

Grundpraktikum Physikalische Chemie
Studiengang: Chemie-Ingenieurwesen
Technische Universität München SS 2003

Protokoll zum Versuch 5.2

Leitfähigkeit und Überföhrungszahlen

Gruppe 3
Kim Langbein
Oliver Gobin

06 Mai 2003

1 Aufgabenstellung

Im ersten Teil soll die Leitfähigkeit einer KCl-Lösung mit Hilfe der Sondenmethode bestimmt werden und damit, zur Kalibrierung der weiteren Versuche, die Zellkonstante der verwendeten Apparatur.

Im zweiten Teil werden die Leitfähigkeiten von KCl, HCl, KOH, KMnO_4 -Lösungen mit Wechselstrom ermittelt.

Schließlich soll die Überföhrungszahl von MnO_4^- Ionen mit Hilfe einer Hittorfzelle ermittelt werden. Mit den Leitfähigkeiten der oberen Versuche sollen die Beweglichkeiten der verwendeten Ionen bestimmt werden.

2 Theoretischer Hintergrund

Im luftleeren Raum wird ein elektrisch geladenes Teilchen von der Kraft

$$F_e = z_i \cdot e_0 \cdot E \quad (1)$$

immer weiter beschleunigt. In einer Flüssigkeit dagegen nimmt mit steigender Geschwindigkeit die Reibung zu, so dass sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewichtszustand einstellt mit der (auf Feldstärke normierten) Geschwindigkeit:

$$u = \frac{z_i \cdot e_0}{\mu} \quad (2)$$

Berücksichtigt man nun die Anzahl der Ladungsträger pro Volumeneinheit und die geometrischen Verhältnisse, ergibt sich die Anzahl der pro Zeiteinheit transportierten Ionen und damit der Stromfluss:

$$I = e_0 \cdot q \cdot \frac{U}{l} \cdot (N_+ \cdot |z_+| \cdot u_+ + N_- \cdot |z_-| \cdot u_-) \quad (3)$$

Nun ist die Definition der Leitfähigkeit, die im zweiten Versuch direkt angewendet werden kann:

$$\kappa = \frac{Z}{R} \approx \frac{l}{q} \cdot R^{-1} \quad (4)$$

Die letzte Umformung tritt eigentlich nur für den Idealfall des vollkommen zylindrischen, gleichförmig stromdurchflossenen Leiters zu, den wir in Elektrolyten sicher nicht haben. Mit dem Ohmschen Gesetz ergibt sich daraus die Gleichung, die zur Auswertung des ersten Versuchs benutzt wird:

$$\kappa = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{q} \quad (5)$$

Und daraus die zur Auswertung des dritten Versuchs benötigte Verbindung zwischen Leitfähigkeit und Ionenbeweglichkeiten:

$$\kappa = e_0 \cdot (N_+ \cdot |z_+| \cdot u_+ + N_- \cdot |z_-| \cdot u_-) \quad (6)$$

Von den unterschiedlichen Ionenarten werden unterschiedliche Ladungsmengen transportiert, den Bruchteil der Gesamtladung bezeichnet man als Überföhrungszahl. Da nun die übertragene Ladungsmenge direkt proportional der Beweglichkeit des betreffenden Ions ist, ergibt sich:

$$n_{\pm} = \frac{u_{\pm}}{u_{\pm} + u_{\mp}} \quad (7)$$

3 Auswertung und Diskussion

3.1 Leitfähigkeitsbestimmung mit der Sondenmethode

Eine Möglichkeit zur Vermeidung von Polarisierungseffekten ist die Sondenmethode. Es wird die Spannungsdifferenz ΔU zwischen zwei im Abstand l von 3,85 cm angebrachten Elektroden gemessen. An den Elektroden wird eine Gleichspannung von 110 V angelegt. Der geringe Strom, der bei der Messung zwischen den Sonden fließt, verursacht kaum Polarisation. Da die Lösung langsam elektrolysiert wird, verändert sich ihre Konzentration, ausserdem, bedingt durch die Ionenwanderung, ändert sich zusätzlich die Konzentration zwischen den Sonden. Daher ist eine schnelle Messung von nöten um ein möglichst genaues Ergebnis zu haben.

Für den Querschnitt, durch den die Ionen wandern können, ergibt sich mit dem Rohrdurchmesser $d = 9,8$ mm ein Wert von $q = (d/2)^2 \cdot \pi = 75,296$ mm².

