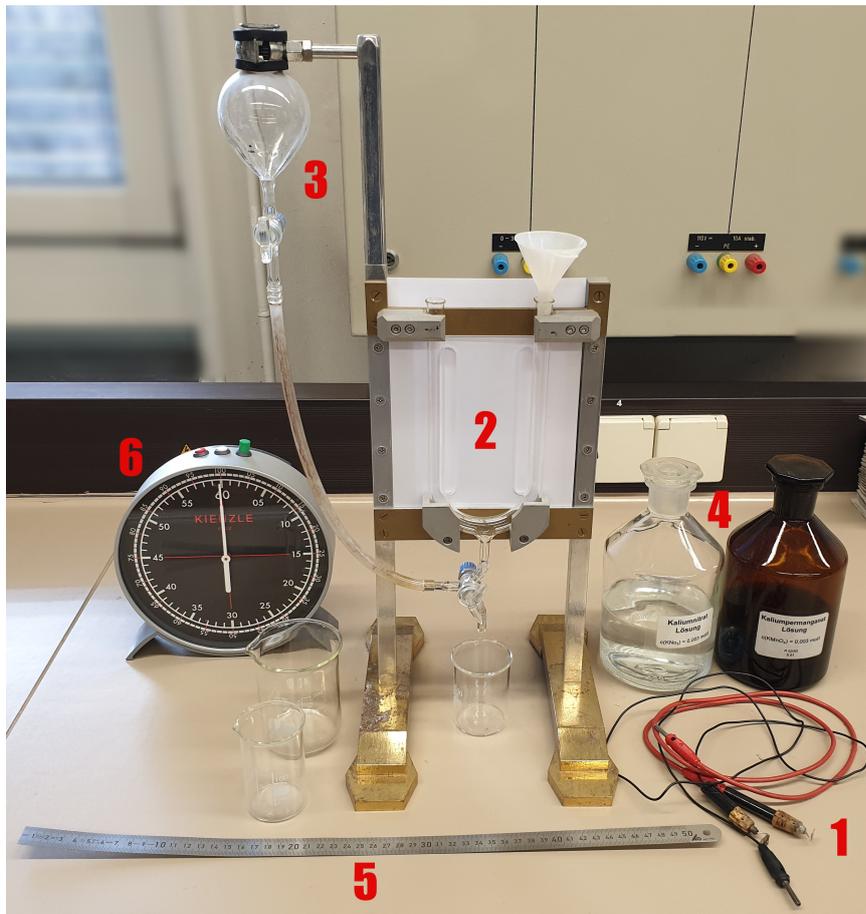


WANDERUNGSGESCHWINDIGKEIT



1. Versuchsplatz

- 1 – Elektroden
- 2 – U-Rohr
- 3 – Vorratsgefäß zum Unterschichten
- 4 – Kaliumnitrat- und Kaliumpermanganatlösungen
- 5 - Stahllineal
- 6 – Stoppuhr

2. Allgemeines zum Versuch

Besteht zwischen zwei Elektroden, die voneinander den Abstand l haben, die elektrische Potentialdifferenz φ , so kann man, Homogenität des elektrischen Feldes vorausgesetzt, für die Feldstärke formulieren:

$$|\vec{E}| = \frac{\varphi}{l}$$

Befindet sich zwischen den Elektroden eine Elektrolytlösung, so erfahren die Ionen nach dem Einschalten des Stromes eine Kraft in Richtung auf die Elektroden. Die Lösung übt aufgrund ihrer Viskosität eine der Relativgeschwindigkeit proportionale Gegenkraft aus. Die sich

einstellende Geschwindigkeit v ist dann von der Potentialdifferenz abhängig. Das bedeutet, dass die Bremskraft (Reibungskraft) F_R den gleichen Betrag wie die auf das Ion mit der Ladung q wirkende elektrische Kraft F_{el} hat und dieser entgegengerichtet ist.

Es gilt also:

$$\begin{aligned} |\vec{F}_R| &= R \cdot |\vec{v}| & (R = \text{Reibungskonstante}) \\ |\vec{F}_{el}| &= q \cdot |\vec{E}| \end{aligned}$$

Im stationären Fall (zeitlich konstante Driftgeschwindigkeit) gilt

$$|\vec{F}_R| = |\vec{F}_{el}|$$

und daher:

$$|\vec{v}| = \frac{q}{R} \cdot |\vec{E}| \equiv u \cdot |\vec{E}|$$

Demzufolge ist im stationären Zustand die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit $|\vec{v}|$ der Ionen dem angelegten elektrischen Feld $|\vec{E}|$ proportional. Der Proportionalitätsfaktor u wird als **Ionenbeweglichkeit** bezeichnet und hat die Einheit $[u] = \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$.

