

# Konduktometrie

(Konduktometrische Bestimmung von Säurekonstanten)

## Grundlagen

Sie ermitteln die Säurekonstanten schwacher einbasiger Säuren durch Leitfähigkeitsmessungen. Dazu wird zunächst die Zellkonstante  $C$  (Widerstandskapazität) der verwendeten Messzelle durch Kalibrieren bestimmt. Die Zellkonstante wird benötigt, um die mit dem Konduktometer primär gemessene Leitfähigkeit einer Probe in deren spezifische Leitfähigkeit umzurechnen. Diese ist unabhängig von der verwendeten Messzelle. Die Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation einer wässrigen Lösung der schwachen Säure (Säurekonstante  $K_s$ ) wird man aus der molaren Leitfähigkeit und der molaren Grenzleitfähigkeit des Elektrolyten erhalten. Beide Größen gehen in das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ein.

## Aufgabenstellung

- Bestimmen Sie experimentell bei 25°C die Leitfähigkeit einer Kaliumchloridlösung 0,01 mol/l, die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers und die Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Essigsäure und weiterer einbasiger organischer Säuren in Abhängigkeit vom Grad der Verdünnung.
- Ermitteln Sie die Zellkonstante  $C$ , die Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_\infty$ , die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  und die molare Leitfähigkeit  $\Lambda$ , sowie den Dissoziationsgrad  $\alpha$  und die konzentrationsbezogene Säurekonstante  $K_s^c$  für die verschiedenen Verdünnungsstufen jeder Säure.
- Vergleichen Sie in der Auswertung des Versuchs die experimentell bestimmten Werte mit den folgenden Literaturwerten (Toleranz zum Literaturwert  $\pm 5\%$ )!

| Säure           | $\vartheta$ in °C | $K_s \cdot 10^5$ | $K_s^c \cdot 10^5$ in mol/l |
|-----------------|-------------------|------------------|-----------------------------|
| Ameisensäure    | 20                | 17,60            |                             |
| Essigsäure      | 25                | 1,75             | 1,80                        |
| Propionsäure    | 25                | 1,34             |                             |
| Benzoesäure     | 25                | 6,24             |                             |
| Chloressigsäure | 25                | 140,00           |                             |

$K_s^c$  - konzentrationsbezogene Säurekonstante

- Gehen Sie in der Auswertung auf folgende Probleme ein:
  - Wie wirkt sich eine zu große Eigenleitfähigkeit des verwendeten Wassers auf die für die Säurekonstante erhaltenen Werte aus? Konnten Sie derartige Auswirkungen bei Ihrem Versuchsergebnis feststellen?
  - Welche anderen Fehlerquellen beeinflussen das Ergebnis?
  - Entspricht die Änderung von  $\alpha$  und  $\Lambda$  beim Verdünnen Ihren Erwartungen? Erklären Sie die Veränderung mit Hilfe des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes!

## Vorbereitungsfragen

1. Wie ist der Dissoziationsgrad  $\alpha$  definiert?
2. Von welchen Systemeigenschaften hängen folgende Leitfähigkeitsgrößen einer gegebenen Elektrolytlösung ab: Leitfähigkeit, spezifische Leitfähigkeit, molare Leitfähigkeit, Grenzleitfähigkeit?
3. Welche Größen bestimmen die Zellkonstante?
4. Welche Systemeigenschaften bleiben während des Versuchs konstant?
5. Welche Säurekonstanten werden bei diesem Versuch bestimmt?
6. Wie ändert sich die molare Leitfähigkeit eines schwachen Elektrolyten mit steigender Verdünnung? Begründen Sie Ihre Aussage!
7. Welche Möglichkeiten gibt es, Ionengrenzleitfähigkeiten zu ermitteln?
8. Leiten Sie das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz aus dem Massenwirkungsgesetz her!
9. Warum findet bei konduktometrischen Messungen keine Elektrolyse der Elektrolytlösung statt?

