

## Elektrolytlösungen: Wanderungsgeschwindigkeit, Ionenbeweglichkeit, spezifische und molare Leitfähigkeit

### Versuchsziel:

Im Versuch sollen Kenntnisse von Grundeigenschaften von Elektrolytlösungen erworben werden. Während einfache Leitfähigkeitsmessungen nur die Summe der Beiträge positiver und negativer Ionen erfassen, können aus der Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen die molare Leitfähigkeit einzelner Ionen, die Ionenbeweglichkeiten, die Überföhrungszahlen sowie die Radien der hydratisierten Ionen bestimmt werden.

Im Versuch werden primär die Wanderungsgeschwindigkeiten von  $\text{MnO}_4^-$  in  $\text{KMnO}_4$  sowie von  $\text{H}^+$  in  $\text{HCl}$  gemessen, aus zusätzlichen Messungen der molaren Leitfähigkeit der Elektrolyte können die Wanderungsgeschwindigkeiten auch der Gegenionen berechnet werden.

### Vorausgesetzte Kenntnisse:

Informieren Sie sich vor dem Versuch über die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen und der molaren Leitfähigkeit „starker“ und „schwacher“ Elektrolyte (Kohlrausch- $\sqrt{c}$ -Gesetz, molare Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, unabhängige Ionenwanderung, Ostwaldsches Verdünnungsgesetz) und über die Grundvorstellungen der Debye-Hückel-Theorie starker Elektrolyte (Ionenwolke, Abhängigkeit des Ionenradius von der „Ionenstärke“, Gültigkeitsbereich der Theorie).

Literatur: Lehrbücher der Phys. Chemie (z.B. Atkins, Wedler, Brdicka u.ä.)

### Theoretische Grundlagen

Wie in metallischen Leitern gilt auch in Elektrolytlösungen das Ohmsche Gesetz, das in allgemeiner Formulierung besagt, dass die Stromdichte  $\vec{j}$  (Strom/Flächeneinheit) der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  proportional ist:

$$\vec{j} = \kappa \cdot \vec{E}, \quad (1)$$

wobei die **spezifische Leitfähigkeit**  $\kappa$  nicht von der Feldstärke abhängt. Während in Metallen nur die Elektronen zum Strom beitragen, sind in Elektrolytlösungen im allgemeinen positive und negative Ionen am Gesamtstrom beteiligt. Das Verhältnis der von einer Ionenart getragenen Ladung zur Gesamtladung ist die **Überföhrungszahl**  $t_+$  bzw.  $t_-$

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{Q_+}{Q_{\text{gesamt}}} \quad \text{bzw.} \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_{\text{gesamt}}} \quad (2)$$

Es gilt selbstverständlich die Beziehung  $t_+ + t_- = 1$ .

Im folgenden werden zur Vereinfachung nur die Gleichungen für positive Ionen angegeben.

Auf positive Ionen wirkt die Feldkraft  $\vec{F}_+ = z_+ \cdot e \cdot \vec{E}$ , die Ionen werden zunächst im elektrischen Feld beschleunigt. Mit zunehmender Geschwindigkeit steigt aber die Reibungskraft, die die Ionen beim Durchqueren des Lösungsmittels überwinden müssen. Wenn Feldkraft und Reibungskraft (entgegengesetzt) gleich sind, bewegen sich die Ionen mit einer konstanten („stationären“) Geschwindigkeit  $v_+$ .

Unter der vereinfachenden Annahme, dass sich kugelförmige hydratisierte Ionen (Radius  $r_+$ ) in einem Lösungsmittel der Viskosität  $\eta$  bewegen, ist die Reibungskraft nach Stokes

$$F_R = 6\pi\eta r_+ v_+ . \quad (3)$$

Die stationäre **Wanderungsgeschwindigkeit** der Ionen ergibt sich aus der Gleichsetzung von Feldkraft und Reibungskraft zu

$$\vec{v}_+ = \frac{z_+ \cdot e}{6\pi\eta r_+} \cdot \vec{E} . \quad (4)$$

Die Geschwindigkeit ist zur Feldstärke proportional. Das Verhältnis aus Geschwindigkeit und Feldstärke ist die **Beweglichkeit**  $u_+$  der (positiven) Ionen:

$$u_+ = \frac{v_+}{E} \quad (\text{Maßeinheit: } \frac{m/s}{V/m} = \frac{m^2}{Vs}) . \quad (5)$$

