

Leitfähigkeitstiteration

mit dem Demogerät Elektrochemie

Zeitbedarf: 15 min

Versuchsziele

- Eine Leitfähigkeitstiteration durchführen.
- Messung der Veränderung der Leitfähigkeit durch Neutralisation.
- Leitfähigkeit in der quantitativen Analyse anwenden.
- Äquivalenzpunkt durch Schnittpunkt zweier Geraden bestimmen.

Grundlagen

Die Titrationsmethode oder Titrimetrie ist eines der ältesten analytischen Verfahren und hat noch heute einen hohen Stellenwert in der modernen Analytik. Bei einer Titration wird ein bekannter Stoff mit unbekannter Konzentration mit einem anderen bekannten Stoff mit bekannter Konzentration in einer chemischen Reaktion umgesetzt. Anhand von Stöchiometrie kann die Konzentration des anderen Stoffs berechnet werden.

Bei der Leitfähigkeitstiteration oder Konduktometrie beobachtet man die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung, die durch portionierte Zugabe einer bekannten Lösung hervorgerufen wird. Die Leitfähigkeit beruht auf der elektrolytischen Dissoziation der gelösten Säuren, Basen und Salze, also darauf, dass in wässriger Lösung die Stoffe in ihre Ionen zerfallen. Die Leitfähigkeit einer verdünnten Elektrolytlösung ist abhängig von vielen Faktoren, darunter auch die Anzahl der Ionen in Lösung,

die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, Temperatur, Polarität des Lösungsmittels.

Warum ändert sich die Leitfähigkeit überhaupt während der Titration? Beispielhaft soll eine beliebige Säure HX mit einer beliebigen Base M-OH titriert werden. Die Ionengleichung sieht, unter der Annahme der vollständigen Dissoziation beider Komponenten, dann folgendermaßen aus:



Die Hydroxidionen der Base reagieren mit den Protonen der Säure zu nicht-leitendem Wasser. Am Äquivalenzpunkt haben alle Protonen mit Hydroxidionen zu Wasser reagiert. Die zugefügten Metallkationen besitzen eine wesentlich geringere Leitfähigkeit (entsprechend einer geringeren Beweglichkeit) als die Protonen. Aus diesem Grund nimmt die Gesamtleitfähigkeit der titrierten Lösung proportional zur Neutralisation mehr und mehr ab. Setzt man über den Äquivalenzpunkt hinaus Lauge zu, so findet natürlich keine weitere Verminderung, sondern wiederum eine Zunahme der Leitfähigkeit statt, da nun Hydroxidionen unreaktiv in die Titrierlösung gebracht werden.

Am Äquivalenzpunkt lässt sich die Konzentration leicht über die allgemeine Formel

$$c_S \cdot V_S = c_B \cdot V_B$$

cs: Konzentration Säure
Vs: Volumen Säure
cb: Konzentration Base
Vb: Volumen Base

bestimmen.

In diesem Versuch soll eine Titration konduktometrisch untersucht und durchgeführt werden. Dabei soll die Konzentration von Salzsäure bestimmt werden.

Gefährdungsbeurteilung




ACHTUNG! Verd. Salzsäure und verd. Natronlauge sind ätzend. Schutzbrille und Schutzkittel tragen!

ACHTUNG! Es darf maximal ein Strom von 50 mA fließen. Ggf. noch geringere Spannung wählen.

Es können nur Berührungsungefährliche Spannung eingestellt werden.



Abb.1: Versuchsaufbau und Materialien.

Salzsäure, 1 mol/l	
  Signalwort: Achtung	Gefahrenhinweise H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H335 Kann die Atemwege reizen. H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Sicherheitshinweise P280 Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen. P301+P330+P331 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. P309+P310 BEI Exposition oder Unwohlsein: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
Natronlauge, 1 mol/l	
 Signalwort: Gefahr	Gefahrenhinweise H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Sicherheitshinweise P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen. P301+P330+P331 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. P309+P310 BEI Exposition oder Unwohlsein: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

