

Alexander Schödel

LMU - Department Chemie

Protokoll

Versuch Nr. 46: Konduktometrie

Salzsäure-Essigsäure-Bestimmung

II

1. GRUNDLAGEN DER KONDUKTOMETRIE

1.1 Allgemeines

Unter dem Begriff Konduktometrie versteht man die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen. Für den Zusammenhang der Leitfähigkeit eines elektrischen Leiters mit seinem Widerstand R gilt die Beziehung:

$$\lambda = \frac{1}{R}$$

(R hängt von der Natur des Leiters und seinen Dimensionen ab.)
Der Widerstand ist der Länge l direkt und dem Querschnitt des Leiters umgekehrt proportional:

$$R = \rho * \frac{l}{q}$$

Der Proportionalitätsfaktor ρ heißt spezifischer Widerstand. Bezogen wird er auf eine Länge von 1 cm und einen Querschnitt von 1 cm². Der reziproke Wert von ρ heißt spezifische Leitfähigkeit κ oder Konduktivität.

Da Elektrolytlösungen bis zu einer bestimmten Spannung dem Ohmschen Gesetz gehorchen, lassen sich folgende Beziehungen auf solche Lösungen übertragen:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad \text{oder} \quad \kappa = \frac{1}{R * q} \quad \Omega^{-1} * \text{cm}^{-1} \quad (1\Omega^{-1} = 1\text{S}; \text{S} = \text{Siemens})$$

$$\text{oder} \quad \kappa = \frac{C}{R} \quad \text{mit} \quad C = \frac{1}{q} \quad (C = \text{Widerstandskapazität})$$

In Elektrolytlösungen bezeichnet l den Elektrodenabstand und q den Querschnitt der Flüssigkeitssäule zwischen den Elektroden, durch welche die Leitung erfolgt (wirksame Elektrodenoberfläche).

III

Bezieht man die spezifische Leitfähigkeit κ auf die Äquivalentmenge $n_{eq} = 1 \text{ mol}$, so erhält man die Äquivalentleitfähigkeit Λ_V :

$$\Lambda_V = \frac{\kappa * 1000}{N} \Omega^{-1} * \text{cm}^2 * \text{mol}^{-1}$$

(N ist die Anzahl der Äquivalente in 1000 mL Lösung [Normalität]).

Grenzleitfähigkeit Λ_0 oder Λ_∞ nennt man die Leitfähigkeit einer Lösung bei unendlicher Verdünnung (Verdünnung ist der reziproke Wert der Konzentration c). Den Grenzwert der Leitfähigkeit erreicht man durch Extrapolation

$$\lim_{c \rightarrow 0} \Lambda = \Lambda_\infty \quad \Lambda_\infty = \Lambda_K + \Lambda_A \quad (\text{A, K} = \text{Anionen, Kationen})$$

1.2 PRINZIP DER KONDUKTOMETRISCHEN TITRATION

- NIEDERFREQUENZ-LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN

Bei der konduktometrischen Titration misst man die Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer Lösung vom Volumen der hinzugefügten Maßlösung.

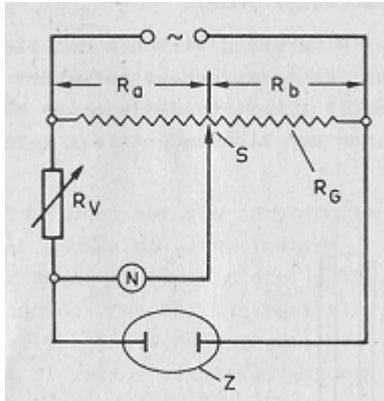
Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes ist nur dann möglich, wenn sich bei der Titration die Leitfähigkeit der Lösung am Äquivalenzpunkt sprunghaft ändert. Beschränkt wird ihre Anwendung auch dadurch, dass sich die Leitfähigkeit der Lösung additiv aus den Einzelleitfähigkeiten aller Ionen in der Lösung zusammensetzt.

