

Konduktometrische Bestimmung von K_s der Essigsäure

1. Aufgabenstellung

1.1. Leitfähigkeitsmessungen von starken und schwachen Elektrolyten

1.2. Bestimmung der Grenzleitfähigkeiten starker und schwacher Elektrolyte sowie der Dissoziationskonstanten K_s von Essigsäure bei verschiedenen Konzentrationen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Die elektrische Leitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeit von Elektrolytlösungen

Für den elektrischen Widerstand einer Elektrolytlösung gilt wie für metallische Leiter das OHMSche Gesetz. Da der Widerstand von der Gestalt des Leiters abhängt, definiert man als materialeigene Größe den spezifischen Widerstand ρ mit A = Leiterquerschnitt und ℓ = Länge des Leiters:

$$R = \frac{U}{I} = \rho \frac{\ell}{A} \quad \text{oder} \quad \rho = \frac{A R}{\ell} \quad (1)$$

In Elektrolytlösungen tritt anstelle des Querschnitts A die Fläche von Metallplatten, die zur Stromleitung in die Lösung eintauchen. Als Länge des Leiters wird der Metallplattenabstand angegeben. Die elektrische oder spezifische Leitfähigkeit (Konduktivität) κ ist der Kehrwert des spezifischen Widerstandes ρ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{\ell}{A R} = G \frac{\ell}{A} = G C \quad (2)$$

mit Leitwert $G = 1/R$ und Zellkonstante $C = \ell/A$. Die Einheit von κ ist S/cm mit Siemens $S = 1/\Omega$.

Die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte ist stark konzentrationsabhängig. Daher wird die elektrische Leitfähigkeit auf die Konzentration c bzw. Äquivalentkonzentration $c_{eq} = c z$ (z = elektrochemische Wertigkeit) bezogen, und der Quotient wird als molare Leitfähigkeit Λ_m bzw. Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} (in $\text{cm}^2 \text{ S mol}^{-1}$, c in $\text{mol}/1000 \text{ cm}^3$) bezeichnet:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad \text{bzw.} \quad \Lambda_{eq} = \frac{\kappa}{c z} \quad (3)$$

Bei 1-1-wertigen Elektrolyten wie in diesem Versuch ist $c = c_{eq}$, während bei davon verschiedenen Elektrolyten neben der Ladungszahl z auch noch der stöchiometrische Koeffizient ν berücksichtigt werden muss, wie z.B.:



Damit ergibt sich die Konzentration der Kationen c_+ und die der Anionen c_- aus der Elektrolytkonzentration c mit $c_+ = \nu_+ c$ und $c_- = \nu_- c$. Aufgrund der Elektroneutralität gilt immer: $z_+ \nu_+ = |z_-| \nu_- = z$ und

damit wie eingangs erwähnt $c_{eq} = z_+ \nu_+ c = z c$. Bei 1-1-wertigen Elektrolyten ist alles gleich 1.

Die Äquivalentleitfähigkeit ist trotz der Konzentrationsnormierung konzentrationsabhängig und erreicht bei unendlicher Verdünnung ($c \rightarrow 0$) einen maximalen Grenzwert, die Grenzleitfähigkeit Λ_∞ (oder Λ_0).

2.2. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von c (Elektrolyt)

Für den starken Elektrolyten KCl und den schwachen Elektrolyten Essigsäure (HAc) sind beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit κ und die Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} bei 18°C in folgender Tabelle zusammengestellt (Lit. 3, S. 330, dort auch Abbildungen).

	KCl	KCl	HAc	HAc
c (mol/L)	κ (S/cm)	Λ_{eq} (S cm² /mol)	κ (S/cm)	Λ_{eq} (S cm² /mol)
1	0,0982	98,2	0,0013	1,32
0,1	0,01119	111,9	0,00046	4,60
0,01	0,001225	122,5	0,000143	14,30
0,001	0,0001273	127,3	0,000041	41,00
0,0001	0,00001291	129,1	0,0000107	107,00
0	0 (extrapoliert)	130,1 (Λ_{∞})	0	349,50 (Λ_{∞})

Es wird ersichtlich, dass bei dem starken Elektrolyten sich die Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung bereits im Bereich messbarer Konzentrationen einem Grenzwert, der Grenzleitfähigkeit Λ_{∞} nähert (=Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung).

Beim schwachen Elektrolyten ändert sich die Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung sehr stark und nähert sich Λ_{∞} erst bei nicht mehr messbaren Konzentrationen.