Wir haben eine Spannungsdifferenz von $\Delta U = 42$ V und eine Stromstärke von $I = 11,9$ mA gemessen. Es ergibt sich somit:

$$\kappa = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{q} = 0,142738 \text{ S/m}$$

Der Fehler ergibt sich aus Gauss mit den Fehlern $\Delta U \pm 1$ V, $\Delta I \pm 0,02$ mA, $\Delta l \pm 1$ mm zu:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \kappa}{\kappa} &= \sqrt{\left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2} \\ &= \sqrt{5,6698 \cdot 10^{-4} + 7,0616 \cdot 10^{-7} + 6,9252 \cdot 10^{-4}} \\ &= 0,0355 \end{aligned}$$

Damit ergibt sich die Leitfähigkeit zu:

$$\kappa_{\text{KCl}} = 0,143 \pm 0,005 \text{ S/m}$$

Die Abweichung vom Literaturwert $\kappa_{\text{HCl}(lit)} = 0,1498416$ beträgt 4,74 %, was einen recht guten Wert darstellt.

3.2 Leitfähigkeitsbestimmung mit Wechselspannung

Durch die Messung mit Wechselspannung heben sich ewtl. Polarisierungen bei jeder entgegengerichteten Schwingung wieder auf.

Der Widerstand der Versuchszelle wurde mit Hilfe einer Wheatstoneschen Brücke praktisch stromlos gemessen: Durch ein Potentiometer lässt sich der Widerstand einstellen, bei dem die Spannung an einem angeschlossenen Oszilloskop minimal wird. Es gilt:

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} \cdot R_N \quad (8)$$

Dabei ist R_x der gesuchte Widerstand der Messzelle, R_1 der am Potentiometer eingestellte und R_N ein mit einem variablen Präzisionswiderstand (Stöpselrheostat) ausgewählter Widerstand. R_2 liegt konstant bei 1000 Ω . Lässt sich das Minimum der Spannung am Oszilloskop mit R_1 nicht erreichen, so liegt das daran, dass R_x grösser ist als der eingestellte Vergleichswiderstand R_N . Da nämlich stets gilt $R_1 \leq R_2$, kann die Spannung nie kompensiert werden. In diesem Fall ist ein höherer Widerstand am Stöpselrheostaten erforderlich. Die errechneten Widerstände der Messzelle stehen mit der Leitfähigkeit der Lösung über den geometrischen Faktor Z in Beziehung. Er wird mit einer Eichmessung bestimmt, bei der 0,01 mol/l KCl-Lösung mit einer bekannten Leitfähigkeit von $\kappa_{KCl} = 0,143 \pm 0,035$ S/m gemessen wird.

Dann gilt:

$$Z = \kappa_{KCl} \cdot R_x = \kappa_{KCl} \cdot \frac{R_1}{R_2} \cdot R_N \quad (9)$$

Es wurden die Werte aus Tabelle 1 für den Widerstand R_1 gemessen und daraus die Zellkonstante berechnet:

$R_N [\Omega]$	$R_1 [\Omega]$	$R_2 [\Omega]$	$R_x [\Omega]$	$Z [\text{mm}^{-1}]$
300	-	1000	-	
400	764	1000	305,6	43,6206954
500	608	1000	304	43,39231479
1000	303	1000	303	43,24957691

Tabelle 1: Werte für die Zellkonstante

Aus Tabelle 1 ergibt sich für die Zellkonstante ein Mittelwert von: $Z = 43,4208624 \text{ m}^{-1}$.

Und für den Fehler gilt mit $\Delta R = 3 \Omega$ (Fehler von der Ablesung vom Oszilloskop und von der Ablesung des Widerstandes):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Z}{Z} &= \sqrt{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{max}^2 + \left(\frac{\Delta \kappa}{\kappa}\right)^2} \\ &= \sqrt{9,72577 \cdot 10^{-5} + 1,26012 \cdot 10^{-3}} \\ &= 3,68531 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Bei der Berechnung der Fehler wurden hier und in den folgenden Fehlerrechnungen jeweils die maximalen Fehler berechnet mit den Extremwerten der fehlerbehafteten Größen. Es wurde nicht mit den Mittelwerten gerechnet!