1.2.1 Messanordnung

Die prinzipielle Messanordnung ist hier skizziert. Sie enthält eine Wechselstromquelle (z.B. Röhrengenerator), die Messzelle und eine Wheatstone'sche Brücke. Es ist essentiell, eine

IV

Wechselstromquelle zu benutzen, da sich andernfalls, bei Gleichstrom, das entstandene Salz mittels elektrolytischer Dissoziation in Cl_2 und Na zersetzt.



R_V = Vergleichswiderstand (Stöpsel - oder Dekadenrheostat)

N = Nullinstrument

Z = Messzelle mit Widerstand R_L

R_a, R_b = Teilwiderstände des Gesamtwiderstandes R_G

S = Schleifkontakt

1.2.2 Prinzip der Widerstandsmessung

Da die Leitfähigkeit eines Stoffes gleich seinem reziproken Widerstand ist, bestimmt man die Leitfähigkeit mit einer Widerstandsmessung. Gesucht ist demzufolge der Widerstand der Lösung in der Messzelle R_L .

Seine Bestimmung erfolgt mit der Brückenschaltung nach Wheatstone durch einen Vergleich mit den bekannten Widerständen R_V (regelbarer Vergleichswiderstand) und den Widerständen R_a und R_b :

$$R_L = R_V * \frac{R_a}{R_b}$$

Die Widerstände R_a und R_b sind Teilwiderstände des Gesamtwiderstandes R_G . R_G kann u.a. ein homogener, kalibrierter Widerstandsdraht von bekanntem Querschnitt und ca. 1 m Länge sein; er kann auch ein Potentiometer mit linearem Widerstandsverlauf sein. Der Schleifkontakt S wird solange verschoben, bis das Nullinstrument (magisches Auge oder Differenzverstärker mit Oszilloskop) eine Stromlosigkeit im Leiterkreis anzeigt. Die Größe R_V wird so gewählt, dass R_a und R_b etwa gleich groß sind.

1.2.3 Durchführung von konduktometrischen Messungen

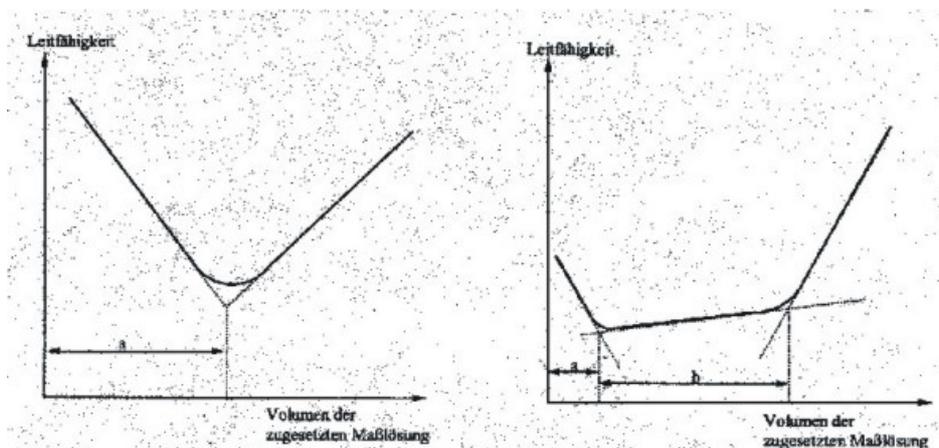
Um Oberflächenveränderungen an den Elektroden und damit verbundene Konzentrationsänderungen in der Lösung auszuschließen, benutzt man in der Regel für Leitfähigkeitsmessungen eine Wechselspannung. Ihre Frequenz beträgt in konzentrierten Lösungen meist 50 Hz, in verdünnten Lösungen 1000 Hz = 1 kHz.