Im Einheitsfeld von 1 V cm^{-1} ist die Beweglichkeit u zahlenmäßig gleich der Wanderungsgeschwindigkeit v . Da die Beweglichkeiten der verschiedenen Ionenarten eines Elektrolyten – und damit deren Wanderungsgeschwindigkeiten – im Allgemeinen nicht gleich sind, ist für jede Ionensorte gesondert zu formulieren:

$$\begin{aligned} |\vec{v}_-| &= u_- \cdot |\vec{E}| \\ |\vec{v}_+| &= u_+ \cdot |\vec{E}| \end{aligned}$$

Bei hinreichend niedrigen Feldstärken ist die Ionenbeweglichkeit unabhängig von der Feldstärke, jedoch eine Funktion von Druck, Temperatur und Konzentration. Über die Ionenbeweglichkeit wird mit der Faradaykonstante F und der Ladungszahl z des betreffenden Ions die molare Ionenleitfähigkeit

$$\lambda_{\pm} = F \cdot u_{\pm} |z_{\pm}|$$

(mit $[\lambda] = \text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} = \text{cm}^2 \text{S mol}^{-1}$) eingeführt und das Kohlrauschsche Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung formuliert:

$$\Lambda^{\infty} = v_+ \lambda_+^0 + v_- \lambda_-^0$$

v ist dabei der stöchiometrische Koeffizient der betreffenden Ionensorte (siehe Praktikumsversuch „LEITFÄHIGKEIT“).

Das Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung besagt, dass sich die molare Leitfähigkeit Λ^∞ eines Elektrolyten additiv aus den Leitfähigkeitsanteilen λ_+^0 der einzelnen Ionensorten zusammensetzt. Der Index „ ∞ “ weist jedoch auf die Einschränkung hin: Das Gesetz ist nur für ideal verdünnte Lösungen gültig. Bei einem Elektrolyten mit derart geringer Konzentration lassen sich elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ionen vernachlässigen, so dass die Bremskraft F_R allein auf die Reibung zurückzuführen ist. Für kugelförmige Teilchen gilt in diesem idealisierten Fall das Reibungsgesetz von Stokes:

$$|\vec{F}_R| = 6\pi\eta r_{hyd} |\vec{v}|$$

η ist die Viskosität des Lösungsmittels und r_{hyd} der „hydrodynamische Radius“. Für eine ideale Kugel ist der hydrodynamische Radius gleich dem geometrischen Radius. Hat das Ion die Ladung ze , so gilt für die Ionenbeweglichkeit

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta r_{hyd}}$$

Damit ist der hydrodynamische Ionenradius r_{hyd} experimentell zugänglich. Der hydrodynamische Radius ist oft größer als der Ionenradius, welcher sich durch Röntgenbeugung an den entsprechenden Salzkristallen ergibt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Ionen hydratisiert sind und die Hydrathülle bei der Wanderung mitgeführt wird.

Es soll der Wanderungsgeschwindigkeit von Permanganat-Ionen bestimmt werden, indem man die zeitliche Verschiebung der Grenzfläche zwischen einer KMnO_4 -Lösung und einer KNO_3 -Lösung im elektrischen Feld misst. Dabei kommt es darauf an, dass sich eine scharfe Grenzfläche zwischen den beiden Lösungen ausbildet, die gut zu beobachten ist. Voraussetzung dafür sind zum einen ein hinreichend großer Dichteunterschied und zum anderen etwa gleiche Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen. Aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeiten der MnO_4^- und NO_3^- -Anionen lässt sich dies nur bewerkstelligen, wenn die Feldstärken in den beiden Lösungen verschieden sind:

$$\left. \begin{array}{l} \left| \vec{v}_{\text{NO}_3^-} \right| = u_{\text{NO}_3^-} \cdot \left| \vec{E}_{\text{NO}_3^-} \right| \\ \left| \vec{v}_{\text{MnO}_4^-} \right| = u_{\text{MnO}_4^-} \cdot \left| \vec{E}_{\text{MnO}_4^-} \right| \end{array} \right\} \left| \vec{v}_{\text{NO}_3^-} \right| = \left| \vec{v}_{\text{MnO}_4^-} \right|$$

$$\frac{u_{\text{NO}_3^-}}{u_{\text{MnO}_4^-}} = \frac{\left| \vec{E}_{\text{MnO}_4^-} \right|}{\left| \vec{E}_{\text{NO}_3^-} \right|}$$

Das Verhältnis der Feldstärken ist jedoch durch das Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Lösungen bestimmt, da die konzentrationsabhängige spezifische Leitfähigkeit über den Spannungsabfall im Elektrolyten die Feldstärke beeinflusst (Abb. 1).

Es kann formuliert werden:

$$\left| \vec{E}_{\text{MnO}_4^-} \right| = \frac{\Delta\varphi_{\text{MnO}_4^-}}{l_2}$$

$$\left| \vec{E}_{\text{NO}_3^-} \right| = \frac{\Delta\varphi_{\text{NO}_3^-}}{l_1}$$