Das Ergebnis für die Zellkonstante lautet damit:

$$Z = 43,4 \pm 1,6 \text{ m}^{-1}$$

Es lassen sich nun mit der nun bekannten Zellkonstanten die Leitfähigkeiten anderer Elektrolyten berechnen:

$$\kappa = \frac{Z}{R_x} \quad (10)$$

Man erhält die Werte aus Tabelle 2:

Lösung	$R_N[\Omega]$	$R_1[\Omega]$	$R_2[\Omega]$	$R_x[\Omega]$	$\kappa[\text{S/m}]$	$\bar{R}_x[\Omega]$	$\bar{\kappa}[\text{S/m}]$	$\Delta\bar{\kappa}[\text{S/m}]$
KOH	300	847	1000	254,1	0,17088	254,3 $\bar{6}$	0,17070	0,00202
	500	510	1000	255	0,17028			
	1000	254	1000	254	0,17095			
KNO ₃	400	906	1000	362,4	0,11981	362,9 $\bar{6}$	0,11963	0,00100
	500	737	1000	363,5	0,11945			
	1000	363	1000	363	0,11962			
HCl	300	408	1000	122,4	0,35475	123,8	0,35073	0,00860
	500	252	1000	126	0,34461			
	1000	123	1000	123	0,35302			
KMnO ₄	400	921	1000	368,4	0,11786	369,1 $\bar{3}$	0,11763	0,00097
	500	734	1000	367	0,11831			
	1000	372	1000	372	0,11672			

Tabelle 2: Werte für die Leitfähigkeiten verschiedener Lösungen

Es wurden jeweils mit drei verschiedenen Widerständen für R_1 gerechnet. Konnte bei $R_1 = 300 \Omega$ kein Abgleich erzielt werden, so wurde dies bei 400Ω probiert.

Die Fehler in Tabelle 2 wurden anhand dieser Fehlerfortpflanzung berechnet:

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa} = \sqrt{\left(\frac{\Delta R}{R_x}\right)_{max}^2 + \left(\frac{\Delta Z}{Z}\right)^2}$$

Es ergeben sich somit folgende Leitfähigkeiten:

$$\begin{aligned} \kappa_{KOH} &= 0,171 \pm 0,002 \text{ S/m} \\ \kappa_{KNO_3} &= 0,120 \pm 0,001 \text{ S/m} \\ \kappa_{HCl} &= 0,351 \pm 0,009 \text{ S/m} \\ \kappa_{KMnO_4} &= 0,118 \pm 0,001 \text{ S/m} \end{aligned}$$

Die Fehler sind in Wirklichkeit grösser, da sich die Zellenkonstante mit jedem Versuch etwas verändert hat, da es nicht möglich war, die Elektroden präzise und gleichmässig auszurichten.

3.3 Überführungszahlen aus der Grenzflächenverschiebung

Schichtet man zwei (gewöhnlich an der Farbe) unterscheidbare Elektrolyten so übereinander, dass sie sich nicht vermischen, bildet sich eine Grenzfläche. Legt man nun eine Spannung an, so dass die Grenzfläche vom elektrischen Feld durchflossen wird, beginnt diese Grenzfläche zu

wandern: An der Anode werden Anionen entladen, so dass die Seite mit der Anode zunehmend positiv geladen wird und Anionen der anderen Lösung an sich zieht. Handelt es sich dabei (wie hier) um farbige KMnO_4^- Ionen, kann man diese Verschiebung messen. Der Zusammenhang erlaubt dann die Bestimmung der Überföhrungszahl anhand folgender Formel:

$$n_- = \frac{c \cdot h \cdot q \cdot F}{I \cdot t} \quad (11)$$

mit dem Querschnitt $q = (6 \text{ mm}/2)^2 \cdot \pi$. Für jede der abgelesenen Höhen ergibt sich ein Wert für die Überföhrungszahl, deren Mittelwert gebildet wird. Beide Lösungen hatten eine Konzentration von $c = 0,01 \text{ mol/l}$, es wurden 220 V angelegt. Der Versuch ergab:

Zeit [s]	I [mA]	h [cm]	n_-
300	1,30	0,9	0,62955
600	1,37	1,7	0,56420
900	1,52	2,2	0,43872
1200	1,65	2,6	0,35823

Tabelle 3: Werte für die Überföhrungszahl von Permanganat-Ionen

Aus dem Durchschnittswert von $n_{\text{KMnO}_4^-} = 0,49767372$ lassen sich die Ionenbeweglichkeiten ermitteln:

