

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 7	Version 2016
Kurzbezeichnung: Ionenleitfähigkeit	

Elektrolytische Leitfähigkeit

Aufgabenstellung

Der pKs-Wert von Essigsäure (Ethansäure) ist aus Leitfähigkeitsmessungen von Essigsäure, Salzsäure, Natriumchlorid und Natriumacetat zu ermitteln.

Grundlagen

Folgende Fragen sind zusätzlich zu beantworten:

Zur Vorbereitung:

- Wie wird eine Verdünnungsreihe hergestellt?
- Warum verwendet man zur Leitfähigkeitsmessung eine Wechselspannung?

Zur Nachbereitung:

- Warum hat die Essigsäure als mittelstarke Säure eine höhere Grenzäquivalentleitfähigkeit als das vollständig dissoziierte Natriumchlorid?

Die Säurekonstante ist eine Dissoziationskonstante, für die das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz gilt:

$$K_D = K_S = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c_0 \quad (1).$$

Während die *Totalkonzentration* c_0 nach dem Ansetzen der Lösungen als bekannt vorausgesetzt werden darf, kann die Bestimmung des *Dissoziationsgrades* α über Leitfähigkeitsmessungen erfolgen.

Für schwache Elektrolyte gilt:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \quad (2).$$

Die *Äquivalentleitfähigkeit* Λ erhält man aus der *spezifischen Leitfähigkeit* κ , der *Konzentration* c in mol/cm³ und der *elektrochemischen Wertigkeit* des Elektrolyten z_e :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_e c} \quad (3).$$

Die *elektrochemische Wertigkeit* des Elektrolyten wird durch Multiplikation der, bei der Dissoziation freigesetzten, Kationenzahl und der Ladung des einzelnen Kations erhalten.

Die *spezifische Leitfähigkeit* wird aus der gemessenen, aber um die Grundleitfähigkeit des Wassers verminderten Leitfähigkeit der Lösung und der Zellkonstante **C** ermittelt:

$$\kappa = C * (G - G_{H_2O}) \quad (4).$$

Die *Zellkonstante C* erhält man aus der an einer Kalibrierlösung gemessenen Leitfähigkeit und der für diese Lösung tabellierten *spezifischen Leitfähigkeit* (siehe Anhang Seite 6). Als Kalibrierlösungen werden meist KCl-Lösungen eingesetzt, bei der vorliegenden Übung ist es aber ausreichend, den Wert der 0,1 M NaCl-Lösung zu verwenden, der in der NaCl-Messreihe ohnehin erhoben wird:

$$C = \frac{\kappa_{0,1 \text{ M NaCl (Tab)}}}{G_{0,1 \text{ M NaCl}} - G_{H_2O}} \quad (5).$$

Die Bestimmung der *Grenzäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung* Λ_∞ ist für schwache Elektrolyte nicht auf direktem Wege möglich.

Da die Ionen jedoch bei unendlicher Verdünnung keine Wechselwirkungen mehr miteinander zeigen, kann man die *Grenzäquivalentleitfähigkeiten der schwachen Elektrolyte* durch Kombination der *Grenzäquivalentleitfähigkeiten starker Elektrolyte* ermitteln, indem man die Grenzäquivalentleitfähigkeiten solcher starker Elektrolyte addiert, die die gewünschten Ionen enthalten und davon die Grenzäquivalentleitfähigkeit eines starken Elektrolyten subtrahiert, der sich aus den unerwünschten Gegenionen zusammensetzt.

Im Falle der Essigsäure sind die gewünschten Ionen z.B. in Na-Acetat und HCl enthalten, die Gegenionen Na^+ und Cl^- in Kochsalzlösung:

$$\Lambda_\infty \text{HAc} = \Lambda_\infty \text{NaAc} + \Lambda_\infty \text{HCl} - \Lambda_\infty \text{NaCl} \quad (6).$$

Die *Grenzäquivalentleitfähigkeiten der starken Elektrolyte* erhält man durch Bestimmung der *Äquivalentleitfähigkeiten* bei mehreren moderaten Konzentrationen und Extrapolation auf 0 nach dem Quadratwurzelgesetz von KOHLRAUSCH:

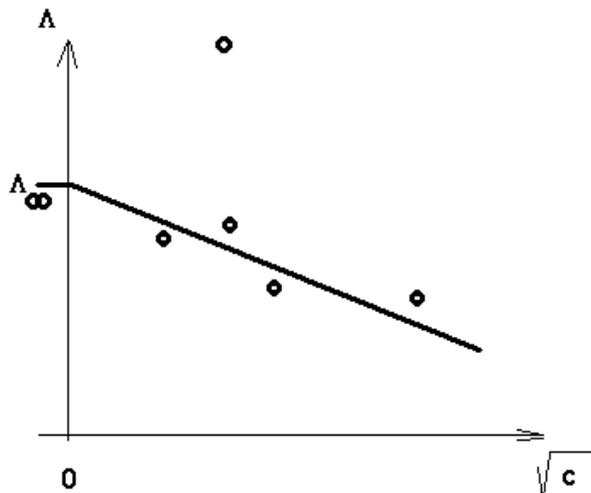


Abb. 1: Bestimmung der Grenzäquivalentleitfähigkeit starker Elektrolyte

Versuchsaufbau

12 50 ml Maßkolben, 6 25 ml Bechergläser, 50 ml Becherglas, Leitfähigkeitsmessgerät mit Leitfähigkeitsmesszelle, digitales Thermometer, 4 10 ml Vollpipetten, Rückstandsbecherglas

0,1 M Stammlösungen (NaCl, Na-Acetat, HCl, Essigsäure), destilliertes Wasser

Durchführung

1. Falls noch nicht geschehen: Leitfähigkeitsmessgerät einschalten.
2. Von den 0,1 M-Stammlösungen ausgehend, werden zunächst die Lösungen der Konzentration 0,02; 0,004 und 0,0008 mol/l hergestellt (Verdünnungsreihe):

Dazu werden zuerst 10 ml der jeweiligen 0,1 M-Stammlösung mit einer Vollpipette abgemessen, in den Maßkolben für die 0,02 M Lösung gegeben und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt (Ringmarke im Maßkolbenhals). **Nach gutem Vermischen (!)** der 0,02 M-Lösung und Abtrocknen der Pipette werden nun wiederum 10 ml der 0,02 M-Lösung in den Maßkolben für die 0,004 M-Lösung gegeben, auf 50 ml aufgefüllt, **gut vermischt** usw.

3. **Vor jeder neuen Messreihe** (jedem neuen Stoff) ist die Leitfähigkeitsmesszelle mit destilliertem Wasser gründlich von außen und von innen (durch die Bohrung im Glaskörper) zu spülen. Auch die beiden 25 ml Bechergläser sind mehrfach mit destilliertem Wasser zu spülen und mit Zellstoff abzutrocknen.
4. Ca. 30 ml destilliertes Wasser, was zum Auffüllen der Untersuchungslösungen benutzt wurde, in ein 50 ml Becherglas füllen, die Leitfähigkeitsmesszelle so weit eintauchen, dass die Bleche vollständig bedeckt sind, und den Wert sofort ablesen und notieren.
5. Danach wird ein Elektrolyt durchgemessen, wobei stets mit der kleinsten Konzentration zu beginnen ist.
 - 5.1. Beide 25 ml-Bechergläser werden dann mit ca. 20 ml dieser Lösung gefüllt. Die Leitfähigkeitsmesszelle wird nun dreimal zum Spülen in das eine Becherglas und schließlich zum Messen in das andere Becherglas getaucht. **Nach dem Ablesen werden die Elektrolytrückstände in einem Rückstandsbecherglas gesammelt.** Diesen Punkt 5.1 arbeitet man für alle Lösungen der Messreihe (des jeweiligen Stoffes) einschließlich der 0,1 M-Stammlösung ab (**Temperatur bestimmen**). Nach der **ersten** Messreihe wird die *Zellkonstante C* aus dem Wert für die 0,1 M-NaCl-Lösung errechnet und den Praktikumsmitarbeitern vorgelegt.
 - 5.2. Nach Abschluss einer Messreihe werden sogleich die *Äquivalentleitfähigkeiten* ausgerechnet und dann wieder bei Punkt 3 begonnen, allerdings wird der Wert für das destillierte Wasser unter Punkt 4 nicht nochmals notiert, sondern nur als Maß für die Sauberkeit der Leitfähigkeitsmesszelle herangezogen
6. Nach Abschluss aller Messreihen wird die Leitfähigkeitsmesszelle nochmals gründlich mit destilliertem Wasser ausgespült.

Gefahrstoffe, Gefahrenhinweise

Rückstände bitte sammeln, auf Augenschutz achten.

Auswertung

Zunächst wird die *Zellkonstante* C der Messzelle aus der Leitfähigkeit G und der *bekanntem spezifischen Leitfähigkeit* κ dieser Lösung bestimmt (siehe Gleichung 5):

$$C = \frac{\kappa_{0,1 \text{ M NaCl (Tab)}}}{G_{0,1 \text{ M NaCl}} - G_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7).$$

Die *spezifische Leitfähigkeit* κ der Kalibrierlösung wird für die Raumtemperatur θ aus der im Anhang der Versuchsanleitung vorhandenen Tabelle abgelesen (siehe Seite 6).

