
A 20 Direkte Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit eines Ions

Aufgabe:

Man bestimme die Wanderungsgeschwindigkeit des MnO_4^- -Ions mit der „Methode der bewegten Grenzschicht (‘Moving Boundary’)“.

Grundlagen:

Die Beweglichkeit u eines gefärbten Ions lässt sich unmittelbar dadurch ermitteln, dass man die Verschiebung der Trennschicht zwischen einer gefärbten und einer ungefärbten Elektrolytlösung gleicher Leitfähigkeit unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes beobachtet („Moving Boundary“). Es ist:

$$u = \frac{v \cdot l}{V} \text{ [m}^2\text{/(Vs)]} \quad (1)$$

v : Wanderungsgeschwindigkeit in m/s, mit der sich die Trennschicht verschiebt

l : Elektrodenabstand in m

V : Potentialdifferenz (Spannung) in Volt zwischen den Elektroden.

Zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit u^\pm und der molaren Leitfähigkeit Λ^\pm der jeweiligen Ionensorte besteht die folgende Beziehung:

$$\Lambda^\pm = u^\pm z^\pm F \quad [\text{cm}^2/(\Omega \cdot \text{mol})] \quad (2)$$

F : Faraday-Konstante = 96 485 C/mol

z^\pm : Ladungszahlen

Kennt man die Wanderungsgeschwindigkeiten der beteiligten Ionen, so lässt sich die Überföhrungszahl t des Kations bzw. des Anions berechnen.

$$t^+ = u^+ / (u^+ + u^-) \quad (3a)$$

$$t^- = u^- / (u^+ + u^-) \quad (3b)$$

Aus (2) bzw. (3) lässt sich ferner die molare Leitfähigkeit des untersuchten Elektrolyten bei der vorgegebenen Temperatur und Konzentration ermitteln:

$$\Lambda = F(u^+ + u^-) = \Lambda^+ + \Lambda^- \quad (4)$$

Durchführung:

Füllen Sie zunächst etwa 50 ml KMnO_4 -Lösung in ein Becherglas und lösen Sie darin so viel Borsäure auf, dass eine gesättigte Lösung entsteht. Hiervon gießen Sie einige ml in den Trichter des Messgefäßes und öffnen Sie den Hahn solange, bis die gesamte Kapillare mit KMnO_4 -Lösung gefüllt ist. Hierauf schließen Sie den Hahn und spülen das U-Rohr einige Male mit destilliertem Wasser und schließlich mit ein wenig KNO_3 -Lösung. Nun wird der Trichter mit KMnO_4 -Lösung, das U-Rohr mit KNO_3 -Lösung (bis etwa zur Marke +25) gefüllt. Dann werden die Elektroden aufgesetzt (aber noch nicht mit der Stromquelle verbunden). Durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes unterschichtet man die KNO_3 -Lösung mit KMnO_4 -Lösung, deren spez. Gewicht durch die zugegebene Borsäure erhöht wurde. Es ist darauf zu achten, dass sich eine waagerechte, scharfe Trennschicht ausbildet. Eine Steiggeschwindigkeit der Schichtgrenze von etwa 1 cm/min ist zweckmäßig. Schließen Sie den Hahn wieder, wenn die Elektroden vollständig mit KNO_3 -Lösung bedeckt sind.

Verbinden Sie die Elektroden mit der Spannungsquelle und lesen Sie von diesem Augenblick an in Abständen von 3 Minuten die Verschiebung der Grenzschichten in Abhängigkeit von der Zeit ab. Bei der Auswertung sollte die aufwärts wandernde Trennschicht berücksichtigt werden, da sie im Allgemeinen während des ganzen Versuchs scharf ausgebildet bleibt. Nach 30 Minuten ist der Versuch beendet. Notieren Sie den Elektrodenabstand und die Raumtemperatur und spülen Sie schließlich mit destilliertem Wasser die Apparatur aus.

Auswertung:

1. Tragen Sie in einem Diagramm die Verschiebung s der Trennschicht gegen die Zeit t auf und bestimmen Sie aus der Steigung der erhaltenen Kurve die Geschwindigkeit v . Führen Sie eine Fehlerabschätzung für die Geschwindigkeit v durch.
2. Berechnen Sie die Beweglichkeit des MnO_4^- -Ions und des K^+ -Ions.
3. Wie groß ist die Überföhrungszahl des MnO_4^- -Ions und des K^+ -Ions, wenn die Beweglichkeit des K^+ -Ions bei $18\text{ }^\circ\text{C}$ $u_o^+ = 6,47 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ und die Temperaturabhängigkeit $u^+(\theta) = u^+(18\text{ }^\circ\text{C}) [1 + 0,0217 \cdot (\theta - 18)]$ ist? (θ = Temperatur in $^\circ\text{C}$)
4. Wie groß sind die molare Leitfähigkeit Λ der Lösung und die Ionenleitfähigkeiten Λ_{K^+} und $\Lambda_{\text{MnO}_4^-}$?
5. Berechnen Sie den Radius des MnO_4^- -Ions aus der Beweglichkeit unter Verwendung des Stokes'schen Gesetzes.
6. Föhren Sie für Aufgabe 2 bis 5 eine Fehlerfortpflanzung durch.
7. Vergleichen Sie die erhaltenen Ergebnisse mit Literaturdaten.

Was man wissen sollte:

Wanderungsgeschwindigkeit, Beweglichkeit, Überföhrungszahl, spezifische Leitfähigkeit, molare bzw. Äquivalentleitfähigkeit, Solvathölle, Ionenwolke (Grundlagen der Debye-Hückel-Theorie), Stokes'sche Reibungskraft.

Zusatzfrage:

1. Wie unterscheidet sich die Beweglichkeit der H^+ - und OH^- -Ionen von denen anderer einwertiger Ionen in Wasser?
2. Wie bestimmt man Überföhrungszahlen für farblose Elektrolyte (Hittorf'sche Methode)?

Literatur:

G. Wedler und H.-J. Freund, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 6. Aufl., Wiley-VCH.
C. H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, 2005, Wiley-VCH.