

Tab. 1.6-2. Leitfähigkeit κ verschiedener Stoffe.

Leiter	$\frac{T}{K}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}}$	Leitfähigkeit zurückzuführen auf
Al	273	$4.00 \cdot 10^5$	Elektronenleitung
Au	273	$4.85 \cdot 10^5$	Elektronenleitung
Cu	273	$6.45 \cdot 10^5$	Elektronenleitung
Hg	273	$1.06 \cdot 10^4$	Elektronenleitung
Graphit	273	$1.2 \cdot 10^{-3}$	Elektronenleitung
NaCl-Schmelze	1173	3.77	Ionenleitung
KCl-Schmelze	1173	2.40	Ionenleitung
sehr reines H_2O_{fl}	273	$1.58 \cdot 10^{-8}$	Ionenleitung infolge geringfügiger Eigendissoziation
destilliertes H_2O_{fl}	273	10^{-6} bis 10^{-5}	Ionenleitung infolge Dissoziation von Spuren von Salzen u. Kohlensäure
wäßrige 1M KCl-Lösung	293	$1.02 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation des KCl
wäßrige 0.1M KCl-Lösung	293	$1.17 \cdot 10^{-2}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation des KCl
wäßrige 1M NaCl-Lösung	291	$0.74 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation des NaCl
wäßrige 1M HCl-Lösung	298	$3.32 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation des HCl
wäßrige 1M KOH-Lösung	291	$1.84 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation des KOH
wäßrige 1M CH_3COOH -Lösung	291	$1.3 \cdot 10^{-3}$	Ionenleitung infolge teilweiser Dissoziation des CH_3COOH
reine CH_3COOH	273	$5 \cdot 10^{-9}$	Ionenleitung infolge geringfügiger Eigendissoziation
reines Benzol	293	$5 \cdot 10^{-14}$	Ionenleitung infolge Dissoziation von Wasserspuren
Diamant	288	$2 \cdot 10^{-15}$ bis $3 \cdot 10^{-14}$	—
Glimmer (Muskovit)	293	$3.3 \cdot 10^{-16}$	—

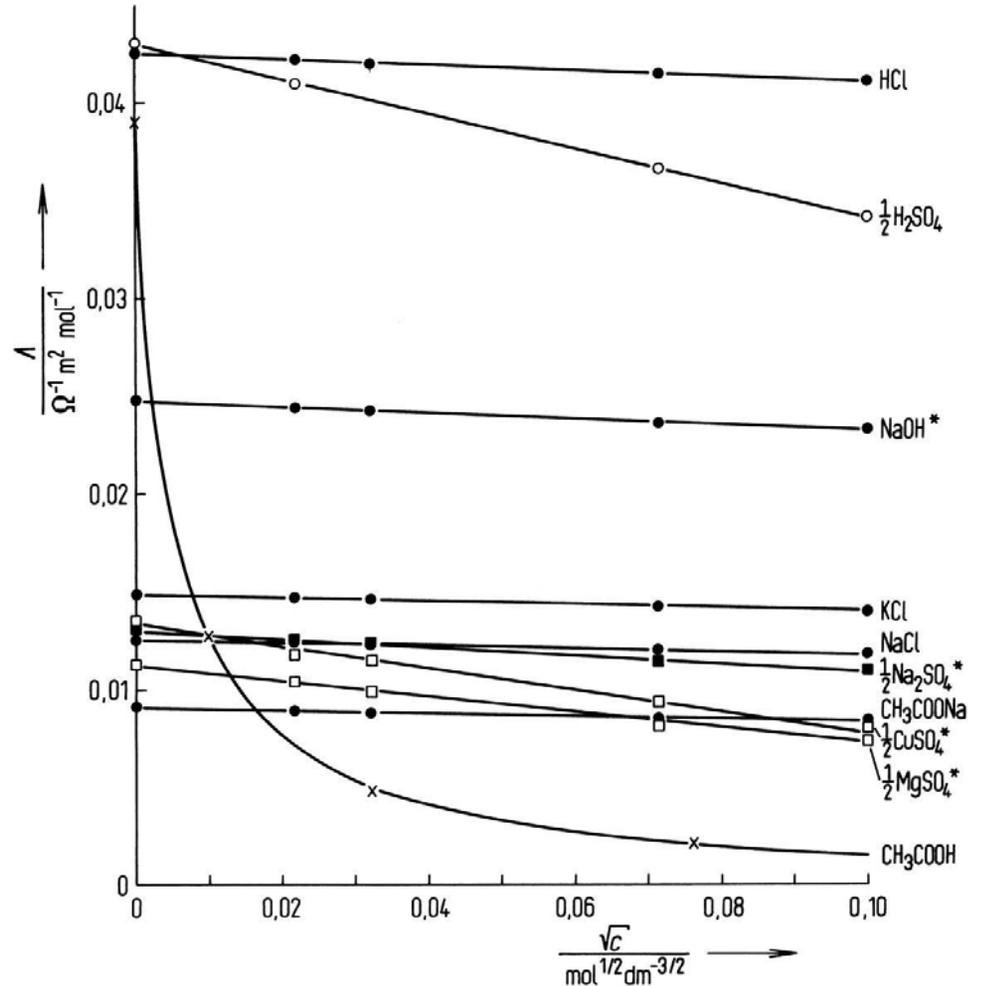
Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