2.2.1. Starke Elektrolyte

Bei starken Elektrolyten (starke Säuren und Basen, Salze) gilt das empirisch ermittelte KOHLRAUSCHsche Quadratwurzelgesetz, Gleichung (5):

$$\Lambda_{\text{eq}} = \Lambda_{\infty} - k\sqrt{c} \quad (5)$$

Die Konstante k ist stoffabhängig und wird durch die Ladungszahlen der Ionen beeinflusst d.h. bei 1-1-wertigen Elektrolyten sind die Steigungen der Geraden bei grafischer Auswertung nahezu gleich. Der Grad der Wechselwirkung zwischen den Ionen bei höheren Konzentrationen (häufig > 0,001 mol/L) ist durch den Leitfähigkeitskoeffizienten f_{Λ} gegeben (Gleichung 6), dieser wird bei unendlicher Verdünnung gleich 1 (vgl. Tabelle Spalte 3).

$$f_{\Lambda} = \frac{\Lambda_{\text{eq}}}{\Lambda_{\infty}} \quad (6)$$

2.2.2. Schwache Elektrolyte

Bei schwachen Elektrolyten (schwache Säuren / Basen) gilt das KOHLRAUSCHsche Quadratwurzelgesetz nicht mehr, sondern das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz, Gleichung (7):

$$K_c = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha} \quad (7)$$

Schwache Elektrolyte haben die Eigenschaft, dass sie mit zunehmender Verdünnung immer stärker dissoziieren. Diese Eigenschaft wird durch den Dissoziationsgrad α ausgedrückt, Gleichung (8):

$$\alpha = \frac{\Lambda_{\text{eq}}}{\Lambda_{\infty}} \quad (8)$$

Aus Spalte 5 in Tabelle S. 2 lässt sich in Abhängigkeit der Konzentration der Dissoziationsgrad berechnen und daraus mit Gleichung (7) die Säurekonstante (Dissoziationskonstante) der Essigsäure. Wie sich leicht überprüfen lässt, ist diese innerhalb des gegebenen Konzentrationsbereiches nahezu konstant ($\text{p}K_{\text{s}}(\text{HAc})$ bei 25°C : 4,76). Mit Gleichung (8) lässt sich das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz anders formulieren:

$$K_{\text{c}} = \frac{\Lambda_{\text{eq}}^2 c_0}{(\Lambda_{\infty} - \Lambda_{\text{eq}}) \Lambda_{\infty}} \quad (9)$$

Mit dieser Gleichung kann Λ_{∞} schwacher Elektrolyte grafisch nach folgender Umstellung bestimmt werden (vgl. Lit. 4):

$$\frac{1}{\Lambda_{\text{eq}}} = \frac{c_0 \Lambda_{\text{eq}}}{K_{\text{c}} \Lambda_{\infty}^2} + \frac{1}{\Lambda_{\infty}} \quad \text{mit } x = \kappa = c_0 \Lambda_{\text{eq}} \quad \text{und } y = 1/\Lambda_{\text{eq}} \quad (10)$$

Allerdings ist die Bestimmung von Λ_{∞} aus dem Achsenabschnitt als Reziprokwert ungenau.

2.2.3. Ionengrenzleitfähigkeit

Jede Ionenart beteiligt sich mit einem bestimmten Anteil (vgl. HITTORFsche Überföhrungszahlen PCL2-4) an der Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten. Diese Ionenäquivalentleitfähigkeiten sind das Produkt aus FARADAY-Konstante F und den jeweiligen Ionenbeweglichkeiten u : $\lambda_{+} = F \cdot u_{+}$ und $\lambda_{-} = F \cdot u_{-}$ (vgl. PCL 2-4, (2')). Die Gesamtionenbeweglichkeit u ist in Gleichung (11) formuliert:

$$u = u_{+} + u_{-} = \frac{ze_0}{6\pi\eta r} = \frac{v}{E} \quad (11)$$

mit der Elementarladung e_0 , der dynamischen Viskosität η , dem Ionenradius r , der Wanderungsgeschwindigkeit v und der elektrischen Feldstärke E . Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit beruht im Wesentlichen auf der Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Man erkennt auch die umgekehrte Proportionalität der Ionenbeweglichkeit mit der Viskosität und des Ionenradius (vgl. PCL2-4).

Die Summe der Ionenäquivalentleitfähigkeiten ist die Äquivalentleitfähigkeit und die Summe der Ionengrenzleitfähigkeiten (Ionenäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung) ist die Grenzleitfähigkeit Λ_{∞} (KOHLEAUSCHsches Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung):

$$\Lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} \quad (12)$$

Damit sind aus den einfach zugänglichen Grenzleitfähigkeiten starker Elektrolyte (gemessen werden kann immer nur die Summe aller Ionen in der Messlösung) über das KOHLRAUSCHsche Quadratwurzelgesetz die Grenzleitfähigkeiten schwacher Elektrolyte zugänglich. Für die Essigsäure ergibt sich folgende Berechnung:

$$\Lambda_{\infty}^{\text{HAc}} = \Lambda_{\infty}^{\text{HCl}} - \Lambda_{\infty}^{\text{NaCl}} + \Lambda_{\infty}^{\text{NaAc}} = \lambda_{\infty}^{\text{H}^{+}} + \lambda_{\infty}^{\text{Cl}^{-}} - \lambda_{\infty}^{\text{Na}^{+}} - \lambda_{\infty}^{\text{Cl}^{-}} + \lambda_{\infty}^{\text{Na}^{+}} + \lambda_{\infty}^{\text{Ac}^{-}} = \lambda_{\infty}^{\text{H}^{+}} + \lambda_{\infty}^{\text{Ac}^{-}} \quad (13)$$

