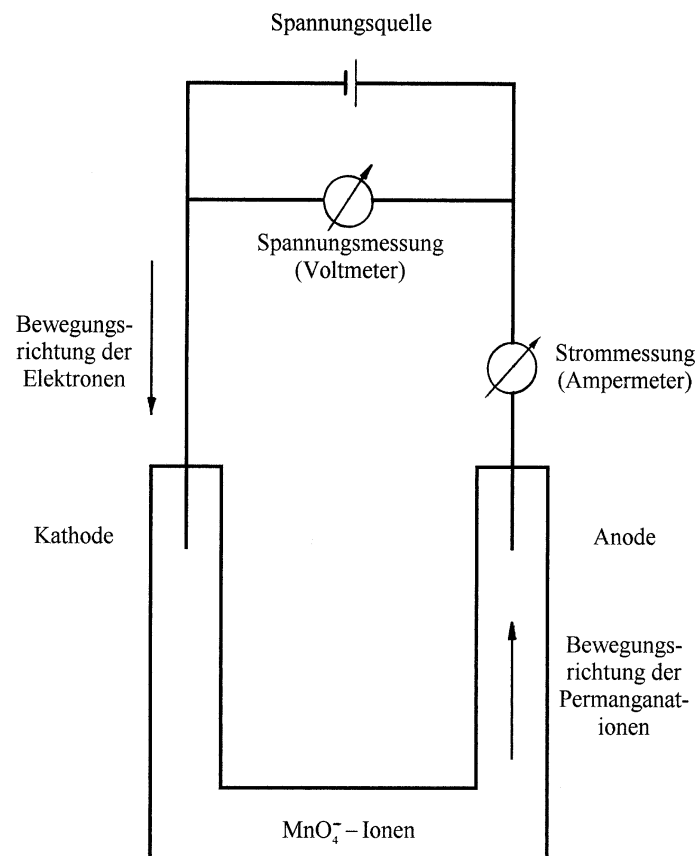




V 7 Wanderungsgeschwindigkeit des MnO_4^- -Ions

Einführung

Die **Wanderungsgeschwindigkeit** v eines Ions kann direkt gemessen werden, wenn man zwei Elektrolytlösungen, die je eine gemeinsame und eine unterschiedlich färbende Ionensorte enthalten, vorsichtig übereinanderschichtet und die unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes einsetzende Wanderung der Farbgränze verfolgt. Bei diesem Versuch werden die Elektrolyte KNO_3 und KMnO_4 verwendet. Die Wanderungsgeschwindigkeit des violett gefärbten Permanganations (MnO_4^-) wird gemessen.



Auf die durch die Feldstärke E beschleunigten Ionen der Ladung $z \times e$ wirkt die Kraft (e : Elementarladung)

$$F_E = zeE \quad (1)$$

Dieser Kraft wirkt eine mit der Geschwindigkeit anwachsende Bremskraft (**Stokessche Reibungskraft** F_R) entgegen



$$F_R = 6\pi\eta r v \quad (2)$$

- v Wanderungsgeschwindigkeit des Ions
 r Radius des **hydratisierten** Ions¹
 η Viskosität des umgebenden Mediums (Wasser)

Nach einem kurzen Anlaufvorgang stellt sich ein Gleichgewicht der Kräfte, und damit eine konstante Geschwindigkeit ein

$$zeE = 6\pi\eta r v \quad (3)$$

$$v = \frac{zeE}{6\pi\eta r} = uE \quad \text{Umrechnung: } 1\text{V} = 1\text{JC}^{-1} \quad (4)$$

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta r} \quad \text{Einheit: } \frac{\text{cm}^2}{\text{s V}} \quad (5)$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit v ist über die **Beweglichkeit** u mit der **molaren Ionenleitfähigkeit**² λ verknüpft.

$$\lambda = zuF \quad (6)$$

Zu beachten ist, dass Wanderungsgeschwindigkeit, Ionenbeweglichkeit und molare Ionenleitfähigkeit stark von der Zusammensetzung der Elektrolytlösung abhängen. In Tabellenwerken sind in der Regel die Werte für ideal verdünnte Lösungen (Index " ∞ ") bei $T = 298\text{K}$ aufgeführt, z.B.

$$\lambda_{-}^{\infty}(\text{MnO}_4^{-}) = 6.13 \frac{\text{mSm}^2}{\text{mol}} \quad \lambda_{+}^{\infty}(\text{K}^{+}) = 7.34 \frac{\text{mSm}^2}{\text{mol}}$$

Die molare Grenzleitfähigkeit Λ^{∞} für KMnO_4 erhält man einfach aus der Addition der molaren Ionenleitfähigkeiten (Kohlrausch'sches Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung).