Aus (4) und (5) folgt also

$$u_+ = \frac{z_+ \cdot e}{6\pi\eta r_+} . \quad (5a)$$

Diese Gleichung kann zur Bestimmung von Ionenradien benutzt werden.

Die **Stromdichte**  $\vec{j}_+$  berechnet sich aus der Gesamtladung der positiven Ionen, die pro Zeit- und Flächeneinheit transportiert werden, zu

$$\begin{aligned} \vec{j}_+ &= z_+ c_+ e N_A v_+ \\ \vec{j}_+ &= z_+ c_+ e N_A \cdot u_+ \cdot \vec{E} \end{aligned} \quad (6)$$

Eine analoge Gleichung gilt für die Stromdichte  $\vec{j}_-$  der negativen Ionen.

Unter Verwendung der Abkürzung  $F = e \cdot N_A$  (Faraday-Konstante) folgt für die Gesamtstromdichte  $\vec{j} = \vec{j}_+ + \vec{j}_-$ :

$$\vec{j} = F \cdot (z_+ c_+ u_+ + z_- c_- u_-) \cdot \vec{E} . \quad (7)$$

Der Vergleich mit dem Ohmschen Gesetz (1) ergibt für die spezifische Leitfähigkeit

$$\kappa = F(z_+ c_+ u_+ + z_- c_- u_-) . \quad (8)$$

Im folgenden betrachten wir nur einwertige 1-1-Elektrolyte (wie HCl, KNO<sub>3</sub> u.a.) Für einen vollständig dissoziierten (also „starken“) einwertigen 1-1-Elektrolyten wird damit:

$$\kappa = F \cdot c(u_+ + u_-) . \quad (9)$$

Die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  ist zur Konzentration  $c$  proportional, hängt jedoch nicht von der elektrischen Feldstärke ab (Ohmsches Gesetz). Wenn man die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  durch die Konzentration  $c$  dividiert, erhält man als weitere wichtige Kenngröße von Elektrolyten die **molare Leitfähigkeit**

$$\lambda = F \cdot (u_+ + u_-) , \quad (10)$$

die, unter Verwendung der molaren Ionenleitfähigkeiten

$$\lambda_+ = F \cdot u_+ \quad \text{und} \quad \lambda_- = F \cdot u_-$$

auch wie folgt geschrieben werden kann:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- . \quad (11)$$

Die molare Leitfähigkeit hängt nicht mehr explizit von der Konzentration ab.

*Tatsächlich beobachtet man jedoch selbst bei Konzentrationen unter 10<sup>-2</sup> mol/l eine mit steigender Konzentration schwach fallende molare Leitfähigkeit:*

$$\lambda = \lambda_\infty - \text{const} \cdot \sqrt{c} . \quad (12)$$

*(Quadratwurzelgesetz nach Kohlrausch,  $\lambda_\infty$  ist dabei die molare Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung). Nach der Debye-Hückel-Theorie starker Elektrolyte wird diese Konzentrationsabhängigkeit damit begründet, dass jedes herausgegriffene Ion von einer entgegengesetzt geladenen Ionenwolke umgeben ist. Bei der Wanderung im elektrischen Feld baut sich um das Zentralion stets eine neue Ionenwolke auf, was aber eine gewisse Zeit dauert (Relaxationszeit). Wenn sich die Ionenwolke vollständig ausgebildet hat, ist das Zentralion bereits weitergewandert und befindet sich deshalb nicht mehr im Zentrum der entgegengesetzt geladenen Ionenwolke. Die dadurch verursachte rücktreibende Kraft verringert die Beweglichkeit des Zentralions („Relaxationseffekt“). Ein weiterer Effekt ist, dass sich ein gegebenes (hydratisiertes) Ion durch einen Strom entgegengesetzt geladener Ionen (ebenfalls mit Hydrathülle) bewegen muß. Dadurch steigt die Relativgeschwindigkeit und somit die Reibungskraft mit steigender Ionenkonzentration an („elektrophoretischer Effekt“).*