Da bei konduktometrisch indizierten Titrationskurven nur die sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt interessiert, muss die Widerstandskapazität nicht bekannt sein. Nach jeder Zugabe von Maßlösung wird die Analysenlösung gerührt. Außerdem müssen genaue Messungen bei konstanter Temperatur durchgeführt werden, weil sich die Äquivalentleitfähigkeit pro °C um 1 bis 2 % erhöht. Die „ideale Kurve“

erhält man, wenn man die Volumenzunahme $\Delta V = \frac{V_{\text{Ende}}}{V_{\text{Anfang}}}$ bei der

Titration berücksichtigt, was bei diesem Versuch jedoch vernachlässigt werden durfte. Besonders wichtig ist es bei der konduktometrischen Titration auch, dass über den Äquivalenzpunkt hinaus titriert wird, damit später die Kalibrierungsgeraden eingezeichnet werden können.

1.2.4 Titrationenkurven und deren Aussagen



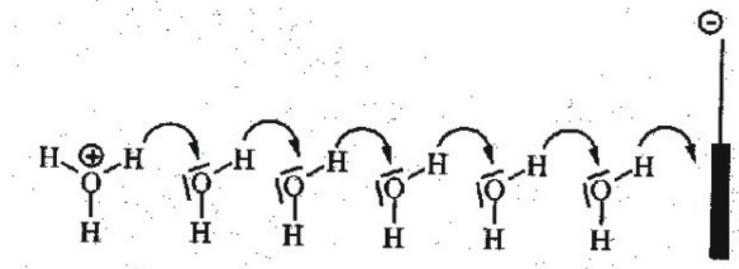
VI

Titrationsskurve von

- a) HCl mit NaOH
- b) HCl/CH₃COOH mit NaOH (protokollierter Versuch)

Die in b) zu sehende Leitfähigkeitskurve zeigt am Anfang eine negative Steigung, da die Salzsäure neutralisiert wird, wobei die H₃O⁺-Ionen mit den OH⁻-Ionen zu praktisch undissoziiertem Wasser (pK_w = 14) zusammentreten, während die Na⁺-Ionen die H₃O⁺-Ionen ersetzen. Die Steilheit der Geraden hängt also davon ab, ob während der Titration Ionen mit großer Grenzleitfähigkeit durch Ionen mit kleinerer Grenzleitfähigkeit ersetzt werden und umgekehrt. Sie ist umso größer, je größer die Differenz der Ionenleitfähigkeiten ist.

H₃O⁺-Ionen und OH⁻-Ionen besitzen eine ungewöhnlich hohe Grenzflächenleitfähigkeit („Extraleitfähigkeit“). Sie hängt mit einem besonderen Transportmechanismus = Tunneleffekt zusammen, welcher in dieser Grafik beschrieben ist. Man bezeichnet dies auch als sog. Grotthus-Mechanismus.



Die Ionenäquivalentleitfähigkeit (bei 18 °C) von H₃O⁺ und OH⁻ mit 315 bzw. 174 cm³ / (Ω · mol) ist deutlich größer als die der anderen Kationen bzw. Anionen (z.B. K⁺ 64,6; Na⁺ 43,5, Cl⁻ 35,5 cm³ / (Ω · mol)). Daraus lässt sich auch erklären, warum die Kurve bei Neutralisation von H₃O⁺ stärker abfällt, als sie bei Überschuss von OH⁻ ansteigt. H₃O⁺ und OH⁻ nehmen in H₂O diese

VII

besondere Stellung ein, da sie durch Autoprotolyse entstehen. Deshalb kann der Mechanismus analog für NH_4^+ und NH_2^- verwendet werden, welche aus NH_3 hervorgehen.

Bei der anschließenden Titration der nur schwach protonierten Essigsäure steigt die Ionenkonzentration und damit die Leitfähigkeit nur leicht an, da ein Austausch von HAc durch Na^+ stattfindet.

Nach Überschreiten des zweiten Äquivalenzpunktes sorgt die überschüssige NaOH für die nun wieder stärkere Zunahme der Leitfähigkeit. An diesem Übergang ist der zweite Äquivalenzpunkt zu erkennen.