¹ Für das Lithiumion in ideal verdünnter Lösung ergibt sich ein Wert für r von 0.24 nm. Aus Kristallgitterabständen errechnet sich der Wert 78 pm. Die Differenz der beiden Werte entspricht dem Raum, den die Hydrathülle einnimmt. Aus der Differenz errechnet sich eine Hydratationszahl von 14.

² Die abgeleiteten Beziehungen gelten gleichermaßen für Kationen und Anionen, daher wurden keine Indizes (" $+$ " / " $-$ ") benutzt.



Aufgabenstellung

1. Bestimmen Sie die Wanderungsgeschwindigkeit des MnO_4^- -Ions bei zwei unterschiedlichen Feldstärken. Tragen Sie dazu die Wanderungsstrecke gegen die Zeit auf und ermitteln den Anstieg der Geraden. Vergessen Sie nicht, die **Temperatur** in Ihr Meßprotokoll aufzunehmen. Wanderungsgeschwindigkeiten weisen eine starke Temperaturabhängigkeit auf.
2. Berechnen Sie aus den Wanderungsgeschwindigkeiten die Beweglichkeit u_- , die Ionenleitfähigkeit λ_- und den Radius des hydratisierten MnO_4^- -Ions r_- . Die benötigten Viskositätswerte für Wasser finden Sie im Anhang.



Praktische Durchführung



Quelle: Phywe

Das Kernstück der Apparatur zur Messung der **Wanderungsgeschwindigkeit** von MnO_4^- -Ionen besteht aus einem offenen U-Rohr, an das in der Krümmung ein Glasrohr angesetzt ist. Dieses Rohr, es ist durch einen Hahn verschließbar, verbindet das U-Rohr mit einem Vorratstrichter. Das U-Rohr kann daher durch die offenen Enden und zusätzlich von unten gefüllt werden.

Fragen zur Vorbereitung

- Wie lauten die Einheiten der Ionenbeweglichkeit und der Ionenleitfähigkeit?
- Eine Kaliumpermanganatlösung wird elektrolysiert. Die Spannung beträgt 2 V; der Abstand der Elektroden 5 cm. Ermitteln Sie die Geschwindigkeit des Kaliumions des und Permanganations im elektrischen Feld.

Vorbereitungen

1. In den Trichter (der Hahn ist geschlossen (wird eine 0.005 M MnO_4^- -Lösung gegossen, in der zusätzlich 80 g Harnstoff pro Liter gelöst sind³. Der Hahn wird

³ Der Harnstoff wird zugesetzt, um die Dichte der Permanganatlösung zu erhöhen. Dadurch wird die saubere Unterschichtung der Kaliumnitratlösung erleichtert.



kurz geöffnet und sofort wieder geschlossen, um das an den Trichter angesetzte Rohr und die Bohrung des Hahnes luftblasenfrei mit der violetten Lösung zu füllen.

Die Lösung, die sich jetzt im U-Rohr oberhalb des Hahnes befindet, wird mit einem dünnen Schlauch abgesaugt, verbleibende Reste werden mit einer 0.005 M KNO_3 -Lösung verdünnt und erneut abgesaugt.

2. Anschließend wird das U-Rohr bis zur 3 cm-Marke mit der 0.005 M KNO_3 -Lösung gefüllt. (Der Hahn ist geschlossen, das Füllen erfolgt durch die offenen Enden des U-Rohres). Die beiden Elektroden werden auf die offenen Enden des U-Rohres aufgesetzt und auf die gleiche Höhe eingestellt.
3. Die Elektroden werden mit einem Netzgerät verbunden. Ein Amperemeter wird in Reihe geschaltet und ein Voltmeter direkt am Netzgerät parallel angeschlossen.
Der Abstand zwischen den Elektroden wird mit einem flexiblen Schlauch abgegriffen und ausgemessen. Aus diesem Abstand wird die Spannung errechnet, die eingestellt werden muss, um eine Feldstärke von **1 V/cm** bzw. **3 V/cm** zu erzeugen.
Die Spannung wird eingestellt und **der Stromkreis unterbrochen!**
4. Jetzt läßt man die MnO_4^- -Lösung **unter** der KNO_3 -Lösung aufsteigen bis die Elektroden eintauchen und ca. die 5cm-Marke erreicht ist. Den Hahn zum Vorrats-trichter **vorsichtig** öffnet! Die Grenzschicht zwischen beiden Lösungen sollte nicht durch Verwirbelungen und Erschütterungen des Tisches unscharf werden.

