

Praktikum der Physikalischenchemie

Ionenwanderung und Hittorfsche Überföhrungszahl

Samed Hür (huer@uni-bremen.de)
Janosch Ehlers (jaeh@uni-bremen.de)
Gruppe H

Betreuer: Oliver Thüringer
(thueringer@uni-bremen.de)

09.11.2022

Inhaltsverzeichnis

1	Durchführung	3
2	Theoretischer Hintergrund	5
3	Chemikalienliste	6
3.1	Kaliumpermanganat	6
3.2	Kaliumnitrat	6
4	Auswertung	8
4.1	Versuchteil eins	8
4.2	Versuchteil zwei	11
5	Anhang	16

Ziel der Versuche ist die Überföhrungszahlen der Ionen in einem Elektrolyten zu bestimmen, mit Hilfe der Hittorf-Methode und der Methode der wanderenden Grenzflähe.

1 Durchführung

Als erstes wurden die drei Messzylinder gewogen. Anschließend wurden die Messzylinder mit 80 ml KOH gefüllt. Die gefüllten Messzylinder wurden gewogen, um den Volumenfehler des Messzylinders zu umgehen. Danach wurde das Dreikammer-Elektrolysegefäß mit der KOH -Lösung gefüllt. Anschließend wurden die Platin-Elektroden angebracht. Der Strom wurde angeschaltet. Während der Dauer von 90 min wurde versucht die Stromstärke konstant auf 50 mA zu halten. Währenddessen wurde am Anfang jede Minute und ab 15 min alle 5 min die Stromstärke protokolliert. Zur Messung der Stromstärke wurde das Multimeter Voltkraft M4660M verwendet, gemessen wurde auf der Einstellung 200 mA. Außerdem wurden dreimal je 10 ml KOH zur Kontrolle gegentitriert mit 0.1 M HCL . Nach einer Messdauer von 90 Minuten wurde das Dreikammer-Elektrolysegefäß geleert. Anschließend wurde die KOH -Lösung ein letztes mal in den Messzylindern, die zum Befüllen benutzt wurden, gewogen. Danach wurden zweimal 10 ml aus jeder Kammer titriert.

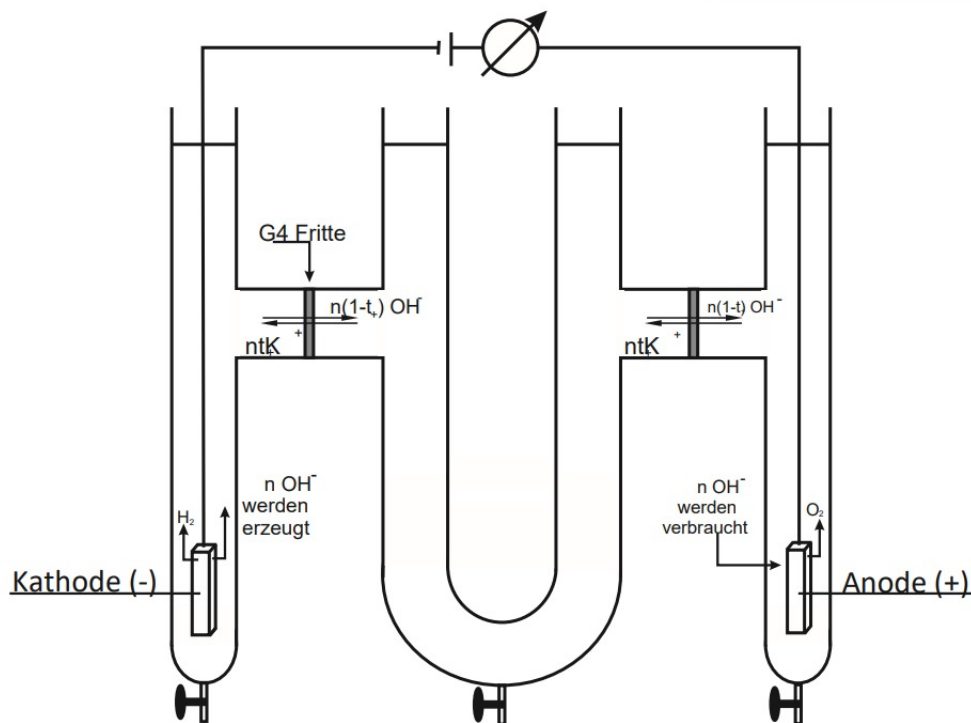


Abbildung 1: Versuchsaufbau Teilversuch eins

Der Versuchsteil 2 wurde nicht praktisch gemacht, Werte für den Versuchsteil 2 wurden uns bereitgestellt. Vor dem Versuch wurde kontrolliert ob alle Geräte ausgeschaltet sind und auf 0 eingestellt sind, um Unfälle zu vermeiden da mit Gleichspannung gearbeitet wurde. Anschließend wurde der Pluspol des Spannungsgebers mit dem mA Eingang des Multimeters verbunden. Der COM Ausgang wurde mit der Anode des Elektrolysegefäßes verbunden. Danach wurde die Kathode mit dem Minuspol des Spannungsgebers verbunden. Das untere Ende des U-Rohres ist über einem Stutzen mit Hahn mit einem Schlauch und einem Trichter verbunden. Die vorbereitete Permanganat-Lösung wurde über einen Tropftrichter blasenfrei in den Schlauch gefüllt.