*(Für teilweise dissoziierte (d.h. „schwache“) Elektrolyte mit dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  gilt dagegen*

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (u_+ + u_-) ,$$

*wobei der Dissoziationsgrad aus der Gleichgewichtskonstante  $K$  für das Dissoziationsgleichgewicht ermittelt werden kann*

*(Ostwaldsches Verdünnungsgesetz:  $K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$ ). Der Dissoziationsgrad und damit die molare Leitfähigkeit schwacher*

*Elektrolyte sinken sehr stark mit steigender Konzentration  $c$ ).*

Aus Messungen der molaren Leitfähigkeit kann nach Gl.(11) grundsätzlich nur die Summe der Beiträge ( $\lambda_+ + \lambda_-$ ) der positiven und der negativen Ionen bestimmt werden. Um die molaren Leitfähigkeiten  $\lambda_+, \lambda_-$  der Ionenarten getrennt zu bestimmen, gibt es 2 Möglichkeiten:

1. direkte Messung der Wanderungsgeschwindigkeit einer Ionensorte in einem gegebenen elektrischen Feld. Experimentell bequem ist die Verwendung farbiger Ionen. Die Beweglichkeit dieser Ionensorte ergibt sich als Quotient aus Geschwindigkeit und elektrischer Feldstärke Gl.(5). Da aus der molaren

Leitfähigkeit der Lösung zusätzlich die Summe der Beweglichkeiten beider Ionensorten bestimmt werden kann, erhält man aus beiden Messungen auch die Beweglichkeit der Gegenionen.

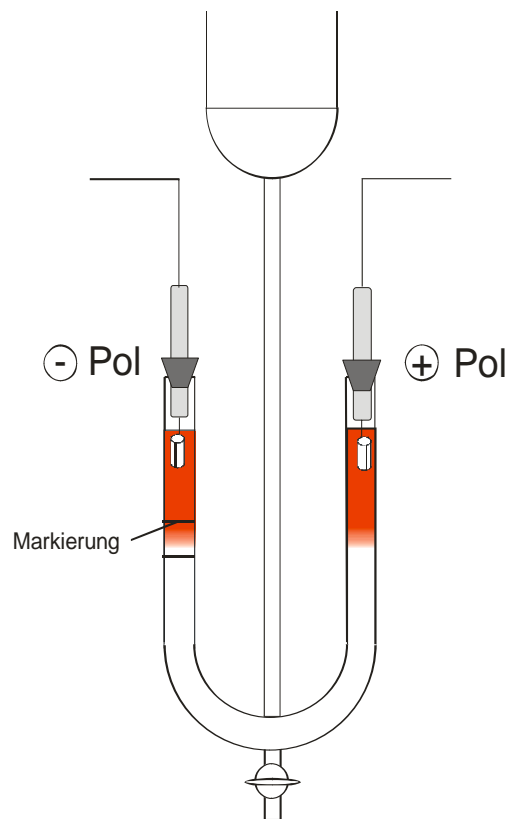
2. Messung der Konzentrationsänderungen im Katoden- und im Anodenraum bei der Gleichstromelektrolyse (Hittorfsche Methode zur Bestimmung der Überföhrungszahlen). Aus dem Verhältnis der Konzentrationsänderungen  $\Delta c_+$  im Katodenraum und  $\Delta c_-$  im Anodenraum ergibt sich das Verhältnis der Überföhrungszahlen bzw. der Beweglichkeiten bzw. der molaren

Leitfähigkeiten von Kationen und Anionen: 
$$\frac{\Delta c_+}{\Delta c_-} = \frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_-}$$

Im vorliegenden Versuch wird nur die 1. Methode benutzt.

