche Methode, soll hier angewandt werden.

In einer Elektrolysezelle, die mit 0,1N HX (X = Chlor, Brom, Jod) gefüllt ist, sind Anoden- und Kathodenraum lediglich über eine Fritte verbunden, die zwar einen Ladungstransport erlaubt, aber einen Konzentrationsaustausch durch Konvektion weitgehend verhindert.



Dabei gilt:

- a) für die Reaktion an der Anode (positive Elektrode) $2 X^- \rightarrow X_2 + 2 e^-$
- b) für die Reaktion an der Kathode (negative Elektrode) $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$

Infolge der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Ladungsträger baut sich beim Stoffdurchgang ein Konzentrationsgradient sowohl der Kationen als auch der Anionen auf. Unmittelbar nach Beendigung der Elektrolyse werden die Konzentrationsänderungen Δn_A und Δn_K analytisch bestimmt.

Die Gesamtmenge der transportierten Ladung wird auf zwei Arten ermittelt:

- aus Strom und Zeit,
- mittels eines Coulometers

Zur Bestimmung der Gesamtladung mit einem Coulometer schaltet man eine zweite Elektrolysezelle in Serie. Diese ist mit H_2SO_4 gefüllt (Knallgas-Coulometer). Aus der Menge des bei der Elektrolyse abgeschiedenen Wasserstoffs kann die Elektrizitätsmenge Q nach dem Gesetz von Faraday bestimmt werden.

$$n = \frac{I \cdot t}{F} \quad (5) \quad \text{oder}$$

$$n = \frac{Q_{\text{ges}}}{F} \quad (6)$$

Q_{ges} = Elektrizitätsmenge in C
 I = Stromstärke in A
 t = Zeit in s

Nach dem idealen Gasgesetz errechnet sich die Masse des Wasserstoffs (aus dem abgelesenen Volumen an der Coulometer Bürette).

$$n_{\text{H}_2} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (7)$$

p = Druck
 V = Volumen
 R = Gaskonstante
 T = Temperatur
 b = Barometerstand
 p = Partialdruck des Wasserdampfes über 2 N H_2SO_4
 h = Höhenunterschied in mm zwischen den beiden Säurespiegeln am Coulometer (1 mmWS = $9,80665 \cdot 10^{-5}$ bar)

$$p = [b - p_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot g \cdot h] \quad (8)$$

Aufgabenstellung

Es sind die Überführungszahlen von H^+ und J^- zu bestimmen.

Ausführung

Man füllt 2 N H_2SO_4 in die Kugel des Knallgas-Coulometers und lässt die Bürette durch vorsichtiges Kippen vollaufen.

In die beiden Hälften des Elektrolysegefäßes füllt man je 50 ml 0,1 m HX. Anschließend wird das Gefäß mit dem Coulometer in Reihe geschaltet und mit der Elektrolyse begonnen. (Spannung $U = 40$ V). Alle 5 Minuten werden die Stromstärke und der Füllstand des Coulometer exakt abgelesen. Nach 120 min. wird die Elektrolyse beendet. Der Stromfluss wird unterbrochen nachdem die beiden Elektrodenräume entleert sind.

Die Elektrolyten werden durch ein trockenes Blauband-Filterpapier und einen trocken Trichter filtriert, anschließend wird tropfenweise Natriumthiosulfatlösung (ca. 1 ml) zugegeben, bis das Filtrat farblos ist.

Zur Titration mit Natronlauge werden von beiden Elektrolyten jeweils 20 ml entnommen und mittels Indikator titriert. Zum Vergleich bestimmt man auch mit 20 cm Lösung die Ausgangskonzentration der verwendeten Säure. (Mindest. 3x titrieren)

Auswertung

Es sind die Überföhrungszahlen von H^+ und X^- zu bestimmen:

- 1) t_+ aus dem Kathodenraum
- 2) t_- aus dem Anodenraum.

Beurteilen Sie die Genauigkeit Ihrer Messung durch Vergleich mit den Literaturwerten t_+ und t_- sowie über die Summe $t_+ + t_-$.

Welche Fehlerquellen könnten das Versuchsergebnis beeinträchtigt haben?

Sättigungsdampfdruck des Wassers:

Temperatur/ °C Dampfdruck /10⁻³bar

18,0	20,66
20,0	23,66
22,0	29,33
24,0	32,00

Zubehör

1 Elektrolysezelle	1 Trichter (klein)
1 Bürette	2 Schnelllauftrichter
1 Knallgas-Coulometer	1 Becherglas (100 ml)
1 Netzgerät	1 Multimeter
5 Erlenmeyerkolben (250 ml oder 300 ml)	Messschnüre und Klemmen

HI	0,1 mol/l
NaOH	0,1 mol/l
H ₂ SO ₄	1 mol/l
Natriumthiosulfatlösung	