Anschließend wurde der Hahn geöffnet um das gesamte Hahn-Volumen mit der Lösung zu fluten. Nach mehrmaligen ausspülen des U-Rohrs mit KNO_3 -Lösung wurde das U-Rohr bis zur Hälfte der Schenkel befüllt. Danach werden die Elektroden eingehangen. Anschließend wurde der Hahn geöffnet um die KNO_3 -Lösung mit der KMnO_4 -Lösung zu unterschichten. Für eine scharfe Phasengrenzausbildung werden die ersten cm innerhalb von einigen Minuten eingeführt, dannach schneller. Die Elektrolyse wurde gestartet sobald die Elektroden ganz in der KNO_3 -Lösung eingetaucht sind, und der Hahn geschlossen wurde. Die Elektrolyse dauert 20 min bei 80 v , dabei wurde alle 5 min der Strom Protokoliert und die Position der Phasengrenzen an beiden Schenkel des U-Rohres markiert.

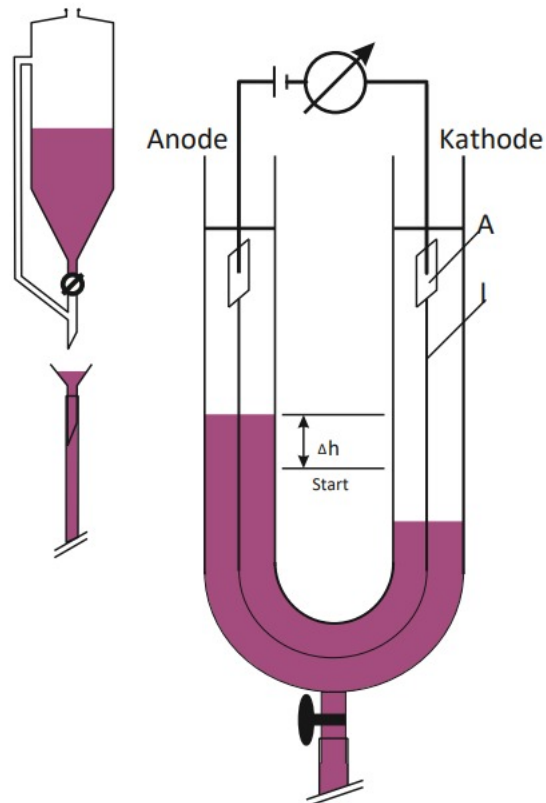


Abbildung 2: Versuchsaufbau von Teilversuch zwei

2 Theoretischer Hintergrund

Die Überföhrungszahl beschreibt den Bruchteil des gesamten Elektrischen Stromes, der von einer bestimmten Sorte Ionen transportiert wird. In einer Lösung mit nur zwei Ionenarten kann man die Überföhrungszahl mit I_+/I berechnen. I ist dabei der Gesamtstrom und I_+ der durch die Kationen transportierte Strom. Der Quotient der gesuchten Konzentrationsänderungen lässt sich über die Gleichung $\frac{1}{t_-} - 1$ überföhren.

$$\frac{\Delta c_{Anodenraum}}{\Delta c_{Kathodenraum}} = \frac{t_+}{t_-} = \frac{1 - t_-}{t_-} = \frac{1}{t_-} - 1$$

Bei der Elektrolyse wird nur das Hydroxion umgewandelt, während das Kaliumion unverändert in der Lösung verweilt. Daraus folgt:

$$|\Delta c_{Anodeenraum}| = |\Delta c_{Kathodenraum}|$$

Laut Definition ist die Ladung Q :

$$Q = I \cdot t$$

Für die Überföhrungszahl gilt t_+ :

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{Q_+}{Q}$$

Das erste Faradaysche Gesetz bildet folgenden Zusammenhang:

$$Q_+ = \Delta n \cdot z \cdot F$$

Weiter folgt:

$$t_+ = \frac{\Delta c_{Kathode} \cdot V_{Kathode} \cdot F \cdot z_{Kation}}{Q} = - \frac{\Delta c_{Anode} \cdot V_{Anode} \cdot F \cdot z_{Kation}}{Q}$$

Für die Berechnung der Überföhrungszahl der Hydroxidionen gilt:

$$t_+ + t_- = 1$$

Alternativ erhalten wir die Überföhrungszahl aus einer Visuellen bestimmung. In dem zweiten Versuchsaufbau wird eine Höhendifferenz ermittelt (Δh). Die Höhendifferenz (Δh) geteilt durch die Zeit (t) ergibt die Wandergeschwindigkeit:

$$V_{MnO4^-} = \frac{\Delta h}{t}$$

Mit dem Bezug auf das Elektrischefeld wird die Ionenbeweglichkeit U erhalten

$$u_{MnO4^-} = \frac{u_{MnO4^-}}{\vec{E}} = \frac{u_{MnO4^-} \cdot l}{u}$$

Die molare Leitfähigkeit ist proportional zu der Ionenbeweglichkeit über:

$$\lambda_{MnO4^-} = zF \cdot u_{MnO4^-}$$

Für die Leitfähigkeit κ der gesamten Lösung gilt:

$$\kappa = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{A}$$

Für die Überföhrungszahl t gilt:

$$t_{MnO4^-} = \frac{\lambda_{MnO4^-} \cdot c_{MnO4^-}}{\kappa}$$

3 Chemikalienliste

3.1 Kaliumpermanganat

- H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H361d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H373 Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
- P210 Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.
- P220 Von Kleidung und anderen brennbaren Materialien fernhalten.
- P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
- P301+P330+P331 Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.
- P303+P361+P353 Bei Berührung mit der Haut [oder dem Haar]: Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen].
- P305+P351+P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
- P310 Sofort Giftinformationszentrum, oder Arzt anrufen.

3.2 Kaliumnitrat

- H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
- P210 Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.

$t [s]$	$I [mA]$	$Q [C]$
0 ± 3	$51,25 \pm 0,256$	0
60 ± 3	$50,03 \pm 0,25$	3,0018
120 ± 3	$50,03 \pm 0,25$	6,0036
180 ± 3	$50 \pm 0,25$	9
240 ± 3	$49,99 \pm 0,25$	11,9976
300 ± 3	$50,01 \pm 0,25$	15,003
360 ± 3	$50 \pm 0,25$	18
420 ± 3	$50 \pm 0,25$	21
480 ± 3	$50 \pm 0,25$	24
540 ± 3	$49,99 \pm 0,25$	26,9946
600 ± 3	$50,01 \pm 0,25$	30,006
660 ± 3	$49,99 \pm 0,25$	32,9934
720 ± 3	$50,01 \pm 0,25$	36,0072
780 ± 3	$49,98 \pm 0,25$	38,9844
840 ± 3	$49,99 \pm 0,25$	41,9916
900 ± 3	$49,98 \pm 0,25$	44,982
1200 ± 3	$50 \pm 0,25$	60
1500 ± 3	$50 \pm 0,25$	75
1800 ± 3	$50 \pm 0,25$	90
2100 ± 3	$49,98 \pm 0,25$	104,958
2400 ± 3	$50,03 \pm 0,25$	120,072
2700 ± 3	$50,02 \pm 0,25$	135,054
3000 ± 3	$49,97 \pm 0,25$	149,91
3300 ± 3	$50 \pm 0,25$	165
3600 ± 3	$49,99 \pm 0,25$	179,964
3900 ± 3	$49,99 \pm 0,25$	194,961
4200 ± 3	$50 \pm 0,25$	210
4500 ± 3	$50 \pm 0,25$	225
4800 ± 3	$49,98 \pm 0,25$	239,904
5100 ± 3	$49,99 \pm 0,25$	254,949
5400 ± 3	$50 \pm 0,25$	270

Tabelle 1: Rohdaten aus dem Versuchsteil eins

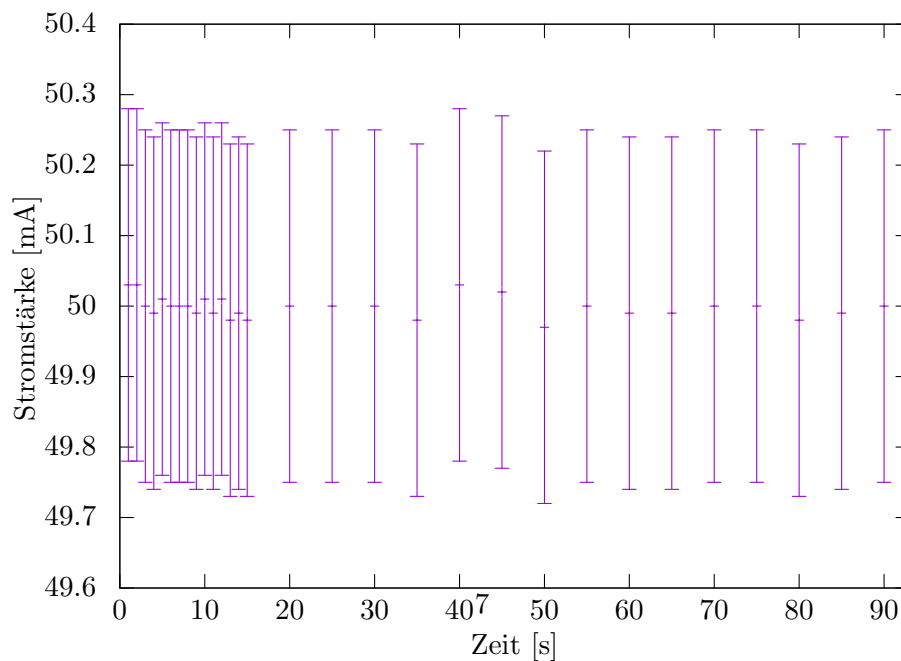


Abbildung 3: Graphische Darstellung der Rohdaten aus Tabelle 1

4 Auswertung

4.1 Versuchteil eins

Mit der Hittorf-Methode konnte die Überföhrungszahl einer 0,1 molaren KOH-Lösung ermittelt werden. Die Überföhrungszahl des Kaliumions beträgt im Kathodenraum 0,198 und im Anodenraum 0,240. Die Überföhrungszahl des Hydroxidions beträgt im Kathodenraum 0,802 und im Anodenraum 0,760. Die Überföhrungszahlen stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit den Literaturwerten[3] über ein, mit 0,27 für die Kaliumionen und 0,73 für die Hydroxidionen bei Raumtemperatur.