## Versuchsdurchführung

### a) Geräte

- Konduktometer und Leitfähigkeitsmesszelle mit integriertem Temperaturfühler
- 100 ml Maßkolben, 50 ml Vollpipetten, 50 ml Bechergläser

### b) Chemikalien

- Kaliumchlorid-Lösung 0,01 mol/l; Essigsäure 0,1 mol/l; Ameisensäure 0,1 mol/l; Propionsäure 0,1 mol/l; Benzoesäure 0,01 mol/l
- Chloressigsäure 0,1 mol/l: 23/34/25, 34, 50; S 26, 36/37/39, 45, 61, 63; Symbole T, giftig; N, umweltgefährlich

### c) Durchführung

#### Kalibriermessung mit Kaliumchlorid-Lösung 0,01 mol/l

Tauchen Sie die Leitfähigkeitsmesszelle in ein mit Kaliumchlorid-Lösung 0,01 mol/l gefülltes Becherglas. Die Elektroden der Messzelle müssen sich unter der Flüssigkeitsoberfläche befinden. Die angezeigte spezifische Leitfähigkeit beruht auf einer fiktiven Widerstandskapazität von  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Aus dem Messwert und dem tabellierten zu  $25^\circ\text{C}$  gehörenden Wert von  $\kappa$  ( $1413 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) wird die wahre Zellkonstante berechnet. (Das Konduktometer rechnet die von der Leitfähigkeitsmesszelle gemessene Temperatur auf  $25^\circ\text{C}$  um.)

#### Messung der Leitfähigkeit des verwendeten Wassers

Bestimmen Sie die spezifische Leitfähigkeit von destilliertem Wasser! Sie sollte  $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  nicht überschreiten.

Leitfähigkeitsmessung der Essigsäure

1. Bestimmen Sie die spezifische Leitfähigkeit von Essigsäure 0,1 mol/l!
2. Mit Hilfe eines Maßkolbens (100 ml) und einer Pipette wird die vermessene Lösung auf die halbe Konzentration verdünnt und wiederum vermessen.
3. Analog wird die spezifische Leitfähigkeit von vier weiteren Verdünnungsstufen ermittelt.
4. Bevor Sie eine neue Verdünnungsstufe vermessen, spülen Sie die Messzelle mehrmals mit der neuen Lösung!
5. Jede Messreihe ist zweimal zu wiederholen. Die Mittelwerte der bestimmten Leitfähigkeiten gehen in die Auswertung ein.

Leitfähigkeitsmessung mit weiteren Säurelösungen

6. Verfahren Sie mit zwei weiteren Säurelösungen analog. Welche Säurelösungen zu vermessen sind, sagt Ihnen Ihr Praktikumsbetreuer.
7. Ausgewählte Ionengrenzleitfähigkeiten können nachfolgender Tabelle entnommen werden:

| Ion  | Ionengrenzleitfähigkeit in $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>bei 25 °C |
|--|---|
| $\text{H}^+$                                   | 349,8   |
| $\text{HCOO}^-$ (Formiat)                      | 54,6  |
| $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (Acetat)             | 40,9  |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ (Propionat) | 35,8  |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ (Benzoat)   | 32,4  |
| $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ (Monochloracetat)  | 39,8  |
| $\text{BrCH}_2\text{COO}^-$ (Monobromacetat)   | 39,1  |

**d) Messprotokoll**

| Elektrolyt                          | Messwert in $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$<br>für $C = 1 \text{ cm}^{-1}$ |   |   | Spezifische Leitfähigkeit    |   |   |
|-------------------------------------|---|---|---|------------------------------|---|---|
| 0,01 mol/l KCl                      |   |   |   | 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ |   |   |
| Widerstandskapazität $C =$          |   |   |   |                              |   |   |
| $\text{H}_2\text{O}$                |   |   |   |                              |   |   |
|                                     | 1   | 2 | 3 | 1                            | 2 | 3 |
| 0,1 mol/l $\text{CH}_3\text{COOH}$  |   |   |   |                              |   |   |
| 0,05 mol/l $\text{CH}_3\text{COOH}$ |   |   |   |                              |   |   |
| ...                                 |   |   |   |                              |   |   |