Kohlrauschsches Quadratwurzel-Gesetz:

$$\Lambda_c = \Lambda_o - k\sqrt{c}$$

Experiment: T=281 K; * T=288 K

Empirisches Quadratwurzelgesetz
sehr gut erfüllt für kleine c.
Ausnahme: Essigsäure



Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

Tab. 1.6-3. Prüfung des Gesetzes der unabhängigen Ionenwanderung ($T = 298\text{K}$; Λ in $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$).

	$\Lambda(\text{KCl})$ $\Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{Na}^+)$	$\Lambda(\text{NaCl})$ $\Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{Na}^+)$	$\Lambda(\text{KI})$ $\Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{Na}^+)$	$\Lambda(\text{NaI})$ $\Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{Na}^+)$	$\Lambda(\text{KClO}_4)$ $\Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{Na}^+)$	$\Lambda(\text{NaClO}_4)$ $\Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{Na}^+)$
$c =$ 0.1 mol dm^{-3}	128.96 22.22	106.74	131.11 22.33	108.78	115.20 16.77	98.43
$c \rightarrow$ 0 mol dm^{-3}	149.86 23.41	126.45	150.38 23.44	126.94	140.04 22.56	117.48

	$\Lambda(\text{KI})$ $\Lambda(\text{I}^-) - \Lambda(\text{ClO}_4^-)$	$\Lambda(\text{KClO}_4)$ $\Lambda(\text{I}^-) - \Lambda(\text{ClO}_4^-)$	$\Lambda(\text{NaI})$ $\Lambda(\text{I}^-) - \Lambda(\text{ClO}_4^-)$	$\Lambda(\text{NaClO}_4)$ $\Lambda(\text{I}^-) - \Lambda(\text{ClO}_4^-)$
$c =$ 0.1 mol dm^{-3}	131.11 15.91	115.20	108.78 10.35	98.43
$c \rightarrow$ 0 mol dm^{-3}	150.38 10.34	140.04	126.94 9.46	117.48

Gesetz streng gültig nur für molare Grenzleitfähigkeiten:

$$\Lambda_0 = \nu_+ \Lambda_{0+} + \nu_- \Lambda_{0-} = \nu_+ z_+ u_{0+} F + \nu_- z_- u_{0-} F$$

Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

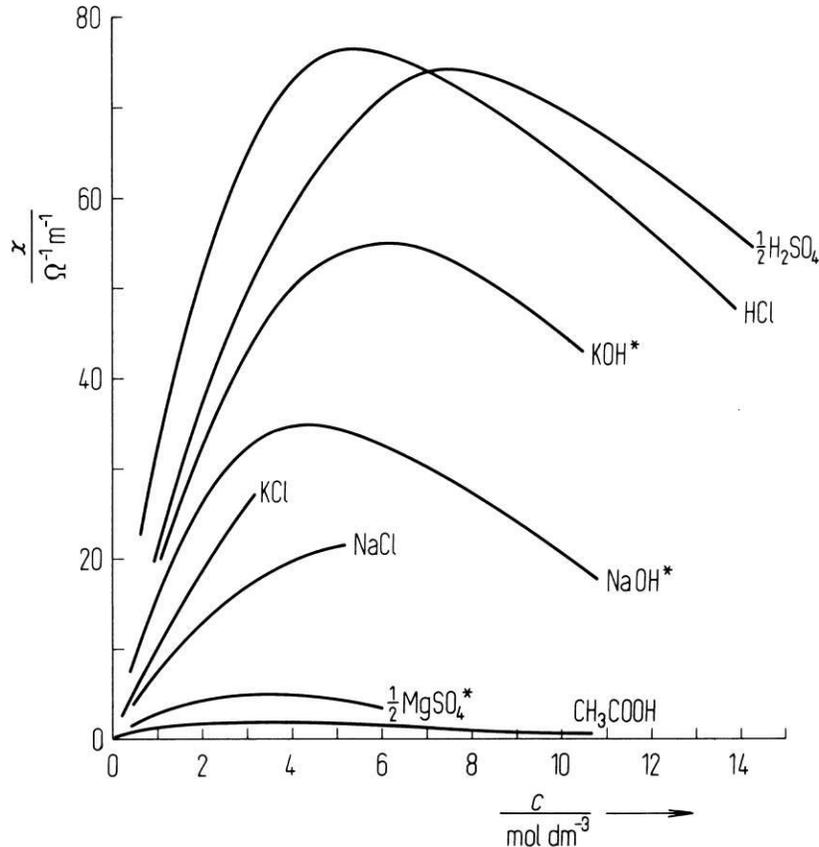
Vorhersage:

$$\kappa = Fc(v_+z_+u_+ + v_-z_-u_-) = \text{const} \cdot c$$

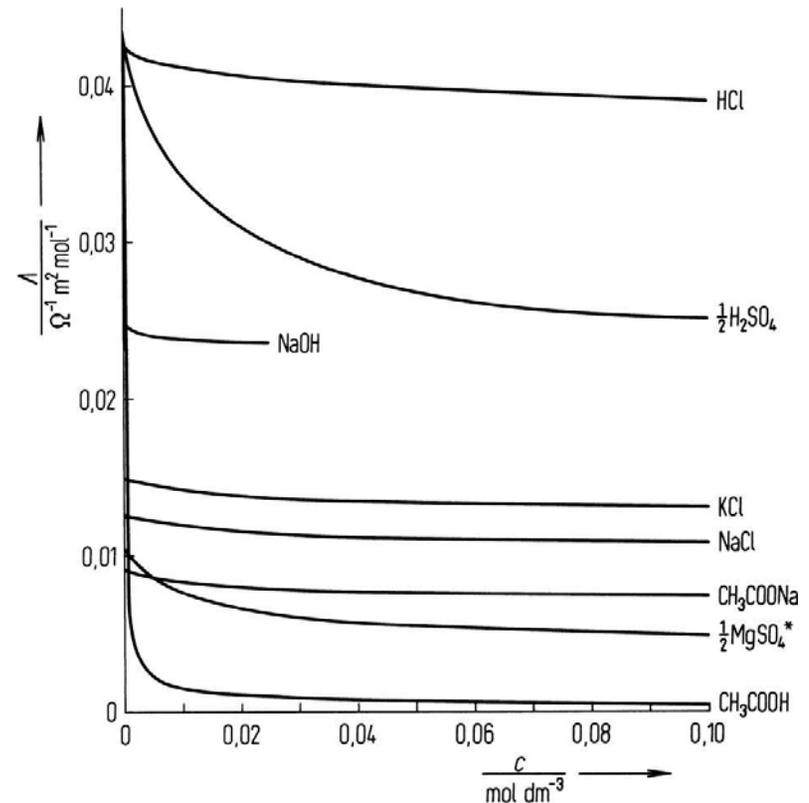
$$\Lambda = \nu_+\Lambda_+ + \nu_-\Lambda_- \neq f(c)$$