Einige Fehler für diesen Versuch wurden geschätzt. Δt wurde auf 3 s und die Dichte von Wasser wurde auf $\Delta \rho = 0,0001 \frac{g}{mol}$ geschätzt, während der Strom Fehler aus der Betriebsanweisung[1] des Messgerätes hervorgeht. $\Delta I = 0,5\% \wedge 3 \text{ digits}$.

	Kat-	Mittel-	An-
Leergewicht	108,44	117,93	108,21
Vollgewicht A	187,23	196,9	187,06
Vollgewicht E	179,34	197,78	191,57
Volumen A	78,93	79,11	78,99
Volumen E	71,03	79,99	83,51
Titration E1	7,85	8,8	9,85
Titration E2	7,75	8,95	9,65
$c(KOH)_1$	0,0785	0,088	0,0985
$c(KOH)_2$	0,0775	0,0895	0,0965
$\bar{\Delta}c(KOH)$	0,015	0,00075	0,0085

Tabelle 2: Relevante Volumina und Gewichte

Anschließend wurde die Überföhrte Ladung Q nach $Q = t \cdot I$ berechnet. Der Fehler der Ladung (ΔQ) entspricht Gleichung 1.

$$Q = t \cdot I \quad (1)$$

Weiter Berechnet sich der Fehler der Ladung nach Gleichung 2.

$$\Delta Q = \sqrt{(\Delta t \cdot I)^2 + (\Delta I \cdot t)^2} \quad (2)$$

$$269.9928 \text{ C} = 269.9928 \text{ A} \cdot s = 5400 \text{ s} \cdot 49.998 \text{ mA} \cdot 0.001 \frac{\text{A}}{\text{mA}} \quad (3)$$

$$\Delta Q = \sqrt{(3 \text{ s} \cdot 50,00 \text{ mA})^2 + (0,00025 \text{ mA} \cdot 5400 \text{ s})^2} = 1,36 \text{ C} \quad (4)$$

Beispielhaft ist in Gleichung 3 die Ladung errechnet. In Gleichung 4 wurde Beispielhaft der Fehler für Q berechnet, wie in Gleichung 2 beschrieben.

Als nächstes wird die Bestimmung der Anfangs Volumina betrachtet. Nach $\Delta m = |m_2 - m_1|$ konnte die Massendifferenz ermittelt werden. Dementsprechend ergibt sich der Massenfehler aus $\Delta m = \sqrt{2 \cdot (\Delta m)^2}$. Daraus folgt:

$$|179.34 \text{ g} - 108.44 \text{ g}| = 78.93 \text{ g}$$

Aus der Masse kann nun über Gleichung 5 das Volumen ermittelt werden. Der Fehler errechnet sich nach Gleichung 6. Beispielhaft ist das in den Gleichungen 7 und 8 gezeigt. Benutzt wurde die Dichte von Wasser: $\rho = 0,9982061 \frac{g}{ml}$ [2]

$$V = \frac{\Delta m}{\rho} \quad (5)$$

$$\Delta V = \sqrt{\left(\frac{1}{\rho} \Delta m\right)^2 + \left(-\frac{m}{\rho^2} \cdot \Delta \rho\right)^2} \quad (6)$$

$$\frac{78.79 \text{ g}}{0.9982061 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 78.93 \text{ ml} \quad (7)$$

$$\Delta V = \sqrt{\left(\frac{1}{0.9982067 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \cdot 0.01 \text{ g}\right)^2 + \left(-\frac{78.87}{0.9982067^2} \cdot 0.0001 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)^2} = 0.0162 \text{ ml} \quad (8)$$

Für die Fehlerrechnung wurde als Masse der Durchschnitt der Massendifferenzen benutzt. Anschließend wurden die Referenz Konzentration errechnet nach den Gleichungen 10 und 9.

$$n(HCl) = V \cdot c \quad (9)$$

$$c(KOH) = \frac{n(HCl)}{V_{tit}} \quad (10)$$

$$\Delta n = c \cdot \Delta V \quad (11)$$

$$\Delta c = \sqrt{\left(\frac{1}{V} \Delta n\right)^2 + \left(\frac{n}{V^2} \Delta V\right)^2} \quad (12)$$

Die Gleichungen 11 und 12 beschreiben den dazugehörigen Fehler. Beispielfhaft ist das in den Gleichungen 16 und 15 berechnet.