2. PRAKTISCHE VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

2.1 VERSUCHSBESCHREIBUNG

25 mL der Analysenlösung werden auf ca. 100–150 mL aufgefüllt. Diese Lösung wird unter ständigem Rühren mit 0,1 M NaOH titriert. Dann wird graphisch die Leitfähigkeit gegen den Verbrauch an Maßlösung aufgetragen. Zweckmäßig erfolgt die erste Titration mit konstanter Zugabe an Maßlösung, um einen ungefähren Äquivalenzpunkt zu erhalten. Bei der zweiten und dritten Bestimmung kann die Zugabe im Bereich des Äquivalenzpunktes in kleineren Portionen erfolgen, um dort eine möglichst genaue Kurve zu erhalten.

VIII

2.2 MESSERGESBNISSE

Um einen groben Überblick der entsprechenden Äquivalenzpunkte zu erhalten, ist es von Vorteil, wenn man zuerst eine weniger genaue Messung durchführt ($\Delta V = 1\text{mL}$). Dies geschieht mit einer Entnahme von 25 mL der Probe, die auf ca. 150 mL aufgefüllt und sukzessive mit 0,1M NaOH titriert wird. Bei dieser Messung erhält man folgende Werte:

V(NaOH)	0	1	2	3	4	5	6
Leitfähigkeit	1172	999	821	651	500	382	378

V(NaOH)	7	8	9	10	11	12	14
κ	408	449	485	603	717	834	1059

V(NaOH)	16	18	20
κ	1278	1493	1702

Nachdem diese Messung nun durchgeführt wurde, fällt auf das zwischen 6 und 10 mL Zugabe der Wert $\Delta\kappa$ kleiner ist als außerhalb dieses Bereiches. Es wird daher eine zweite Messung durchgeführt, die darauf abzielt, die ΔV in diesem Bereich von 1 mL auf 0,2 mL, z.T. 0,1 mL zu senken um am Äquivalenzpunkt genauere Werte zu erhalten. Es ergeben sich bei gleichem Versuchsaufbau wie bei der ersten Messung sodann folgende Werte:

V(NaOH)	0	1	2	3	4	5	5,2
κ	1247	1059	872	698	528	407	392

V(NaOH)	5,4	5,5	5,6	5,8	6,0	6,2	6,4
κ	391	390	389	393	397	401	408

V(NaOH)	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8
κ	417	423	430	439	445	454	462