1. Kohlrausch-Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

Experiment: T=281 K; * T=288 K

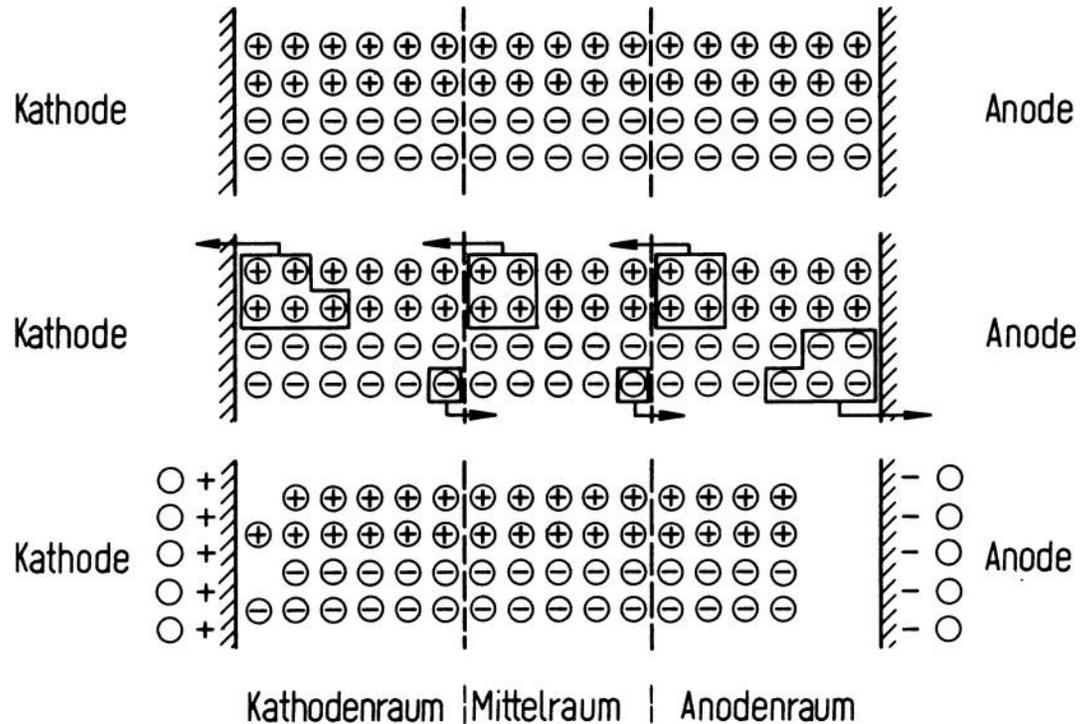


Experiment: T=281 K; * T=288 K



Bestimmung von Ionenleitfähigkeiten

Prinzip der Hittdorfschen Überföhrungszahlen



Unterschiedliche Ionenbeweglichkeiten \Rightarrow Unterschiedlicher Anteil der Ionen an der Gesamtleitfähigkeit \Rightarrow Unterschiedlicher Elektrolytverbrauch in den Elektrodenräumen \Rightarrow Rückschluss auf Λ_+ und Λ_- .

Molare Ionengrenzleitfähigkeiten und ihre Interpretation

Molare Ionengrenzleitfähigkeiten Λ_0^+ und Λ_0^- in wässrigen Lösungen bei 298 K

Ion	$r_+(Salz)$	Λ_0^+	Ion	Λ_0^-
	nm	$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$		$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
H ⁺		349,8	OH ⁻	198,6
Li ⁺	0.068	38,7	F ⁻	55,4
Na ⁺	0.097	50,1	Cl ⁻	76,4
K ⁺	0.133	73,5	Br ⁻	78,1
Rb ⁺	0.147	77,8	I ⁻	76,8
Cs ⁺	0.167	77,2		
Ag ⁺		61,9	NO ₃ ⁻	71,5
			ClO ₃ ⁻	64,6
NH ₄ ⁺		73,6	BrO ₃ ⁻	55,7
N(CH ₃) ₄ ⁺		44,9	ClO ₄ ⁻	67,4
N(C ₃ H ₅) ₄ ⁺		32,7	HCO ₃ ⁻	44,5
N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺		23,4		
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺		19,5	HCOO ⁻	54,6
			CH ₃ COO ⁻	40,9
1/2 Be ²⁺		45	C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8
1/2 Mg ²⁺		53,1	C ₃ H ₇ COO ⁻	32,6
1/2 Ca ²⁺		59,5		
1/2 Sr ²⁺		59,5	1/2 SO ₄ ²⁻	80,0
1/2 Ba ²⁺		63,6	1/2 CO ₃ ²⁻	69,3
1/2 Cu ²⁺		56,6		
			1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	100,9
1/3 La ³⁺		69,7		
1/3 Ce ³⁺		69,8	1/4 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110,5