I. Messung Feldstärke: 1 V/cm Meßdauer: 25 min Meßintervall: 5 min

II. Messung Feldstärke: 3 V/cm Meßdauer: 10 min Meßintervall: 2 min

1. Die Höhe, in der sich die MnO_4^- -Lösung eingestellt hat, wird im rechten und im linken Schenkel des U-Rohres genau abgelesen und notiert (zum Ablesen immer den Beginn der dunklen Schicht benutzen, die hellere Diffusionsschicht liefert schlechtere Ergebnisse).
2. Nun wird der Stromkreis geschlossen und gleichzeitig die Uhr gestartet. Das Anion wandert zur Anode. Die Strecke, die es zurücklegt, wird nach jeweils 5 bzw. 2 min im rechten und im linken Schenkel abgelesen und notiert. In der Auswertung werden die Mittelwerte (rechter und linker Schenkel) benutzt.
3. Nach 25 min wird die 1. Messung (Feldstärke 1 V/cm) beendet.
Der Stromkreis wird unterbrochen, die Elektroden aus der Lösung entfernt, die



Flüssigkeit aus dem U-Rohr abpipettiert und das U-Rohr mit KNO_3 -Lösung gespült.

4. Die 2. Messung (Feldstärke 3 V/cm) wird vorbereitet und durchgeführt.

Nach den beiden Messungen wird die Apparatur mit deionisiertem Wasser gespült.

Anhang: Viskosität des reinen Wassers als Funktion der Temperatur

T / °C	$\eta / \mu\text{Pa s}$	T / °C	$\eta / \mu\text{Pa s}$	T / °C	$\eta / \mu\text{Pa s}$	T / °C	$\eta / \mu\text{Pa s}$
15	1139	19	1027	23	932.5	27	851.3
16	1109	20	1002	24	911.1	28	832.7
17	1081	21	977.9	25	890.4	29	814.8
18	1053	22	954.8	26	870.5	30	797.5

Literatur zur Vorbereitung

- Lehrbuch Physikalische Chemie
- Studienheft V Physikalische Chemie
- Phywe Versuchsanleitung 7152100
- Video PhysChemBasics#11



Auswertebblatt

Praktikum Physikalische Chemie		Semester	
Gruppe:		Datum	
Versuch V 7 : "Wanderungsgeschwindigkeit eines Ions"			
1. Theorie und Versuchsdurchführung (siehe Skripte)			
2. Messergebnisse			
Die Wanderung von Permanganationen in einem elektrischen Feld der Feldstärke wird untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.			E1=
Die Messung wird bei einer zweiten Feldstärke wiederholt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2 .			Stabw.
			E2=
			%
3. Wanderungsgeschwindigkeit			
Die vom Ion zurückgelegten Strecken werden gegen die Zeit aufgetragen (Abbildungen 1 und 2) Aus den Trendlinien bzw. den RGP-Funktionen (Tabelle 3 und 4) der Geraden werden die Wanderungsgeschwindigkeiten bei den beiden Feldstärken ermittelt.			
Wanderungsgeschwindigkeit (E1)		rel. Stabw.	%
Wanderungsgeschwindigkeit (E2)		rel. Stabw.	%
4. Beweglichkeit und Ionenleitfähigkeit			
Beweglichkeit und Ionenleitfähigkeit des Permanganations werden berechnet.			
Beweglichkeit (E1)		rel. Stabw.	%
Beweglichkeit (E2)		rel. Stabw.	%
Ionenleitfähigkeit (E1)		rel. Stabw.	%
Ionenleitfähigkeit (E2)		rel. Stabw.	%
5. Ionenradius			
Unter Zuhilfenahme des Stokesschen Gesetzes wird der hydrodynamische Radius des Permanganations ermittelt.			
Ionenradius (E1)		rel. Stabw.	%
Ionenradius (E2)		rel. Stabw.	%
In Übersicht 5 sind alle verwendeten Gleichungen zusammengestellt sowie für jede Gleichung eine Musterrechnung .			
Literatur:			
Ender "Praktikum Physikalische Chemie" 2016 Springer ISBN 978-3-662-45469-5			
Atkins/de Paula "Physikalische Chemie" 2006 Wiley-VCH ISBN 978-3-527-31546-8			
Lauth "Elektrochemie" 2016 Springer ISBN 978-3-662-47599-1			