2.3. Literaturhinweise (in der PC-Bibliothek vorhanden, Lit. 3-6 auch in Beuth-Bibliothek)

1) R. Holze, Elektrochemisches Praktikum, Teubner Verlag 2001, Versuch 3.3, S. 61

- 2) C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, Wiley-VCH Verlag, 4. Auflage 2005
- 3) Näser, Lempe, Regen, Physikalische Chemie, VEB Verlag, 18/19. Auflage 1988/90
- 4) R. Brdicka, Grundlagen der physikalischen Chemie, VEB Verlag, 15. Auflage 1982
- 5) G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH-Verlag, alle Auflagen
- 6) H. Lindner, Physik für Ingenieure, Fachbuchverlag Leipzig, 16. Auflage 2001/03

2.4. Vorbereitende Fragen (schriftlich im Laborjournal!)

- 1) Warum wird die elektrische Leitfähigkeit nicht mit Gleichspannung gemessen und mit welcher elektrischen Schaltung arbeitet ein Konduktometer (z.B. Lit. 4, S 554 oder Lit. 6, S. 461)?
- 2) Nennen Sie verschiedene Pufferlösungen und welche Stoffmenge Acetat befinden sich in einem 0,1 M Essigsäurepuffer, pH 4,1 mit $pK_b(\text{Acetat}) = 9,25$ bei 25 °C?
- 3) Wie groß ist jeweils α in % von $c(\text{HAc}) = 0,1$ bzw. 10^{-3} mol/L bei 18 °C gemäß Tab. S. 2 (Lit. 3-5)?
- 4) Wie groß ist die elektrochemische Wertigkeit z des 3-2-wertigen Elektrolyten $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?

3. Praktische Durchführung

3.1. Geräte und Chemikalien

Mettler-Toledo SEVEN-EASY Konduktometer mit Leitfähigkeits-Messzelle, 16 x 100 mL Maßkolben, diverse Vollpipetten und Bechergläser je nach Bedarf im Labor verfügbar, 50 mL Messzylinder; 0,1 M Essigsäure, 0,1 M Natriumacetatlösung, 0,1 M HCl, 0,1 M NaCl-Lösung.

3.2. Arbeitsanleitungen

3.2.1. Vorbereitung der Lösungen

Vor der Messung sind folgende Probenvorbereitungen zu treffen.

Aus den vier 0,1 M Stammlösungen sind folgende Konzentrationsreihen in 100 mL Messkolben sorgfältig mit demselben Verdünnungswasser herzustellen: jeweils 0,010 ; 0,020 ; 0,025 und 0,050 mol/L. Alle Lösungen sind vor der Messung mehrmals gut zu schütteln.

3.2.2. Messung der Lösungen mit Temperaturkompensation

Der für die einzelnen Messungen verwendete 50 mL Messzylinder braucht nicht eigens auf 25 °C temperiert werden, da das SEVEN-EASY Konduktometer eine interne Temperaturkompensation vornimmt. Zu Beginn wird κ (Verdünnungswasser) gemessen, dann die κ (Konzentrationsreihen) und abschließend die κ (0,1 M Stammlösungen). Fangen Sie dabei mit der Lösung der geringsten Konzentration an. Spülen Sie das Gefäß und die Messzelle mit der nächst höher konzentrierten Lösung vor. Es empfiehlt sich, den Messzylinder bis ca. 40 mL mit den entsprechenden Lösungen zu füllen. Für die verschiedenen Messlösungen ist vorab ein entsprechender Temperaturkorrekturfaktor am Konduktometer einzustellen.