i) Modellvorhersage:

$$\Lambda_{0+(-)} \propto \frac{1}{r_{+(-)}(Salz)}$$

Leitfähigkeit nimmt mit dem Ionenradius zu!

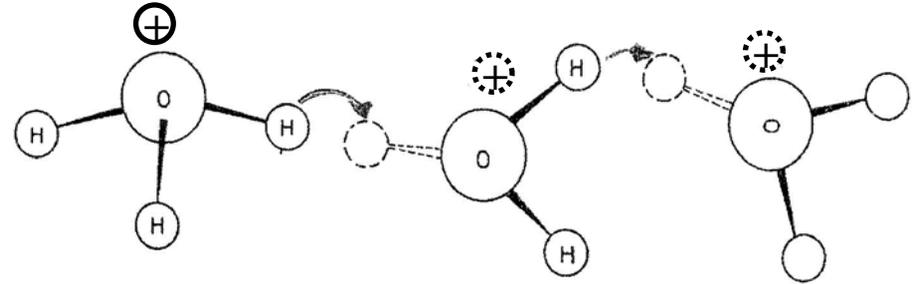
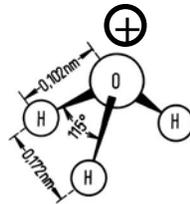
ii) Extrem hohe Leitfähigkeit von H⁺ und OH⁻

Mechanismus?

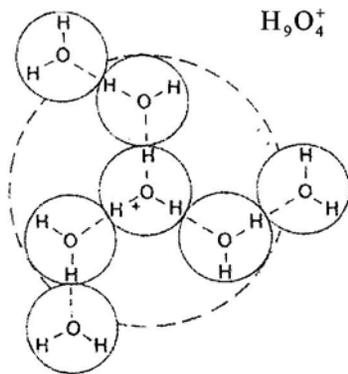
Grotthuß-Mechanismus der schnellen Protonenleitung

Ursprüngliche Vorstellung: schnelle Bindungsumlagerung des H_3O^+ -Ions

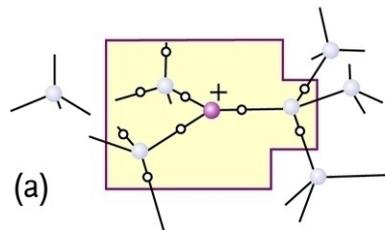
Zentrale Einheit:
 H_3O^+ -Ion



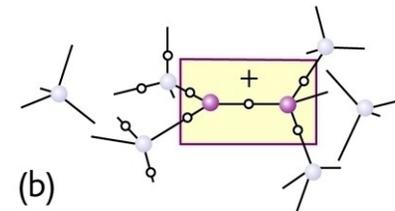
Derzeitige Vorstellung: Strukturdiffusion des H_9O_4^+ -Ions



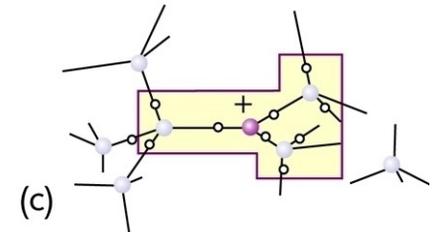
Zentrale Einheit:
 H_9O_4^+ -Ion



Geschw.best. Schritt:
„Dissoziation“ eines
schwach gebundenen
 H_2O



Zwischenzustand mit
„falscher“ Symmetrie



Rotation und
Bindungsum-
organisation

Mechanismus: quantenmech. Tunneleffekt