$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{u_{\text{MnO}_4^-}}{u_{\text{MnO}_4^-} + u_{\text{K}^+}}$$

Mit (6) ergibt sich für die Ionenbeweglichkeit:

$$\begin{aligned} u_{\text{MnO}_4^-} &= n_{\text{MnO}_4^-} \cdot \frac{\kappa_{\text{MnO}_4^-}}{F \cdot c} \\ &= 5,94812 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} \end{aligned}$$

und für die Ionenbeweglichkeit von K^+ :

$$\begin{aligned} u_{\text{K}^+} &= \left(1 - n_{\text{MnO}_4^-}\right) \cdot \frac{\kappa_{\text{KMnO}_4}}{F \cdot c} \\ &= 6,24333 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} \end{aligned}$$

Alle anderen Ionenbeweglichkeiten lassen sich nun durch Kombination und mit Hilfe der im zweiten Versuch bestimmten Leitfähigkeiten bestimmen:

$$\begin{aligned}
u_{\text{NO}_3^-} &= \frac{\kappa_{\text{KNO}_3}}{F \cdot c} - u_{\text{K}^+} = 6,15525 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} \\
u_{\text{Cl}^-} &= \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{F \cdot c} - u_{\text{K}^+} = 8,55046 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} \\
u_{\text{OH}^-} &= \frac{\kappa_{\text{KOH}}}{F \cdot c} - u_{\text{K}^+} = 11,4487 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} \\
u_{\text{H}^+} &= \frac{\kappa_{\text{HCl}}}{F \cdot c} - u_{\text{Cl}^-} = 27,8007 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}
\end{aligned}$$

Bei der Messung der Überföhrungszahlen treten viele Probleme auf, die das Ergebnis stark verfälschen können. Zu ihnen gehört die bei uns unstarile Montage des U-Rohres, Vibrationen durch das Thermostat, eine nicht scharfe Grenzschrift, eine schwer ablesbare Skala, Luftblasen an den Elektroden, etc.

Die Fehler ergeben sich aus $\frac{\Delta u}{u} = \sqrt{\frac{\Delta \kappa^2}{\kappa^2} + \frac{\Delta n^2}{n^2}}$, und erhält so folgende entgöltige Ionenbeweglichkeiten:

Ion	$u \cdot 10^{-8} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	$u_{\text{lit}} \cdot 10^{-8} [\text{m}^2/\text{Vs}]$	Abweichung (min)
$u_{\text{MnO}_4^-}$	$5,95 \pm 0,67$		
u_{K^+}	$6,24 \pm 0,67$	7,62	9,32 %
$u_{\text{NO}_3^-}$	$6,16 \pm 0,74$	7,40	6,76 %
u_{Cl^-}	$8,55 \pm 3,00$	7,91	0,00 %
u_{OH^-}	$11,4 \pm 2,0$	20,64	35,1 %
u_{H^+}	$27,8 \pm 9,8$	36,23	0,00 %

Tabelle 4: Werte für die Ionenbeweglichkeiten verschiedener Ionen

Für das Hydroniumion ergibt sich ein so hoher Wert, da die Protonen in wässriger Lösung nicht wandern, sondern nur die Ladung. Das gleiche gilt auch für Hydroxidionen.

Unsere Werte sind für diesen Versuch erstaunlich genau, einige Fehlergrenzen streifen noch die Literaturwerte. Dies ist relativ außergewöhnlich, da die Messergebnisse durch eine Vielzahl von Fehlern beeinflusst werden und so recht ungenau sind.

3.4 Diskussion

Die Wechselstromelektrode eignet sich recht gut zur Bestimmung der Leitfähigkeit, da die Polarisation an den Elektroden so gut wie keine Rolle spielt, im Gegensatz zur Sondenmethode, bei der die Werte nicht so lange konstant bleiben.

Die Methode der wandernden Grenzflächen eignet sich generell nicht so gut zur Bestimmung der Überföhrungszahlen, da die Werte insbesondere durch den wackeligen Aufbau der Apparatur oft stark vom Literatur abweichen. Wir haben hier jedoch erstaunlicherweise nur wenige 'schlechte' Werte, was zeigt, dass diese Methode durchaus sinnvoll angewandt werden kann. Eigentlich ist nur der Wert für die Ionenbeweglichkeit der Hydroxidionen schlecht, dies liegt wohl an einem schlechten Messdurchgang speziell für diese Messung.