

Praktikum Physikalische Chemie I (C-2)

Versuch Nr. 6

Konduktometrische Titrationsen von Säuren und Basen sowie Fällungstitrationsen

Praktikumsaufgaben

- 1. Titrieren Sie konduktometrisch Schwefelsäure mit Natronlauge und ermitteln Sie den Äquivalenzpunkt (graphisch oder rechnerisch). Ermitteln Sie für ihr Resultat die Fehlergrenzen.**
- 2. Titrieren Sie konduktometrisch Essigsäure mit Natronlauge und ermitteln Sie den Äquivalenzpunkt (graphisch oder rechnerisch). Ermitteln Sie für ihr Resultat die Fehlergrenzen.**
- 3. Titrieren Sie konduktometrisch BaCl₂-Lösung mit Na₂SO₄-Lösung und ermitteln Sie den Äquivalenzpunkt (graphisch oder rechnerisch). Ermitteln Sie für ihr Resultat die Fehlergrenzen.**

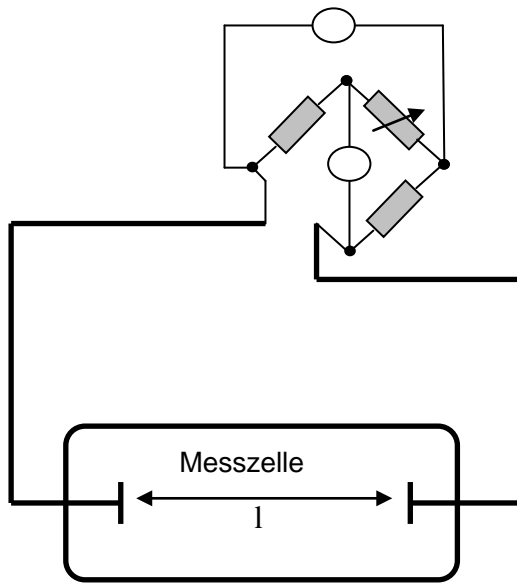
Grundlagen

Bei der Konduktometrie beobachtet man die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung, während der Titration. Diese ändert sich am Äquivalenzpunkt sprunghaft.

Die Leitfähigkeit einer verdünnten Elektrolytlösung ist abhängig von

- der Anzahl der Ionen in der Lösung (Konzentration bzw. Dissoziationsgrad)
- der Ladung der Ionen
- der Temperatur der Lösung
- der Beweglichkeit der Ionen.

Aufbau einer Leitfähigkeitsmesszelle



Der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung liegt eine Widerstandsmessung zugrunde. Die Leitfähigkeit G ist der Kehrwert des gemessenen Widerstands R . Besitzen die beiden Elektroden, zwischen denen die Leitfähigkeit gemessen wird, die Fläche A und den Abstand l , ergibt sich für die

$$\text{Leitfähigkeit } G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$$

κ - spezifische Leitfähigkeit

$$\text{Einheiten: } [G] = 1\Omega^{-1} = 1\text{S} \\ [\kappa] = 1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

Wird zwischen zwei Elektroden mit dem Abstand l eine Spannung U angelegt, erfährt ein Ion mit der Ladung $z \cdot e$ in diesem Feld E die Coulomb-Kraft

$$F_C = z \cdot e \cdot E = z \cdot e \cdot \frac{U}{l}$$

Bei der Wanderung verspürt das Ion aufgrund der Viskosität η der Lösung eine Reibungskraft, die proportional zu seiner Geschwindigkeit v zunimmt. Diese Reibungskraft ist der Coulomb-Kraft entgegengesetzt und kann nach dem Stokeschen Gesetz als

$F_{St} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$ ausgedrückt werden. Dabei ist r der so genannte hydrodynamische Radius des Ions, der unter anderem von der Größe der Hydrathülle und der Form des Ions abhängt.

Im Gleichgewicht ($F_C = F_{St}$) wird sich also für die Driftgeschwindigkeit v ergeben

$$v = \frac{z \cdot e \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} = u \cdot E \quad \text{mit } u = \frac{z \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$$

mit der **Ionenbeweglichkeit u** , gemessen in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$.

Die Ionenbeweglichkeit hängt von der Viskosität der Lösung, der Temperatur und der Gesamtionenkonzentration ab.

Die spezifische Leitfähigkeit κ einer Lösung setzt sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Ionen zusammen. Dabei müssen sowohl die Ladung von Kation und Anion z_i als auch die stö-

chiometrischen Koeffizienten v_i berücksichtigt werden. Man erhält damit

$$\kappa = F \cdot \sum_i v_i \cdot z_i \cdot c_i \cdot u_i$$
 mit der Faraday-Konstanten $F = 96485 \text{ C/mol}$ als Proportionalitätskonstante.

litätskonstante.

In wässriger Lösung zeigen hier H^+ - und OH^- - Ionen ungewöhnlich große Beweglichkeiten, die nur durch die Wechselwirkungen dieser Ionen mit den Clustern des flüssigen Wassers erklärt werden können. Der detaillierte Mechanismus des schnellen H^+ -Ionen-Transports im Lösungsmittel Wasser (Tunneleffekt) ist allerdings bis heute nicht vollständig aufgeklärt, wenngleich die Grundzüge seit etwa 200 Jahren bekannt sind.

Änderungen der beobachteten Leitfähigkeit ergeben sich demnach, wenn sich die Konzentrationen global ändern (Verdünnung) oder die Konzentrationen einzelner Ionenarten sich ändern (Titration, Dissoziation usw.). Ob insgesamt die Ionenstärke der Lösung variiert oder aber Beweglichkeitsunterschiede deutlich werden, muss im Einzelfall an Hand der Stöchiometrie entschieden werden.