### Messprinzip

Zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeit wird die folgende Apparatur verwendet:



für HCl/KCl

(Abb.1)

Das U-förmige Rohr wird mit zwei Lösungen gefüllt, die ein Ion gemeinsam haben (im Versuch wird sowohl das System HCl/KCl als auch  $\text{KMnO}_4/\text{KNO}_3$  untersucht). Dabei wird das Rohr so gefüllt, dass sich eine scharfe Grenzfläche zwischen beiden Elektrolyten bildet. Das lässt sich einfach erreichen, wenn die untere der beiden Lösungen eine geringfügig größere Dichte aufweist und sehr vorsichtig der zweiten Lösung unterschichtet wird.

Das Verfahren soll am Beispiel des Systems HCl/KCl erläutert werden. Beide Elektrolyte haben das gleiche Anion  $\text{Cl}^-$ .

Das U-Rohr wird etwa zur Hälfte mit einer HCl-Lösung gefüllt, die mit einem Indikator (z.B. Methylorange) angefärbt ist.

Die KCl-Lösung, deren Dichte durch Zugabe von etwa 2 g Harnstoff/100 ml Lösung vergrößert wurde, wird dann sehr vorsichtig über den Hahn zugegeben, bis die Grenzfläche etwa 1- 2 mm unter der unteren, auf dem Rohr angebrachten Marke steht.

Bei Anlegen einer Gleichspannung an die Pt-Elektroden bewegen sich die  $\text{H}^+$ -Ionen in Richtung Katode, die Grenzfläche wandert bei korrekter Polung auf die obere Marke zu.

Gemessen werden Stromstärke und Spannung sowie die Zeit  $\Delta t$ , die die Grenzfläche benötigt, um die Strecke  $\Delta x$  zwischen den beiden Messmarken zurückzulegen.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der  $\text{H}^+$ -Ionen ist somit:

$$v_{\text{H}^+} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (13)$$

Die Beweglichkeit  $u_{\text{H}^+}$  und die molare Ionenleitfähigkeit  $\lambda_{\text{H}^+}$  können prinzipiell aus der Geschwindigkeit berechnet werden, wenn die elektrische Feldstärke  $E$  am Ort der Grenzfläche bekannt ist:

$$u_{\text{H}^+} = \frac{v_{\text{H}^+}}{E} \quad \lambda_{\text{H}^+} = F \cdot u_{\text{H}^+} = \frac{F \cdot v_{\text{H}^+}}{E} \quad (14)$$

Leider ist die exakte Ermittlung der Feldstärke in einem System mit Bereichen unterschiedlicher Leitfähigkeit mit Problemen verbunden und nur für grobe Abschätzungen brauchbar (siehe Anmerkung 2 am Ende des Kapitels). Das folgende Verfahren umgeht diese Schwierigkeit:

Innerhalb der Messzeit  $\Delta t$  wandert die Stoffmenge  $n_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}} \cdot A_{\text{Rohr}} \cdot \Delta x$  an der unteren Marke vorbei ( $A_{\text{Rohr}}$  ist der Rohrquerschnitt). Die von den  $\text{H}^+$ -Ionen getragene Ladung ist also

$$Q_+ = e \cdot N_A \cdot c_{\text{HCl}} \cdot A_{\text{Rohr}} \cdot \Delta x.$$

Mit der Abkürzung  $e \cdot N_A = F$  und der Definition der Überföhrungszahl (Gl.(2)) wird damit

$$t_+ = \frac{F \cdot c_{\text{HCl}} \cdot A_{\text{Rohr}} \cdot \Delta x}{I \cdot \Delta t} \quad (15)$$

(bei nichtkonstantem Strom ist  $I \cdot \Delta t$  durch das Zeitintegral des Stromes zu ersetzen :

$$Q_{\text{gesamt}} = \int_0^{\Delta t} I dt$$

Wenn zusätzlich noch die molare Leitfähigkeit  $\lambda_{HCl}$  gemessen wird, können die molaren Leitfähigkeiten der  $H^+$ - und  $Cl^-$ - Ionen berechnet werden:

$$\lambda_{H^+} = t_+ \cdot \lambda_{HCl} \quad \text{und} \quad \lambda_{Cl^-} = t_- \cdot \lambda_{HCl} = (1 - t_+) \cdot \lambda_{HCl}.$$

Die Beweglichkeiten der Ionen folgen aus der Beziehung  $u_{\pm} = \frac{\lambda_{\pm}}{F}$ .