$$9.3 \text{ ml} \cdot \frac{0.001 \text{ l}}{\text{ml}} \cdot 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0.00093 \text{ mol} \quad (13)$$

$$\frac{0.00093 \text{ mol}}{0.01 \text{ l}} = 0.093 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (14)$$

$$\Delta n = 0.001 \frac{\text{l}}{\text{ml}} \cdot 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0.03 \text{ ml} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \quad (15)$$

$$\Delta V = \sqrt{\left(\frac{1}{0.01 \text{ l}} \cdot 0.000003 \text{ mol}\right)^2 + \left(\frac{-0.0009 \text{ mol}}{0.01^2 \text{ l}} \cdot 0.03 \text{ ml} \cdot 0.001 \frac{\text{l}}{\text{ml}}\right)^2} = 0.0004 \text{ l} \quad (16)$$

Auch hier wurde für die Berechnung des Fehlers, der Mittelwert der Stoffmenge eingesetzt: $\bar{n} = 0.0009$ Auch die Zweittitration wurde nach den letzten Gleichungen bestimmt. Wird also hier nicht wieder wiederholt.

Das Entstandene Gasvolumen errechnet sich aus der Summe der Differenzen der Stoffmengen die sich aus Erst- und Zweittitration ergeben. Diese Stoffmenge kann nun über das Ideale Gasgesetz in ein Volumen umgerechnet werden. Dafür wurde die Gleichung 17 verwendet. Beispielfhaft ist das in Gleichung 18 berechnet. Die Stoffmengendifferenz beläuft sich auf 0.0000625 mol

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \quad (17)$$

	Anode	Mitte	Kathode
t_+	0,198	0,2508	0,2402
t_-	0,802	0,7492	0,7598

Tabelle 3: Berechnete Überföhrungszahlen

Im Weiteren wurden die folgenden Werte Angenommen: $R = 8,31446 \frac{J}{mol \cdot K}$, $T = 300K$ und $p = 101325 Pa$

$$V = \frac{0,0000625 \cdot 8,31446 \cdot 300}{101325} = 1,539 ml \quad (18)$$

$$\Delta V = \frac{R \cdot T}{P} \cdot \sqrt{3 \cdot (\Delta n)^2} \quad (19)$$

$$\Delta V = \frac{8,31446 \frac{J}{mol \cdot K}}{101325 Pa} \cdot \sqrt{3 \cdot 0,000003^2} = 0,128 ml \quad (20)$$

In Gleichung 19 ist die Fehlerrechnung zu der Gasentwicklung gezeigt. In Gleichung 20 ist Beispielhaft diese Rechnung durchgeföhrt worden. Entstanden ist dabei ein Gas, welches zu zwei Dritteln aus H_2 und zu einem Drittel aus O_2 besteht. Es sind $507,8 \pm 42,6 l O_2$ und $1015,7 \pm 85,1 l H_2$ entstanden. Aus diesen Daten lässt sich nun die Überföhrungszahl berechnen. Dies geschieht nach Gleichung 21.

$$t_+ = \frac{|C_1 - C_2| \cdot V_E \cdot F}{Q} \quad (21)$$

Der Fehler von t_+ wurde wie in den Gleichungen 22, 23 und 24 berechnet.

$$\Delta \Delta c = \sqrt{\Delta \Delta c_1^2 + \Delta \Delta c_2^2} \quad (22)$$

$$\Delta(\Delta c \cdot V_E) = \sqrt{(\Delta \Delta c \cdot V_E)^2 + (\Delta V_E \cdot \Delta c)^2} \quad (23)$$

$$\Delta t = \sqrt{\left(\frac{1}{Q} \cdot \Delta(\Delta c \cdot V_E)^2\right) + \left(-\frac{\Delta c \cdot V_E}{Q^2} \cdot \Delta Q\right)^2} \quad (24)$$

$$(25)$$

Die Überföhrungszahl wurde mithilfe der Gleichung 21 in Gleichung 26 errechnet.

$$\frac{|0,093 - 0,0785| \frac{mol}{l} \cdot 71,027 ml \cdot 0,001 \frac{l}{ml} \cdot 9648,533212 \frac{C}{mol}}{269,9928 C} = 19,798 \quad (26)$$

Genutzt wurde die Differenz, der arithmetischen Mittel der Konzentrationswerten, die in der Titration ermittelt wurden.

t [s]	I [mA]	Δh_{Anode} [cm]	$\Delta h_{Kathode}$ [cm]
0	0,8756	0	0
300	0,8924	0,3	0,4
600	0,9268	0,7	0,8
900	0,9679	1,15	1,15
1200	1,0115	1,6	1,5

Tabelle 4: Messwerte bei 80 V

4.2 Versuchsteil zwei

Im Versuchsteil zwei konnte die Wanderungsgeschwindigkeit und die Überföhrungszahl von Permanganationen durch die Methode der wandernden Grenzflächen ermittelt werden.