Beispiel: Schwefelsäure wird mit Natronlauge titriert. Zu Beginn der Titration liegen H^+ - und Sulfat-Ionen vor. Durch die Titration mit Natronlauge werden Na^+ - Ionen neu in die Lösung eingebracht; gleichzeitig verschwindet aber eine äquivalente Anzahl von H^+ - Ionen durch Abreaktion mit OH^- - Ionen zu H_2O . Abgesehen von einem (kleineren) allgemeinen Verdünnungseffekt ändert sich die Anzahl der Ionen in der Lösung nicht; allerdings werden die leicht beweglichen H^+ -Ionen nach und nach durch die schwerer beweglichen Na^+ -Ionen ersetzt. Es wird daher im Verlauf der Titration eine Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit beobachtet. Am Äquivalenzpunkt ist das Minimum erreicht; weitere Zugabe von Natronlauge erhöht nun wieder die Gesamtzahl der Ionen in der Lösung und lässt daher die Leitfähigkeit wieder ansteigen.

Anders liegt der Fall bei der Titration einer schwachen Säure (Essigsäure) mit Natronlauge. Zu Beginn liegt geringe Leitfähigkeit vor, da Essigsäure nur schwach dissoziiert ist. Zugabe von Natronlauge bewirkt, dass molekulare Essigsäure zu Wasser, Na^+ -Ionen und Acetat $^-$ -Ionen umgesetzt wird. Daher steigt die Leitfähigkeit an. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes werden die OH^- - Ionen der zugegebenen Natronlauge nicht mehr zu Acetat umgesetzt, sondern tragen direkt zur Leitfähigkeit bei. Da diese eine höhere Beweglichkeit als die Acetat-Ionen aufweisen, steigt die Leitfähigkeit jenseits des Äquivalenzpunktes stärker an als davor.

In Fällungstitrationsen liegen die Verhältnisse ähnlich; hier entsteht als Reaktionsprodukt kein Wasser, sondern ein schwerlöslicher Festkörper. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes ändert sich die Leitfähigkeit stärker, da die zugegebenen Ionen nicht mehr abreagieren.

Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgt durch die Bestimmung des Wechselstromwiderstandes der Lösung in einer Messzelle mit festgelegter Geometrie. Da in der Leitfähigkeitstimation nur Änderungen der spezifischen Leitfähigkeit interessieren, kann auf die Eichung der Messzelle mit standardisierter KCl-Lösung verzichtet werden. Allerdings ist auf hinreichende Temperaturkonstanz zu achten, da die Leitfähigkeiten stark temperaturabhängig sind. Die eingesetzte Messanordnung arbeitet mit Wechselstrom niedriger Frequenz (etwa 1 kHz), um Veränderungen der Lösung und der Elektroden durch Polarisationserscheinungen (z.B. Belegung der Elektrodenoberflächen durch Elektrolyseprodukte) zu unterbinden.

Die apparative Anordnung/Versuchsdurchführung

Die Titrationsen werden analog Versuch Nr. 5 durchgeführt: nur mit dem Unterschied, dass hier Anstelle der pH- und Metallelektroden die Leitfähigkeitsmesszelle eingetaucht wird.

Anmerkung: Jede Gruppe untersucht die Effekte bei der Säure-Base-Titration zuerst mit der Startkonzentration $c = 0,1 \text{ N}$ (z. B. $0,1 \text{ mol/L}$ Natronlauge sowie $0,05 \text{ mol/L}$ Schwefelsäure) und bei der Fällungstimation $c = 0,25 \text{ N}$ ($0,25 \text{ mol/L}$ Natriumsulfat sowie $0,25 \text{ mol/L}$ Bariumchlorid). Anschließend wird eine Konzentration einer Verdünnungsreihe der Ausgangslösung (s. u.) über alle Arbeits-Gruppen untersucht, um damit eine Aussage über die Anwendungsmöglichkeit der Methode zu ermöglichen. Die Lösungen des jeweiligen Titrators müssen dafür ebenfalls entsprechend verdünnt werden. Ermitteln Sie hierzu ebenfalls die Fehlergrenzen.

Die Leitfähigkeitsmesszelle wird nach jeder Messung gründlich gespült und nach Beendigung der Arbeiten entweder in entsalztem Wasser oder aber auch trocken aufbewahrt. Die messaktiven Teile niemals direkt mit den Fingern berühren.

Verdünnungsreihe:

Betreffende Gruppe am 1. Praktikumstag: **1: 2**

Betreffende Gruppe am 2. Praktikumstag: **1: 4**

Betreffende Gruppe am 3. Praktikumstag: **1: 5**

Betreffende Gruppe am 4. Praktikumstag: **1: 10**

Betreffende Gruppe am 5. Praktikumstag: **1: 20**

Betreffende Gruppe am 6. Praktikumstag: **1: 50**

Fragen zur Vorbereitung auf den Versuch

1. Skizzieren Sie den erwarteten Verlauf der Titrationskurven.
2. Zeigen Sie anhand der Formel $\kappa = F \cdot \sum_i \nu_i \cdot z_i \cdot c_i \cdot u_i$, dass die spezifische Leitfähigkeit κ die Einheit S/cm besitzt.
3. Skizzieren Sie den Kurvenverlauf einer konduktometrischen Titration von KCl mit AgNO₃.
4. Die molare Leitfähigkeit Λ_m ist definiert als $\Lambda_m = \kappa/c$. Was besagt das Quadratwurzelgesetz nach Kohlrausch über die Leitfähigkeit starker Elektrolyte?