**Anmerkung 1:**

*Damit die Grenzfläche im Verlauf der Messung scharf bleibt, müssen sich  $H^+$ -Ionen und  $K^+$ -Ionen mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. Da die Ionenbeweglichkeit von  $H^+$  aber höher als die von  $K^+$  ist, kann das nur erreicht werden, wenn die Feldstärke im Bereich der HCl-Lösung geringer ist als im Bereich der KCl-Lösung. Aus der Bedingung*

$$v_{H^+} = v_{K^+}$$

folgt also mit Gl(2):

$$u_{H^+} \cdot E_{HCl} = u_{K^+} \cdot E_{KCl} \quad (a)$$

Da bei konstantem Rohrquerschnitt die Stromdichte im gesamten Rohr konstant ist, gilt nach Gl. (1):

$$\kappa_{HCl} E_{HCl} = \kappa_{KCl} E_{KCl} \quad (b).$$

bzw. nach Gl(9):

$$F(u_{H^+} + u_{Cl^-})c_{HCl}E_{HCl} = F(u_{K^+} + u_{Cl^-})c_{KCl}E_{KCl} \quad (c)$$

Wird Gl(a) durch Gl.(c) dividiert, ergibt sich aus der Definition der Überföhrungszahlen

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

die Bedingung: 
$$\frac{c_{HCl}}{c_{KCl}} = \frac{t_{H^+}}{t_{K^+}}. \quad (d)$$

*Für eine exakte Messung muß das Konzentrationsverhältnis durch Probieren so eingestellt werden, dass die Grenzfläche scharf bleibt. Hat man das korrekte Konzentrationsverhältnis gefunden, kann aus Gl. (d) auch die Überföhrungszahl  $t_{K^+}$  ermittelt werden, obwohl nur die Wanderung der  $H^+$ -Ionen direkt gemessen wird.*

*Aus Zeitgründen wird der vorliegende Versuch gleich mit dem korrekten Konzentrationsverhältnis ausgeführt ( $c_{HCl} = 0.05 \text{ mol/l}$ ,  $c_{KCl} = 0.03 \text{ mol/l}$ ).*

**Anmerkung 2**

*Die exakte Ermittlung der elektrischen Feldstärke am Ort der Grenzfläche ist nicht trivial.*

*In einem homogenen elektrischen Feld (parallele Feldlinien, überall gleiche Feldstärke) kann E aus dem Elektrodenabstand l und der Spannung U berechnet werden:.*

$$|\vec{E}| = \frac{U}{l} \quad (e)$$

*Die allgemeingöltige Beziehung zwischen Spannung und Feldstärke ist*

$$U = \int_0^l \vec{E} d\vec{s} \quad (f)$$

Im Versuch sind die Feldstärken in den HCl- und KCl-Bereichen jeweils näherungsweise homogen, aber unterschiedlich groß. Aus (f) folgt

$$U = E_{\text{HCl}} \cdot l_{\text{HCl}} + E_{\text{KCl}} \cdot l_{\text{KCl}}, \quad (g)$$

Da bei konstantem Rohrquerschnitt die Stromdichte im gesamten Elektrolyten konstant ist, gilt unter Verwendung von Gl. (b):

$$U = E_{\text{HCl}} \cdot (l_{\text{HCl}} + l_{\text{KCl}} \cdot \frac{\kappa_{\text{HCl}}}{\kappa_{\text{KCl}}}). \quad (h)$$