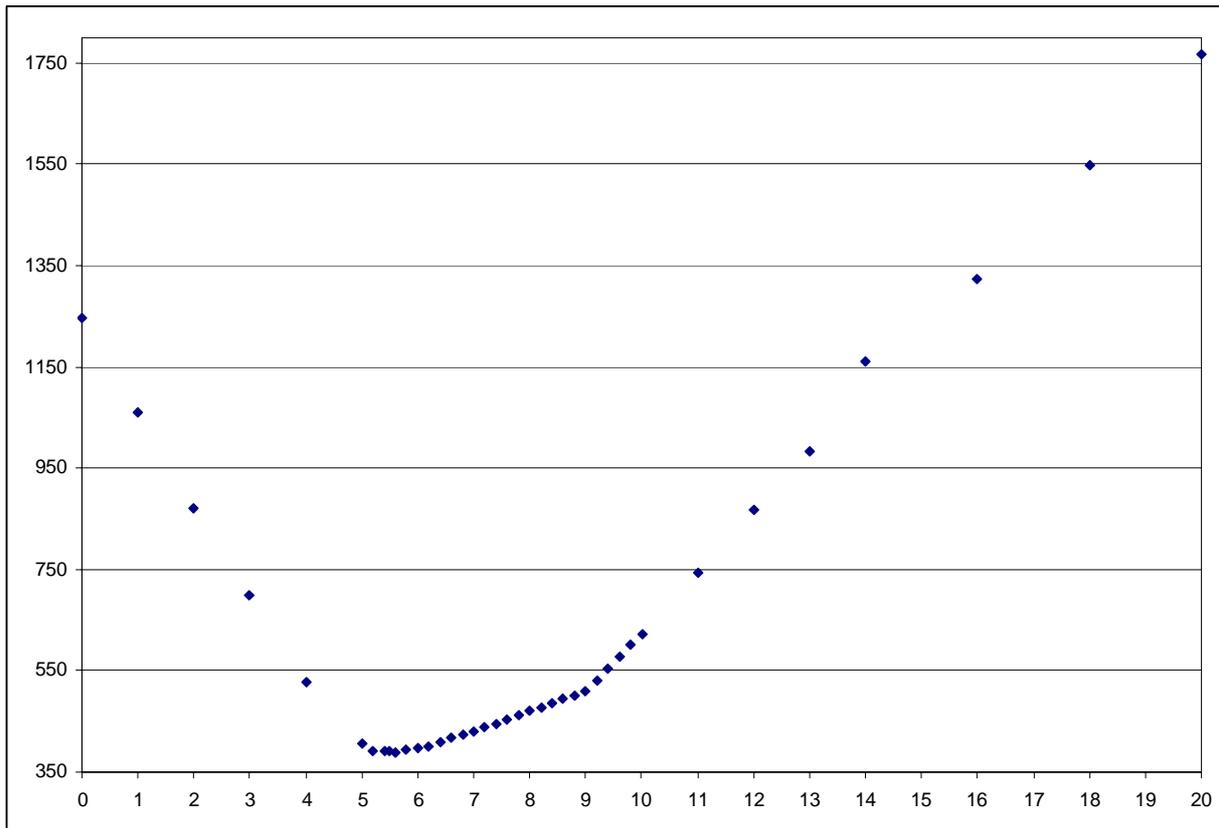
IX

V(NaOH)	8,0	8,2	8,4	8,6	8,8	9,0	9,2
κ	470	478	486	496	501	510	530

V(NaOH)	9,4	9,6	9,8	10,0	11,0	12,0	13,0
κ	554	577	602	623	745	868	983

V(NaOH)	14,0	16,0	18,0	20,0
κ	1160	1324	1549	1768

Man kann aus diesen Messwerten nun bereits Tendenzen für den Verlauf des Graphen erkennen, da ab einer Zugabe von 5,6 mL der niedrigste Wert erreicht ist. Dieser steigt im Folgenden nur langsam an, was auf die Wirkung des Acetatpuffers zurückzuführen ist. Ab einem Wert von ungefähr 9 mL steigt die Leitfähigkeit wieder merklich an, was auf eine Überschreitung des Äquivalenzpunktes von CH_3COOH hindeutet. Das vollständige Diagramm, mit eingezeichneten Kalibrierungsgeraden befindet sich auf der folgenden Seite. Die auf Seite 12 angegebenen Volumina für Salz- und Essigsäure sind jedoch, - aus Gründen der Genauigkeit - von einem zuvor handgezeichneten Graphen auf Millimeterpapier, entstanden.



3. BERECHNUNG/ERGEBNIS

Nach der Durchführung der Messungen erhält man folgende Werte:

$$V_{\text{NaOH} \rightarrow \text{HCl}} = \underline{4,95 \text{ mL}}$$

$$V_{\text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}} = 9,03 \text{ mL} - 4,95 \text{ mL} = \underline{4,08 \text{ mL}}$$

Daraus kann man nun die Massen der enthaltenen Salzsäure und Essigsäure bestimmen, mit der Formel

$$m_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}} * M_{\text{HCl}} * 10 = \underline{180,5 \text{ mg}}$$

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}} * M_{\text{CH}_3\text{COOH}} * 10 = \underline{245,0 \text{ mg}}$$

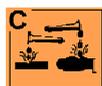
4. CHEMISCHE GEFAHRENSTOFFE (*):

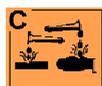


HCl:  Zerstörung des Hautgewebes in seiner gesamten Dicke bei gesunder, intakter Haut oder wenn diese Ergebnis voraus gesagt werden kann. Vorsicht: Durch besondere Schutzmaßnahmen Berührung mit Augen, Haut und Kleidung vermeiden. Dämpfe nicht einatmen!



CH₃COOH:  Einstufung: Zerstörung des Hautgewebes.



NaOH:  Verursacht schwere Verätzungen. Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

(* <http://www.gefahrstoffdaten.de>)