

A 25 Konduktometrische Titration

Aufgabe:

Durch konduktometrische Titration mit 0,1 n NaOH ist die Normalität einer HCl- sowie einer CH₃COOH-Lösung zu bestimmen. Die Lösungen sind jeweils einzeln sowie simultan zu titrieren.

Grundlagen:

Die spezifische Leitfähigkeit

$$\chi = \frac{C}{R} \quad [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

(R: Widerstand in Ω

C: Zellkonstante in cm^{-1})

eines Elektrolyten ist in erster Linie von Zahl und Wanderungsgeschwindigkeit der in der Lösung vorhandenen Ionen abhängig. Elektrolyte, die viele und schnell wandernde Ionen enthalten, haben eine große spezifische Leitfähigkeit χ und umgekehrt. Eine Änderung der Leitfähigkeit kann herbeigeführt werden, indem eine Ionenart im Elektrolyten durch eine andere schneller oder langsamer wandernde Ionenart ersetzt wird.

Hierauf beruht das Verfahren der konduktometrischen Titration, mit der die Konzentration eines Elektrolyten bzw. die Zahl der im Elektrolyten vorhandenen Ionen bestimmt werden kann. Man gibt dabei in die zu untersuchende Lösung schrittweise eine sogenannte Titerlösung, d.h. einen Elektrolyten von genau bekannter Konzentration (Ionenzahl). Dessen eine Ionenart A kann eine entsprechende langsamer oder schneller wandernde Ionenart X in dem zu untersuchenden Elektrolyten ersetzen. Man ermittelt durch Beobachtung der Änderung der spez. Leitfähigkeit χ den Punkt, an dem praktisch alle Ionen X durch die entsprechenden Ionen A ersetzt sind (sind an diesem Punkt wirklich **alle** Ionen X ersetzt?). Dieser Punkt heißt Äquivalenzpunkt. Besonders gut lässt sich dabei die Konzentration einer

starken Säure, z.B. einer wässrigen HCl-Lösung, mit einer starken Base, z.B. einer wässrigen NaOH-Lösung, konduktometrisch bestimmen.

In diesem Fall wird das schnell bewegliche H_3O^+ -Ion durch das langsamer bewegliche Basen-Kation (z.B. Na^+) ersetzt, wobei H_3O^+ und OH^- -Ionen zu Wassermolekülen reagieren. Die Leitfähigkeit χ sinkt zunächst proportional zur jeweiligen Gesamtmenge an zugegebener Titerlösung, d.h. zur Zahl der zugegebenen Na^+ -Ionen. Sind praktisch alle H_3O^+ -Ionen durch Basen-Kationen ersetzt, hat χ seinen niedrigsten Wert erreicht; hier liegt der Äquivalenzpunkt. Bei weiterer Zugabe der Titerlösung steigt χ infolge der zunehmenden Elektrolytkonzentration wieder an. Dieser Anstieg ist wegen der ebenfalls schnell beweglichen OH^- -Ionen besonders ausgeprägt. Aus der bis zum Minimum von χ zugegebenen Menge an Titerlösung lässt sich die Zahl der Ionen ermitteln, die ursprünglich in der untersuchten Säure waren.

Man mache sich vor Versuchsbeginn den qualitativen Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit bei allen drei Titrationen klar!

Durchführung:

Die zu untersuchenden Lösungen werden von den technischen Assistenten des Praktikums ausgegeben.

Die Messkolben mit den ausgegebenen Substanzen sind mit destilliertem H_2O auf 100 ml aufzufüllen.

Folgende Lösungen sind zu titrieren:

- a) 50 ml HCl-Lösung,
- b) 50 ml CH_3COOH -Lösung,
- c) 20 ml HCl- + 20 ml CH_3COOH -Lösung.

Man pipettiert jeweils eine genau bekannte Menge einer Lösung in ein mit destilliertem Wasser gut ausgespültes Becherglas (250 ml). In das Becherglas wird ein Hubrührer und eine

Tauchzelle gebracht. Die Lösung muss dabei mindestens 1 cm über den Elektroden stehen, gegebenenfalls ist noch destilliertes Wasser nachzufüllen.

Das digitale Messgerät zeigt direkt die spezifische Leitfähigkeit χ an (welche Größe wird hier eigentlich gemessen?).

Aus einer Bürette lässt man darauf jeweils kleine Mengen (ca. 0,5 ml) 0,1 n NaOH in die Lösung eintropfen.

Nach jeder Zugabe rührt man gut durch und misst die spezifische Leitfähigkeit χ der Lösung in Abhängigkeit von der zugegebenen Gesamtmenge der Titerlösung, bis man den Äquivalenzpunkt deutlich überschritten hat.

Auswertung:

- 1) Die spezifische Leitfähigkeit χ ist gegen das Volumen der zugegebenen NaOH (in ml) aufzutragen. Aus den Äquivalenzpunkten ist jeweils die Normalität der eingesetzten Säurelösungen zu berechnen. Führen Sie für die Titration von HCl eine Fehlerbetrachtung durch. Schätzen Sie dazu den Fehler für jeden einzelnen Messwert sinnvoll ab, berechnen Sie daraus den Fehler für die beiden Geraden und ermitteln Sie den Fehler der Normalität von HCl.
- 2) Erklären Sie den Verlauf der erhaltenen Titrationskurven für alle Systeme.
- 3) Berechnen Sie die Titrationskurve $1/R = f(V(\text{NaOH}))$ für die Titration von 50 ml einer 0,01 n HCl-Lösung mit einer 1 n NaOH-Lösung (Der Verdünnungseffekt kann dabei vernachlässigt werden.). Skizzieren Sie das Ergebnis!

$$1/R = 1/C \cdot 10^{-3} \cdot \sum_i c_i \lambda_i; \quad i = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{OH}^-$$

$$10^{-3} = \text{Umrechnungsfaktor cm}^3 \text{ in l}$$

$$R = \text{Widerstand in } \Omega$$

$$C = \text{Zellkonstante, angenommen } C = 1 \text{ cm}^{-1}$$

$$c_i = \text{Konzentration des Ions } i \text{ in mol/l}$$

$$\lambda_i = \text{Äquivalentleitfähigkeit des Ions } i$$

Verwenden Sie für die Äquivalentleitfähigkeiten folgende Werte:

$$\text{H}^+: 307 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Na}^+: 41 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Cl}^-: 62 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{OH}^-: 167 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(Die Eigenleitfähigkeit von H_2O ist zu vernachlässigen.)

Was man wissen sollte:

Kohlrausches Quadratwurzel-Gesetz, Ostwaldsches Verdünnungsgesetz, Leitfähigkeit von Ionen, Wanderungsgeschwindigkeit, Ionenbeweglichkeit, Extraleitfähigkeit, Grotthusscher Mechanismus, Überföhrungszahlen, Salzbrücke-Diffusionspotential, Grundlagen der Debye-Hückel-Theorie, Nernst-Einstein-Beziehung.