Durch Konzentrationsänderungen werden also die Leitfähigkeit und dadurch der Spannungsabfall und letztlich die Feldstärke beeinflusst. Die oben angesprochene Grenzflächenstabilität wird demnach durch die richtige Wahl der Konzentrationen der Elektrolyse gewährleistet. Um die Durchführung des Versuches zu vereinfachen, wurden zwei Elektrolyte gewählt, bei denen die Beweglichkeiten der Anionen annähernd gleich groß sind, so dass gleiche Konzentrationen verwendet werden können. Dennoch sind in der Praxis die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Anionen meist

nicht exakt gleich groß. Deshalb wird der Versuch in einem U-Rohr durchgeführt, in dem zwei Grenzflächen auftreten. Auch wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten geringfügig differieren, wird sich in einem Schenkel eine relativ scharfe Grenzfläche ausbilden, (dort nämlich, wo die schnellen Anionen vorseilen). Im Übrigen haben exakte Messungen ergeben, dass auch eine mehr oder weniger diffuse Grenzschicht die Genauigkeit der Messung nicht beeinträchtigt, wenn nur gewährleistet ist, dass an den beiden Endpunkten der Messstrecke immer die gleiche Stelle innerhalb der Grenzschicht zur Messung herangezogen wird.

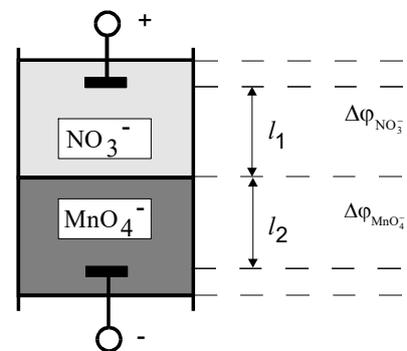


Abb. 1

3. Orientieren Sie sich über:

- Elektrische Leitfähigkeit
- Ionenbeweglichkeit im elektrischen Feld
- Faradaysche Gesetze
- Viskosität von Flüssigkeiten

4. Literatur

- Atkins P.W. Physikalischen Chemie, 4. Aufl.
Kap. 21.2.2: Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen
- Wedler G. Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 5. Aufl.
Kap. 1.6: Einführung in die Elektrochemie
- Hamann C.H, Vielstich W. Elektrochemie, Kap. 2.3.6

5. Aufgabe

Es ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Permanganat-Ions zu messen. Daraus sind die Ionenbeweglichkeit u , die molare Ionenleitfähigkeit λ und der Ionenradius r_{hyd} zu bestimmen.

6. Versuchsdurchführung

Man füllt das U-förmige Elektrolysiergefäß zunächst bis etwa zur Hälfte mit 0.003 n KNO_3 -Lösung. Die KMnO_4 -Lösung wird für 5 bis 10 Minuten in Eiswasser heruntergekühlt und dann in den Trichter gefüllt. Anschließend unterschichtet man durch langsames und sehr vorsichtiges Öffnen des Hahnes die KNO_3 -Lösung mit der KMnO_4 -Lösung. Die Schichtgrenzen müssen sich dabei möglichst scharf ausbilden. Nach Anlegen einer Gleichspannung von 110V wird die eine Grenzschicht sich heben (welche?), die andere sich senken. Man liest 20 min lang alle 5 min die Verschiebungen ab und bildet deren Mittelwert. Schließlich misst man mit Hilfe eines entsprechend gebogenen Stahllineals außen am Gefäß den Abstand d der Elektroden voneinander.

6.1. Wichtige Hinweise

Die Elektroden sind zunächst auf die Apparatur aufzustecken, bevor sie mit den Polen der Spannungsquelle (**Vorsicht !!! 110 V Gleichstrom**) verbunden werden.

Bei der Polung ist zu beachten, dass die Elektrode auf der Seite der ungünstiger ausgebildeten Grenzschicht mit (+) verbunden sein sollte.

Nach Beendigung der Messung ist zunächst die Spannungsquelle auszuschalten! (**NOT AUS, roter Knopf**)

7. Auswertung

Aus den beobachteten Verschiebungen werden die Wanderungsgeschwindigkeiten v berechnet. Aus diesen 8 Werten wird nun die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit $\langle v \rangle$ bestimmt. Daraus lassen sich mit Hilfe der angegebenen Formeln die zu bestimmenden Größen errechnen (Elementarladung $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C, Viskosität des Wassers $\eta = 10^{-3}$ Pa·s).

Der Fehler für die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit ergibt sich nach Ermittlung der Standardabweichung Δv , ausgehend von den 8 einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten. Fehler für die Ionenbeweglichkeit Δu , die molare Ionenleitfähigkeit $\Delta \lambda$ und den Ionenradius Δr_{hyd} berechnen sich mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes

$$\Delta u = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{d,\varphi} \Delta v \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial u}{\partial d} \right)_{v,\varphi} \Delta d \right)^2}$$

Hierbei wurde angenommen, dass die verschiedenen Fehlerquellen unkorreliert sind. Δd beschreibt den mittleren Fehler bei der Messung der Drahtlänge. Weiterhin gilt

$$\Delta \lambda = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial u} \right) \cdot \Delta u, \quad \Delta r_{hyd} = \left(\frac{\partial r_{hyd}}{\partial u} \right) \cdot \Delta u$$

8. H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien

Kaliumpermanganatlösung:



H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P391	Verschüttete Mengen aufnehmen.
P501	Inhalt/Behälter in Übereinstimmung mit den lokalen/regionalen/nationalen/internationalen Vorschriften der Entsorgung zuführen.