Zur Berechnung der Feldstärke  $E_{\text{HCl}}$  aus der angelegten Spannung  $U$  müssen also die Leitfähigkeiten der beiden Lösungen und die Längen  $l_{\text{HCl}}, l_{\text{KCl}}$  der Elektrolytabschnitte gemessen werden. Die so berechnete Feldstärke kann nur als grober Näherungswert betrachtet werden, da die Voraussetzung paralleler Feldlinien im unmittelbaren Elektrodenbereich und in der Krümmung des U-Rohres nicht erfüllt ist und sich zudem die Konzentrationen (und die Leitfähigkeiten) im Elektrodenbereich im Verlauf der Elektrolyse ändern.

### Anmerkung 3

Wenn sich die Temperaturen bei der Messung der Überföhrungszahlen (im U-Rohr) und der Leitfähigkeiten (im Becherglas) unterscheiden, muß auf eine einheitliche Temperatur umgerechnet werden (am besten auf 25°C, da die Literaturdaten meist hierfür angegeben sind). Aus Gln. (5a) und (9) folgt, dass das Produkt aus molarer Leitfähigkeit und Viskosität in erster Näherung nicht von der Temperatur abhängt (wenn man von einer schwachen T-Abhängigkeit der Ionenradien absieht). Die Beziehung

$$\lambda(T) \cdot \eta(T) = \text{const.}$$

(Waldensche Regel) kann zur Umrechnung der molaren Leitfähigkeit von einer Temperatur auf eine andere benutzt werden. Für die Viskosität der Lösung kann näherungsweise die des Wassers verwendet werden:

$T [^{\circ}\text{C}]$	$\eta [10^{-3} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}]$
18	1.053
19	1.027
20	1.002
21	0.9779
22	0.9548
23	0.9325

$T [^{\circ}\text{C}]$	$\eta [10^{-3} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}]$
24	0.9111
25	0.8904
26	0.8705
27	0.8513
28	0.8327

## Aufgaben:

### Messung der Wanderungsgeschwindigkeit von $\text{MnO}_4^-$

- 1.) Lösung ( $\text{KMnO}_4$ :  $0.934 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  mit 2 g Harnstoff/100 ml) in Vorratsrohr füllen, Hahn öffnen, einige ml in das U-Rohr steigen lassen. (Die Lösung muß täglich frisch aus der  $10^{-2} \text{ m KMnO}_4$ -Stammlösung hergestellt werden, da Harnstoff langsam hydrolysiert, wobei das Hydrolyseprodukt  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  die Leitfähigkeit der Lösung vergrößert.)
- 2.) U-Rohr bis zur Verengung leeren, dann mit der  $10^{-3} \text{ mol/l KNO}_3$ -Lösung spülen, Spüllösung vorsichtig ausgießen.
- 3.) 25 ml  $\text{KNO}_3$  einpipettieren, Elektroden einsetzen. Elektrode im Messschenkel mit Minuspol der Stromversorgung verbinden.
- 4.)  $\text{KMnO}_4$  durch sehr vorsichtiges Öffnen des Hahns **langsam** einlaufen lassen, bis die Grenzfläche etwa 1mm über der oberen Messmarke steht. (Zuvor Stopfen vom Vorratsrohr entfernen!)

- 5.) Abstände Elektrodenmitte-Grenzfläche im  $\text{KNO}_3$ -Bereich (mit Lineal) und Grenzfläche-Grenzfläche im  $\text{KMnO}_4$ -Bereich (mit gebogenem Draht) für die Feldstärkeabschätzung messen.
- 6.) Stromversorgung einschalten, Spannung auf  $U=60\text{ V}$  einregeln (Konstantspannung).
- 7.) Stoppuhr starten, wenn die Grenzfläche die obere Marke durchläuft.
- 8.) Strom und Spannung alle 2 min aufschreiben
- 9.) Uhr stoppen, wenn die Grenzfläche die untere Marke erreicht.
- 10.) Strom abschalten, Elektrode gegen Thermometer ersetzen, Temperatur messen.
- 11.) Leitfähigkeit der beiden restlichen Messlösungen mit dem Konduktometer messen, (enges Becherglas). Messtemperatur aufschreiben.