Hier wurden die Größen $\Delta h = 0,005 \text{ m}$ und $\Delta A = 0,005 \text{ m}^2$ geschätzt. Die Wanderungsgeschwindigkeit im Kathodenraum beträgt $1,25 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ und im Anodenraum $1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Ermittelt wurde diese über Gleichung 27, der Fehler konnte über Gleichung 28 ermittelt werden

$$v_{MnO_4^-} = \frac{\Delta h}{t} \quad (27)$$

$$\Delta v_{MnO_4^-} = \sqrt{\left(\frac{1}{t} \cdot \Delta \Delta h\right)^2 + \left(-\frac{\Delta h}{t^2} \cdot \Delta t\right)^2} \quad (28)$$

In den Gleichungen 29 und 30 sind Beispielhaft diese Rechnungen für den Kathodenraum durchgeführt.

$$v_{MnO_4^-} = \frac{0,015 \text{ m}}{1200 \text{ s}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (29)$$

$$\Delta v_{MnO_4^-} = \sqrt{\left(\frac{1}{1200 \text{ s}} \cdot 0,005 \text{ m}\right)^2 + \left(-\frac{0,015}{1200^2} \cdot 3 \text{ s}\right)^2} = 4,17 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (30)$$

Als Nächstes wurde die Ionenbeweglichkeit nach Gleichung 31, 32 und 33 berechnet. Beispielhaft ist das in den Gleichungen 35 bis 39.

$$u_{MnO_4^-} = \frac{v_{MnO_4^-} \cdot l}{U} \quad (31)$$

$$\Delta(u_l) = \sqrt{(l \cdot \Delta U)^2 (U \cdot \Delta l)^2} \quad (32)$$

$$\Delta u_{MnO_4^-} = \sqrt{\left(\frac{1}{U} \cdot \Delta(u_l)\right)^2 + \left(-\frac{u_{MnO_4^-} \cdot l}{U^2} \cdot \Delta U\right)^2} \quad (33)$$

$$(34)$$

$$u_{MnO_4^-} = \frac{1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 0,442 \text{ m} \frac{\text{m}}{\text{s}}}{80 \text{ V}} = 6,91 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{V}} \quad (35)$$

$$\Delta(ul) = \sqrt{(0,442 \text{ m} \cdot 0,4 \text{ V})^2 (80 \text{ V} \cdot 0,005 \text{ m})^2} \quad (36)$$

$$\Delta(ul) = 0,437 \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (37)$$

$$\Delta u_{MnO_4^-} = \sqrt{\left(\frac{1}{80 \text{ V}} \cdot 0,437 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)^2 + \left(-\frac{2,7 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0,442 \text{ m}}{80^2 \text{ V}} \cdot 0,4 \text{ V}\right)^2} \quad (38)$$

$$\Delta u_{MnO_4^-} = 0,00546 \frac{\text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{V}} \quad (39)$$

$$(40)$$

Im Anschluss wurde die Molare Leitfähigkeit berechnet. Zusehen ist dies in den Gleichungen 41, 42, 43 und 44.

$$\lambda_{MnO_4^-} = z \cdot F \cdot u_{MnO_4^-} \quad (41)$$

$$\Delta \lambda_{MnO_4^-} = z \cdot F \cdot \Delta U \quad (42)$$

$$1 \cdot 9648,53321 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 6,91 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} = 0,666 \cdot 10^{-3} \frac{\text{S} \cdot \text{m}^2}{\text{mol}} \quad (43)$$

$$1 \cdot 9648,53321 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 6,91 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \quad (44)$$

Danach wurde die Leitfähigkeit über die Gleichungen 45, 48, 50 und 55 bestimmt.

$$\kappa = \frac{I \cdot l}{U \cdot A} \quad (45)$$

$$\Delta(I/U) = \sqrt{\left(\frac{1}{U} \cdot \Delta I\right)^2 + \left(-\frac{I}{U^2} \cdot \Delta U\right)^2} \quad (46)$$

$$\Delta(l/A) = \sqrt{\left(\frac{1}{A} \cdot \Delta l\right)^2 + \left(-\frac{l}{A^2} \cdot \Delta A\right)^2} \quad (47)$$

$$\Delta \kappa = \sqrt{\left(\frac{I}{U} \Delta(I/A)\right)^2 + \left(\frac{l}{A} \cdot \Delta(I/U)\right)^2} \quad (48)$$

$$(49)$$

$$\kappa = \frac{0,9348 \cdot 0,442 \text{ m}}{80 \text{ V} \cdot 0,000128 \text{ m}^2} = 40,35 \frac{\text{S}}{\text{m}} \quad (50)$$

$$\Delta(I/U) = \sqrt{\left(\frac{1}{80 \text{ V}} \cdot \Delta 0,9348 \text{ mA}\right)^2 + \left(-\frac{0,9348 \text{ mA}}{(80 \text{ V})^2} \cdot 0,4 \text{ V}\right)^2} \quad (51)$$

$$\Delta(I/U) = 8,940 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \quad (52)$$

$$\Delta(l/A) = \sqrt{\left(\frac{1}{0,000128 \text{ m}^2} \cdot \Delta 0,005 \text{ m}\right)^2 + \left(-\frac{0,442}{(0,000128 \text{ m}^2)^2} \cdot 0,005 \text{ m}^2\right)^2} \text{ m}^{-1} \quad (53)$$

$$\Delta(l/A) = 134887,7 \text{ m}^{-1} \quad (54)$$

$$\Delta\kappa = \sqrt{\left(\frac{0,9348 \text{ mA}}{80 \text{ V}} \cdot 134887,7 \text{ m}^{-1}\right)^2 + \left(\frac{0,442 \text{ m}}{0,0001287 \text{ m}^2} \cdot 8,940 \cdot 10^{-5}\right)^2} \quad (55)$$

$$\Delta\kappa = 1705,49 \frac{S}{m} \quad (56)$$

$$(57)$$

Die oben errechneten Werte geben uns über die Gleichungen 58, 60, 62 und 65 die Überföhrungszahl (t).