Geräte und Chemikalien

1	Demonstrationsgerät Elektrochemie. CPS....	664 4071
1	Profilrahmen C50, zweizeilig, CPS.....	666 425
1	Tisch zur Elektrochemie, CPS.....	666 472
1	Elektrochemie-Zubehör-Set	664 401
1	Zelltrog	aus 664 401
2	Experimentierkabel.....	aus 664 401
2	Nickelelektroden.....	aus 664 401
1	Auffangschale.....	aus 664 401
2	Abgreifklemmen	aus 664 401
1	Glasrührstab.....	aus 665 212ET10
1	Messpipette, 10 ml	665 997
1	Peleusball.....	666 003
1	Bürette.....	665 843
1	Bürettenfülltrichter, 25 mm	665 816
1	Stativfuß, V-förmig klein	300 02
1	Stativrohr	608 501
1	Bürettenhalter.....	666 559
1	Wasser, destilliert 1l	675 3400
1	Salzsäure 1 mol/l, 500 ml	674 6900
1	Natronlauge 1 mol/l, 1l	673 8421
Zusätzlich empfohlen:		
1	Phenolphthaleinlösung 1%, 100 ml	674 2500

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Hinweise zur Versuchsdurchführung

Der Versuch findet im Zelltrog statt. Es wird hier ein hohes Füllvolumen gewählt, damit der Verdünnungseffekt (vgl. Ostwald'sches Verdünnungsgesetz) durch die zugesetzte Lauge vernachlässigt werden kann. Nach jeder Zugabe muss gut mit dem Glasrührstab umgerührt werden, bevor die Stromstärke abgelesen wird.

Durch Zugabe eines pH-Indikators (Phenolphthalein, Universalindikator o.a.) kann das Erreichen des Äquivalenzpunktes auch anhand des Farbumschlags visuell beobachtet werden. Die schlagartige Änderung der Stromstärke gibt den Äquivalenzpunkt an.

Versuchsvorbereitung

Zwei Halbzellenblöcke zu einem Zelltrog zusammensetzen. In die beiden äußersten Nuten des Zelltrogs je eine Nickel-Elektrode einsetzen. Anschließend den Zelltrog mit der Auffangschale auf das Tablett des Demonstrationsgerätes setzen.

Je eine Ausgangsbuchse des Netzteils (5) über eine Abgreifklemme mit einer Nickel-Elektrode verbinden (siehe Abb. 2 und 3).

Am Netzteil Kippschalter (2) in Stellung AC (Wechselstrom) bringen, ebenso der Kippschalter am Messgerät (8). Die Messanzeige des Netzteils einschalten (Umschalter (6)) (vgl. Abb. 3).

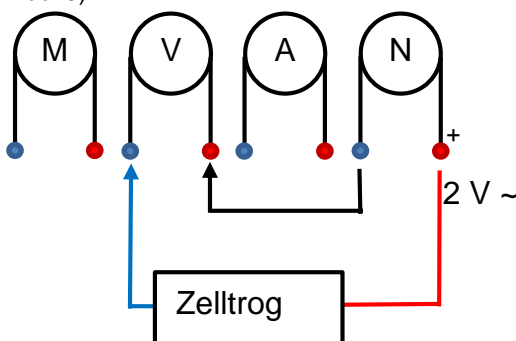


Abb. 2: Schaltung des Versuchs.

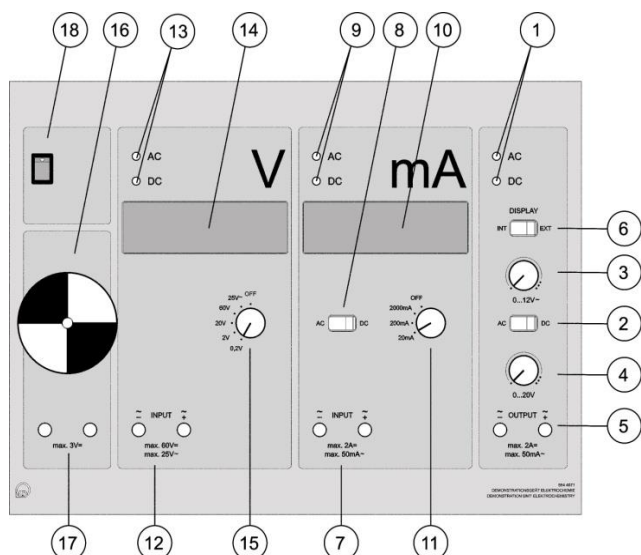


Abb. 3: Skizze des Demonstrationsgeräts.