Verdünnungswasser	5,8 % / K oder °C
HCl	1,6 % / K oder °C
Essigsäure (HAc)	2,1 % / K oder °C
NaCl	2,1 % / K oder °C
Natriumacetat (NaAc)	2,1 % / K oder °C

Zur Einstellung der Temperaturkorrekturwerte

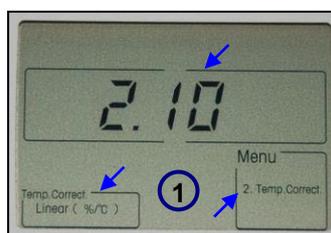


Abb. Display SevenEasy

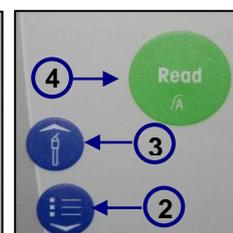


Abb. Tasten SevenEasy

gehen sie wie folgt vor: Drücken Sie die Taste (2). Das Menüverzeichnis (1) erscheint und der erste Menüpunkt blinkt im Display "**Ref. Temp**". Verwenden Sie die Taste (2) um den Menüpunkt 2 "**Temp.Correct**" anzuwählen und bestätigen dann mit Taste Read (4). In der Anzeige blinkt "**Linear (%/°C)**". Mit der Taste Read (4) bestätigen, es blinkt der Rahmen der Anzeige. Über die Tasten (2) oder (3) nun den gewünschten Wert anwählen. Bestätigen Sie die Eingabe 2-mal durch drücken der Taste Read (4). Das Konduktometer ist nun einsatzbereit und in der Anzeige sollte "µS/cm oder mS/cm" stehen.

4. Auswertung

4.1. Bestimmung der Λ_{∞} -Werte durch Extrapolation und durch Linearregression

Zunächst werden von allen κ -Messwerten der κ -Messwert des Verdünnungswassers subtrahiert und die daraus berechneten Werte gemäß Gleichung (3) in einer 5-spaltigen Tabelle wie folgt dargestellt:

1	2	3	4	5
c (mol/L)	\sqrt{c}	κ (S/cm)	Λ_{eq} (S cm ² /mol)	$1/\Lambda_{\text{eq}}$ (S cm ² /mol) ⁻¹

Zur Bestimmung der Λ_{∞} -Werte der starken Elektrolyte werden die Werte der Spalte 4 gegen Spalte 2 in einer Grafik gemäß Gleichung (5) ausgewertet (Ordinatenabschnitt durch Extrapolation und in EXCEL mit Linearregression, mit annähernd gleichen negativen Steigungen). In diese Grafik werden zusätzlich zur Veranschaulichung der Ungültigkeit des KOHLRAUSCHSchen Quadratwurzelgesetzes für schwache Elektrolyte die Werte der Essigsäure miteingetragen (vgl. Lit.3, S. 331).

4.2. Bestimmung von K_s der Essigsäure

4.2.1. Grafische Bestimmung von Λ_{∞} (HAc) aus dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz

Gemäß Gleichung (10) werden die Essigsäurewerte Spalte 5 gegen Spalte 3 aufgetragen und wiederum durch Extrapolation und Linearregression der Ordinatenabschnitt bestimmt. Der Kehrwert ist Λ_{∞} bei 25 °C, allerdings fehlerbehaftet (Lit. 4, S. 590).

4.2.2. Rechnerische Bestimmung von Λ_{∞} (HAc) über KOHLRAUSCH'sches Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

Aus den ermittelten Λ_{∞} -Werten aus 4.1 lässt sich nach Gleichung (13) Λ_{∞} der Essigsäure bei 25 °C berechnen. Dieser Wert wird mit dem aus 4.2.1 ermittelten und dem aus der Literatur entnommenen verglichen. Abweichungen sind zu diskutieren.

4.2.3. Berechnung der Dissoziationsgrade α und Säurekonstanten K_s der Essigsäure

Mit dem unter 4.2.2 ermittelten Λ_{∞} -Wert werden nach den Gleichungen (8) und (7) die Dissoziationsgrade α , die Säurekonstanten K_s und die pK_s -Werte der Essigsäure bei den 5 verschiedenen Konzentrationen berechnet und tabellarisch dargestellt. Abweichungen vom theoretischen pK_s -Wert bei 25 °C sind zu diskutieren. Die pK_s -Werte werden nicht gemittelt.

4.2.4. Berechnung der Basenkonstante (Hydrolysenkonstante) K_b von Acetat

Essigsäure und Acetat sind ein korrespondierendes (konjugiertes) Säure-Base-Paar. Damit lassen sich Pufferlösungen herstellen. Wie groß ist Ihr berechneter K_b (Ac⁻) bei 25 °C?

5. **Abschließende Fragen** (im Protokoll zu beantworten)

- 1.) Wozu werden Leitfähigkeitsmessungen in der **Praxis** verwendet (wenigstens 2 Beispiele)?
- 2.) Nennen Sie **analytische** Anwendungen der Leitfähigkeitsmessmethode (2 Beispiele)!
- 3.) Formulieren Sie die Vorgehensweise der **thermodynamischen Berechnung** der Säurekonstanten K_s . Führen Sie diese Berechnung bei Standardbedingungen für K_s (Essigsäure) durch. Die Werte sind den Tabellenwerken im Praktikum zu entnehmen.

Stand: 23/01/18