$$t_{MnO_4^-} = \frac{\lambda_{MnO_4^-} \cdot c_{MnO_4^-}}{\kappa} \quad (58)$$

$$\Delta(\lambda \cdot c) = \sqrt{(\lambda \Delta C)^2 + (c \Delta \lambda)^2} \quad (59)$$

$$\Delta t = \sqrt{\left(\frac{1}{\kappa} \cdot \Delta(\lambda \cdot c)\right)^2 + \left(-\frac{\lambda \cdot c}{\kappa^2} \cdot \Delta\kappa\right)^2} \quad (60)$$

$$(61)$$

$$t_{MnO_4^-} = \frac{0,666 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{40,35 \frac{S}{m}} = 5,28 \cdot 10^{-8} \quad (62)$$

$$\Delta(\lambda \cdot c) = \sqrt{(0,666 \cdot 10^{-3} \frac{S \cdot \text{m}^2}{\text{mol}} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3})^2 + (3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 1597736 \frac{S \cdot \text{m}^2}{\text{mol}})^2} \quad (63)$$

$$\Delta(\lambda \cdot c) = 0,00422548 \frac{S}{m} \quad (64)$$

$$\Delta t = \sqrt{\left(\frac{1}{40,35 \frac{S}{m}} \cdot 0,00421\right)^2 + \left(-\frac{0,6 \cdot 10^{-3} \frac{S \cdot \text{m}^2}{\text{mol}} \cdot 3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{(40,351 \frac{S}{m})^2} \cdot 1705,49 \frac{S}{m}\right)^2} \quad (65)$$

$$\Delta t = 0,00223594 \quad (66)$$

$$(67)$$

Als Nächstes wird die Driftgeschwindigkeit berechnet. Die Gleichungen 68 und 80 beschreiben den Mathematischen Zusammenhang, Während die Gleichungen 73 und 79, eine Beispielrechnung zeigen.

$$v_+ = \frac{I \cdot t_+}{A \cdot c \cdot F} \quad (68)$$

	Anode	Kathode
v	0,0013	0,00125
l	0,442	
u	$7,36 \cdot 10^{-8}$	$6,91 \cdot 10^{-8}$
λ	0,00071	$0,666 \cdot 10^{-3}$
A	0,000128	
κ	40,35	40,35
t	$5,28 \cdot 10^{-8}$	$4,95 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 5: Berechnung der Überföhrungszahl t_- bei $U = 80 \text{ V}$

$$\Delta(It_+) = \sqrt{(I\Delta t_x)^2 + (t_+\Delta I)^2} \quad (69)$$

$$\Delta(ACF) = \sqrt{(\Delta A \cdot c)^2 + (A\Delta c)^2} \cdot F \quad (70)$$

$$\Delta v_+ = \sqrt{\left(\frac{1}{AcF} \cdot \Delta(It_+)\right)^2 + \left(-\frac{I \cdot t_+}{(AcF)^2} \cdot \Delta(ACF)^2\right)^2} \quad (71)$$

$$(72)$$

$$v_x = \frac{1,0115 \text{ mA} \cdot 10^{-3} \frac{A}{mA} \cdot 5,28 \cdot 10^{-8}}{0,000128 \text{ m}^2 \cdot 3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 9648,53321 \frac{C}{\text{mol}}} = 1,35 \cdot 10^{-8} \quad (73)$$

$$\Delta(It_+) = \sqrt{(1,0115 \text{ mA} \cdot 10^{-3} \frac{A}{mA} \cdot 0,00224)^2 + (4,954 \cdot 10^{-8} \cdot 0,005 \text{ mA} \cdot 10^{-3} \frac{A}{mA})^2} \quad (74)$$

$$\Delta(It_+) = 0,00226 \text{ A} \quad (75)$$

$$\Delta(ACF) = \sqrt{(0,005 \text{ m}^2 \cdot 3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3})^2 + (0,000128 \text{ m}^2 \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3})^2 \cdot 9648,53321 \frac{C}{\text{mol}}} \quad (76)$$

$$\Delta(ACF) = 144,7280 \frac{C}{\text{mol}} \quad (77)$$

$$3,72 \cdot 10^{-7} = \left(\frac{1}{0,000128 \text{ m}^2 \cdot 3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 9648,53321 \frac{C}{\text{mol}}} \cdot 0,00226 \text{ A}\right)^2 \quad (78)$$

$$58,46 = \left(-\frac{1,0115 \text{ mA} \cdot 10^{-3} \frac{A}{mA} \cdot 4,954}{(0,000128 \text{ m}^2 \cdot 3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 9648,53321 \frac{C}{\text{mol}})^2} \cdot 144,728^2 \frac{C}{\text{mol}}\right)^2 \quad (79)$$

$$\Delta v_+ = \sqrt{3,72 \cdot 10^{-7} + 58,46} = 0,00061 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (80)$$

$$(81)$$

Die Überföhrungszahl im Kathodenraum betrögt $5,28 \cdot 10^{-8}$ und im Anodenraum $4,95 \cdot 10^{-8}$. Die Driftgeschwindigkeit betrögt $1,44 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ im Anoden Raum und $1,35 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ im Kathodenraum. Weitere Werte können von der Tabelle 5 entnommen werden.