Mit C werden aus den jeweils ermittelten Leitfähigkeiten nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers die *spezifischen Leitfähigkeiten* aller weiteren Lösungen berechnet (siehe Gleichung 4):

$$\kappa = C * (G - G_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (8).$$

Aus der *spezifischen Leitfähigkeit* κ erhält man nach Division durch die Konzentration c und die elektrochemische Wertigkeit z_e des Elektrolyten die *Äquivalentleitfähigkeit* Λ (siehe Gleichung 3):

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_e c} \quad (9).$$

Durch Einsetzen von Gleichungen (8) und (9) erhält man schließlich eine Beziehung, mit der man die *Äquivalentleitfähigkeit* direkt aus den gemessenen Daten errechnen kann:

$$\Lambda = \frac{C * (G - G_{\text{H}_2\text{O}})}{z_e c} \quad (10).$$

Zur weiteren Berechnung des *Dissoziationsgrade* α und der Dissoziationskonstanten der Ethansäure sind die Grenzwerte der *Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung des Elektrolyten* Λ_∞ erforderlich.

Diese ermittelt man für starke Elektrolyte (hier: NaCl, HCl, CH₃COONa) nach dem Quadratwurzelgesetz von KOHLRAUSCH als Ordinatenabschnitte aus dem Diagramm $\Lambda \rightarrow \sqrt{c}$ (vgl. Abb. 1 dieser Vorschrift).

Durch sinnvolle Kombination dieser Grenzäquivalentleitfähigkeiten (siehe Gleichung 6)

$$\Lambda_{\infty \text{ HAc}} = \Lambda_{\infty \text{ NaAc}} + \Lambda_{\infty \text{ HCl}} - \Lambda_{\infty \text{ NaCl}} \quad (11)$$

ist auch die Bestimmung der *Grenzäquivalentleitfähigkeit* von Essigsäure möglich, für die als schwacher Elektrolyt gilt (siehe Gleichung 1 und 2):

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \quad (12)$$

und

$$K_S = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0 \quad (13).$$

Gleichung 13 umgestellt ergibt:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K_S \frac{1}{c_0} \quad (14),$$

die mit dem negativ dekadischen Logarithmus erweitert zu einer Geradengleichung führt:

$$-\lg\left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\right) = \mathbf{pK_S} + \mathbf{lgc_0} \quad (15).$$

Durch lineare Regression können hieraus der pKs-Wert und dessen Messunsicherheit ermittelt werden.

Literatur

C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 3. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden 2009

Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie 4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008

Bester-Rogac,M; Neueder,R.; Barthel, J: J. Solution Chemistry, 29(2000)51

Anhang**Tabelle 1: Spezifische Leitfähigkeit einer 0,1 M NaCl-Lösung [Bester-Rogac et.al. 2000]**

θ in °C	κ in mS/cm
15	8,58
16	8,79
17	8,99
18	9,20
19	9,40
20	9,61
21	9,82
22	10,03
23	10,25
24	10,46
25	10,67
26	10,89
27	11,11
28	11,33
29	11,55
30	11,77
31	11,99
32	12,21
33	12,43
34	12,66
35	12,88

Datenblatt: Ionenleitfähigkeit

Gruppe:.....

Datum:.....

Grundleitfähigkeit der Wassers : G_{H_2O} =..... (Einheit!)NaCl (z_e =.....)

c_0 in mol/l	0,0008	0,004	0,02	0,1 *
c_0 in mol/cm ³				
G in				
$\Lambda=C(G-G_{H_2O})/(c z_e)$ in				

*)Für die 0,1M NaCl ist zusätzlich die Temperatur zu bestimmen

 θ =..... °C und aus der Tabelle die spezifische Leitfähigkeit ablesen: $\kappa_{Tab}(\theta)$ =..... mS/cm $C = \kappa_{Tab} / (G_{0,1M NaCl} - G_{H_2O}) =$ (Einheit!)

1. Unterschrift:.....

HCl (z_e =.....)

c_0 in mol/l	0,0008	0,004	0,02	0,1
c_0 in mol/cm ³				
G in				
$\Lambda=C(G-G_{H_2O})/(c z_e)$ in				

CH₃COONa (z_e =.....)

c_0 in mol/l	0,0008	0,004	0,02	0,1
c_0 in mol/cm ³				
G in				
$\Lambda=C(G-G_{H_2O})/(c z_e)$ in				

CH₃COOH (z_e =.....)

c_0 in mol/l	0,0008	0,004	0,02	0,1
c_0 in mol/cm ³				
G in				
$\Lambda=C(G-G_{H_2O})/(c z_e)$ in				

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt und der Arbeitsplatz übergeben.

2. Unterschrift:.....