Die 10-ml-Bürette am Stativ befestigen, seitlich vom Demonstrationsgerät aufstellen und bis zur Nullmarke mit 1 M Natronlauge befüllen.

Versuchsdurchführung

Den Zelltrog bis etwa zur 4-cm-Marke mit dest. Wasser füllen und mit einer Messpipette 5 ml Salzsäure (ca. 1 M) zugeben. Mit dem Glasstab gut verrühren.

Das Demonstrationsgerät einschalten. Mit Hilfe des Drehreglers (3) am Netzteil eine Wechselspannung (AC) von 2 V einstellen. Die Stärke des fließenden Stroms am Messgerät (10) ablesen.

1 ml Natronlauge zutropfen. Nach jeder Zugabe von Natronlauge (1 mL) die Wertepaare tabellieren. Die Messung nach 10 mL Zugabe Natronlauge beenden.

Nach Beendigung das Demonstrationsgerät ausschalten und den Zelltroginhalt in den Ausguss geben. Den Zelltrog und die Plattenelektroden gründlich mit dest. Wasser spülen und trocknen, um Korrosion vorzubeugen. Die Bürette mit dest. Wasser gründlich ausspülen.

Beobachtung

Durch die Zugabe von Phenolphthalein (maximal 2 Tropfen), kann die Titration gut verfolgt werden. Bei der raschen Zugabe von 1 ml Natronlauge entsteht lokal die signifikante Rotfärbung durch das Phenolphthalein. Durch Rühren mit dem Glasstab verschwindet diese.

Es kann während der Titration eine Abnahme der Leitfähigkeit festgestellt werden. Nach konstanter Rotfärbung der Lösung (Äquivalenzpunkt), steigt die Leitfähigkeit langsam wieder an.

In Tabelle 1 sind die zugehörigen Stromstärken protokolliert.

Auswertung

Trägt man nun die Wertepaare auf, erhält man die Grafik in Abbildung 4. Dabei wird die Stromstärke auf die Y-Achse und das Volumen der zugegebenen Natronlauge auf die X-Achse aufgetragen. Wird durch beide Kurvenäste je eine Gerade gezogen, erhält man den Äquivalenzpunkt als Schnittpunkt der beiden Geraden (Punkt der geringsten Leitfähigkeit).

Tab.1: Stromstärken nach zugegebener Natronlauge.

Natronlauge (ml)	Stromstärke (mA)
0	160,0
1	139,0
2	112,7
3	85,5
4	65,7
5	44,3
6	57,8
7	77,8
8	89,8
9	103,1
10	117,0

Links vom Äquivalenzpunkt ist die Leitfähigkeit durch den Überschuss an sehr gut leitenden H₃O⁺-Ionen erhöht, während im rechten Bereich die nun nicht mehr zu Wasser reagierenden OH⁻Ionen die Leitfähigkeit wieder ansteigen lassen.

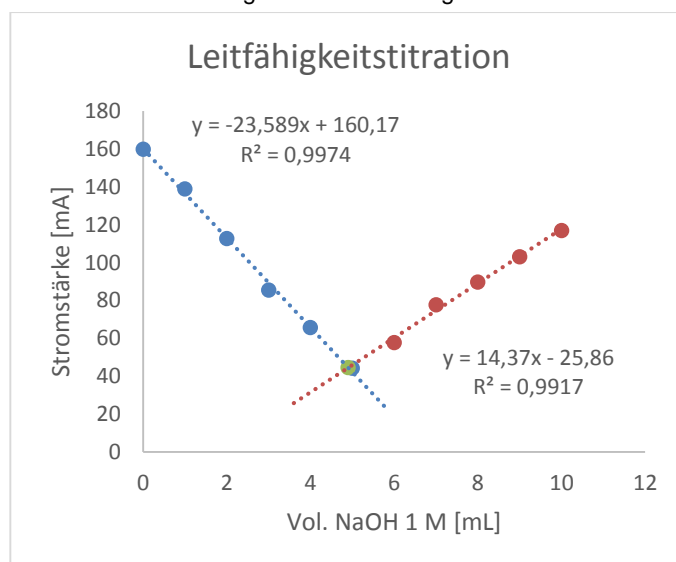


Abb. 4: Verlauf der Leitfähigkeitstiteration mit angedeutetem Äquivalenzpunkt.