Literatur

- [1] URL: <https://www.manualslib.com/download/1097971/Metex-M-4660a.html>.
- [2] URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0026-1394/38/4/3>.
- [3] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Tabelle 1.6-5. Wiley-VCH-Verlag, 2007, S. 211.

5 Anhang

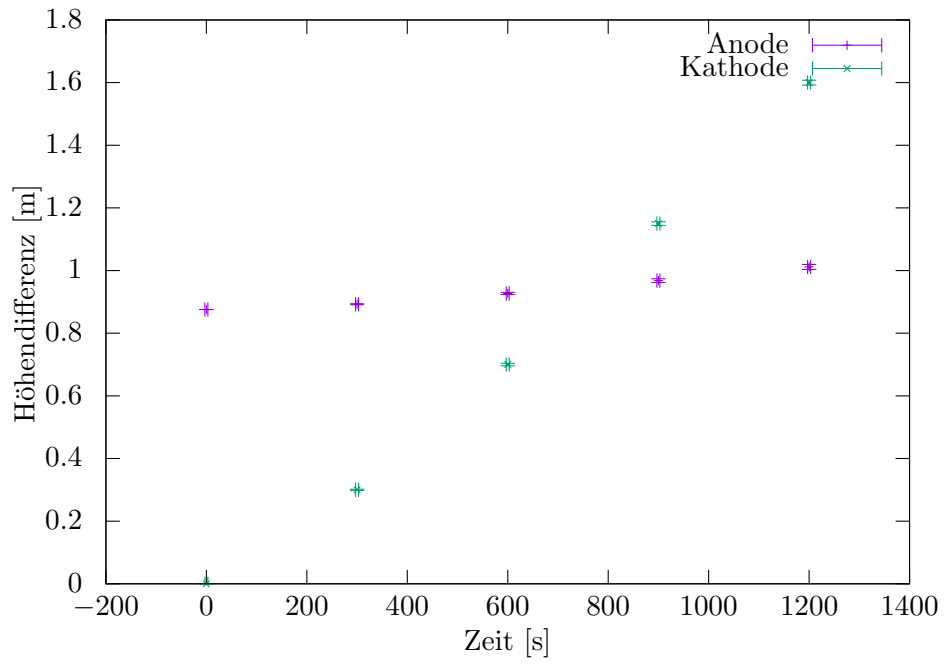


Abbildung 4: Strecke Δh gegen die Zeit [s], bei $U = 80 \text{ V}$ im Anoden- und Kathodenraum

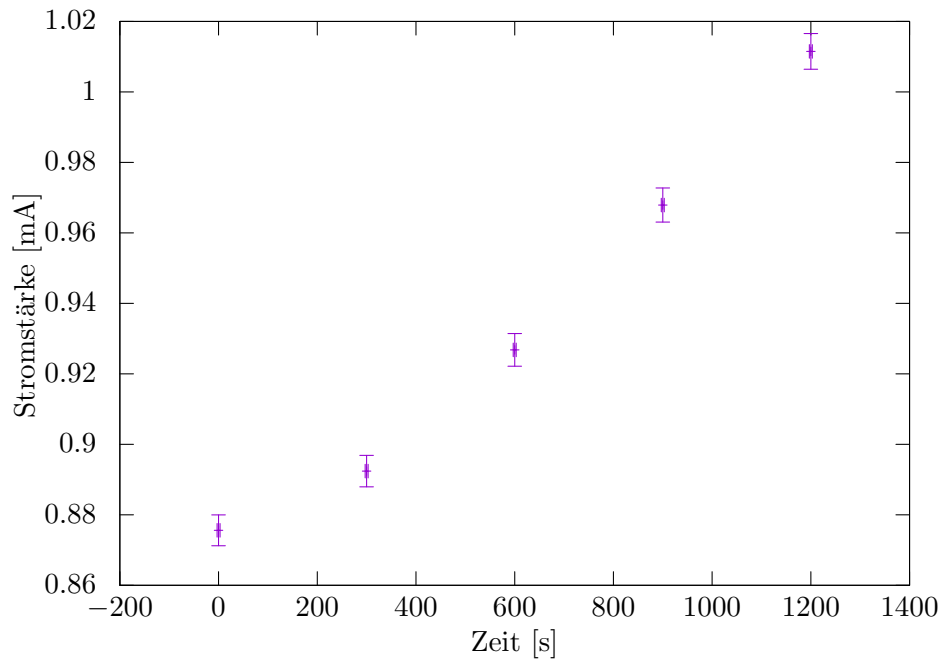


Abbildung 5: Zeitverhalten des Stroms bei 80 V