### Messung der Wanderungsgeschwindigkeit von $\text{H}^+$

KCl-Lösung (0.03 m, mit 2 g/100 ml Harnstoff) in Vorratsrohr füllen. Vorbereitung analog zu  $\text{KMnO}_4$

- 1.) 30 ml 0.05 m HCl (mit Methylorange angefärbt) in das U-Rohr pipettieren, KCl-Lösung sehr vorsichtig unterschichten, bis die Grenzfläche 1 mm unter der unteren Messmarke steht. Polarität beachten: die Elektrode im Messschenkel ist die Katode!
- 2.) Abstände Elektrodenmitte-Grenzfläche im KCl-Bereich (mit Lineal) und Grenzfläche-Grenzfläche im HCl-Bereich (mit gebogenem Draht) für die Feldstärkeabschätzung nach  $Gl. (h)$  messen.
- 3.) Strom einschalten, auf  $I=5\text{ mA}$  einregeln (Konstantstrom).
- 4.) Stoppuhr beim Erreichen der unteren Marke starten.
- 5.) Strom und Spannung alle 2 min aufschreiben.
- 6.) Uhr beim Durchlaufen der oberen Marke stoppen.
- 7.) Nach Versuchsende Temperatur in der Messlösung messen (dazu Elektrode herausnehmen).
- 8.) Leitfähigkeit der restlichen HCl- und KCl-Lösungen mit dem Konduktometer (enges Becherglas) messen, Messtemperatur aufschreiben.

#### ***Hinweis zur Messung:***

*Eine alternative Möglichkeit, die Wanderungsgeschwindigkeit zu messen, besteht darin, die Lage der Grenzschicht mit einem Faserschreiber auf dem Rohr zu markieren. Markierungen sollten beim Einschalten des Stromes sowie nach 5 min, 10 min, 15 min und 20 min gesetzt werden. Die Stromstärke ist auch bei diesem Vorgehen alle 2 min aufzuschreiben.*

#### ***Hinweise zur Auswertung***

- 1.) Am Arbeitsplatz sind angegeben: Abstand  $\Delta x$  der Messmarken und der Rohrquerschnitt  $A_{\text{Rohr}}$
- 2.) Die Berechnung von  $\int_0^{\Delta t} I dt$  kann graphisch oder, besser, mit ORIGIN ausgeführt werden (Plot  $I=f(t)$  erstellen, Menü „Math“  $\rightarrow$  „Integrate“)



**Anzugebende Werte****A) H<sup>+</sup>- Wanderung**

- 1.)  $v_{H^+}$ ,  $u_{H^+}$ ,  $t_+$ ,  $t_-$ ,  $\kappa_{HCl}$ ,  $\lambda_{HCl}$ ,  $\lambda_{H^+}$  &  $\lambda_{Cl^-}$  (ausgehend von Gl.(15))
- 2.) Ionenradius  $r_{H^+}$  aus Gl.(5a)
- 3.) Abschätzung der Feldstärke im HCl-Bereich des U-Rohres (*Anmerkung 3, Gl.(h)*), damit Abschätzung von  $u_+$  &  $\lambda_{H^+}$  mit Gl.(14), Vergleich mit 1.)

**B) MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>- Wanderung**

- 1.)  $v_{MnO_4^-}$ ,  $u_{MnO_4^-}$ ,  $t_{MnO_4^-}$ ,  $\kappa_{KMnO_4}$ ,  $\lambda_{MnO_4^-}$  &  $\lambda_{K^+}$  (ausgehend von Gl.(15))
- 2.) Ionenradius  $r_{MnO_4^-}$
- 3.) Abschätzung von  $u_{MnO_4^-}$  &  $\lambda_{MnO_4^-}$  aus  $v_{MnO_4^-}$  und der mittleren Feldstärke im KMnO<sub>4</sub>-Bereich des U-Rohres, Vergleich mit 1.)