Der Schnittpunkt lässt sich am einfachsten über ein lineares Gleichungssystem ermitteln. Es gilt nach Gleichsetzen der beiden Geradengleichungen:

$$-23,589 \cdot x + 160,17 = 14,37 \cdot x - 25,86$$

Auflösen nach x liefert die Form

$$186,03 = 37,959 \cdot x$$

Somit gilt für x

$$x = \frac{186,03}{37,959} = 4,9001$$

Aus dem Titrivolumen x im Äquivalenzpunkt (hier 4,9 mL) lässt sich die Konzentration der vorgelegten Salzsäure berechnen:

Nach der allgemeinen Formel

$$c_B \cdot V_B = c_S \cdot V_S$$

&

$$c_S = c_B \cdot \frac{V_B}{V_S}$$

kann die Menge an Salzsäure ermittelt werden. Einsetzen liefert für die Säurekonzentration c_S

$$c_s = \frac{4,9 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,98 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Die Steigungen der Geraden sind unterschiedlich. Grund hierfür ist die unterschiedliche Leitfähigkeit der jeweiligen Ionen. Oxoniumionen können den elektrischen Strom besser leiten als Hydroxidionen. Auf dem linken Ast werden Oxoniumionen verbraucht, während auf dem rechten Ast überschüssige Hydroxidionen in Lösung gehen.

Für die Bestimmung der Masse m gilt:

$$0,98 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{L} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{mol}$$

und

$$\Rightarrow n \cdot M = m = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot 36,46 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,17865 \text{g}$$

Das entspricht demnach 4,9 mmol pro 5 mL. Demnach sind in 5 mL Salzsäure 178,65 mg HCl enthalten. Eine weitere Methode ist über den nachfolgenden Dreisatz möglich. Es gilt

1000 ml	1 M	NaOH	\triangleq	36,5 g	HCl
1 ml	1 M	NaOH	\triangleq	36,5 mg	HCl
4,9 ml	1 M	NaOH	\triangleq	178,9 mg	HCl

178,9 mg HCl in 5 ml	(vorgelegt) \triangleq	35,8 g	HCl/l
		$\approx 3,5 \%$	

Ergebnis

In diesem Versuch wurde eine Leitfähigkeitstiteration durchgeführt. Bei der Zugabe von Natronlauge zur Salzsäure-Lösung sinkt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt. Die Leitfähigkeit sinkt, weil jedes zugeführte Hydroxid-Ion mit einem Proton aus der Säure zu nicht leitendem Wasser reagiert.

Ab dem Äquivalenzpunkt steigt die Leitfähigkeit wieder an, weil nun keine Protonen für die Reaktion mit den zugefügten Hydroxid-Ionen vorhanden sind.

Bei der Titration lag der Äquivalenzpunkt bei 4,9 ml zugegebene Natronlauge (0,1 mol/l). Dies entspricht unter den gegebenen Bedingungen sehr gut den eingesetzten 5,0 ml Salzsäure (0,1 mol/l)

Auch Fällungstiterationen (z.B. Bestimmung von Cl⁻-Ionen durch Titration mit AgNO₃-Lösung) lassen sich konduktometrisch durchführen.

Reinigung und Entsorgung

Die Lösung im Zelltrug kann in den Ausguss mit Wasser entsorgt werden. Ebenso überschüssige Natronlauge aus der Bürette in den Ausguss mit Wasser entsorgen. Sämtliche Geräte und Glasgeräte mit dest. Wasser abspülen und gründlich trocknen. Ebenso mit den Nickel-Elektroden verfahren.