



Leitfähigkeitsmessungen

Ziel des Versuchs

Das Anliegen dieses Praktikumsversuches besteht darin, das Prinzip von Leitfähigkeitsmessungen kennenzulernen, die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit im Fall starker sowie schwacher Elektrolyte experimentell zu erfassen und aus den ermittelten Leitfähigkeitswerten weitere charakteristische Größen der Elektrolytlösungen zu berechnen.

Vorausgesetzte Kenntnisse

Leitfähigkeit, spezifische Leitfähigkeit, Äquivalentleitfähigkeit, Elektrolytische Dissoziation, Dissoziationsgrad, Ostwaldsches Verdünnungsgesetz, Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz, Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung, Starke und schwache Elektrolyte

Theoretische Grundlagen

Durch Leitfähigkeitsmessungen können Ionenkonzentrationen in Lösungen bis zu sehr geringen Werten (ca. $10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) bestimmt werden, woraus sich die Anwendbarkeit dieses Messverfahrens für Qualitätsuntersuchungen (z.B. von Trinkwasser), zur Endpunktindikation in der Maßanalyse (konduktometrische Titration) oder auch für die kontinuierliche Verfolgung von Reaktionsabläufen (kinetische Untersuchungen) ergibt.

1. Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

Für den Widerstand eines beliebigen Leiters gilt die Beziehung:

$$R = \rho \cdot \frac{d}{A} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{d}{A} \quad d = \text{Länge [cm]}; A = \text{Querschnitt [cm}^2\text{]} \quad (1)$$

Die Materialkonstante ρ bezeichnet man als spezifischen Widerstand, ihren reziproken Wert κ als spezifische Leitfähigkeit. Bei metallischen Leitern wird üblicherweise ρ in $[\Omega \cdot \text{cm}]$ angegeben, bei elektrolytischen Leitern κ in $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ bzw. in $[\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$ ($\Omega^{-1} = \text{S} = \text{Siemens}$):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \quad (2)$$

Hierbei stellt $\frac{d}{A}$ einen von der Gestalt des Leiters abhängigen geometrischen Formfaktor dar und wird als Zellkonstante C bezeichnet. Die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit κ beruht folglich auf einer Messung des Widerstandes R bei konstanter Zellkonstante C (Ermittlung der Zellkonstante durch Messung des Widerstandes einer Eichflüssigkeit - meist n/10 KCl-Lösung - mit bekannter spezifischer Leitfähigkeit). Die spezifische Leitfähigkeit hängt stark von der Elektrolytkonzentration ab. Will man das Leitvermögen verschiedener

Elektrolytlösungen untereinander vergleichen, ist es daher zweckmäßig, die spezifische Leitfähigkeit durch die Konzentration zu dividieren. Dieser Quotient wird als molare Leitfähigkeit λ_m [$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$] des Elektrolyten bezeichnet:

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{c_0} \quad c_0 = \text{Konzentration} [mol \cdot l^{-1}] \quad (3)$$

Ebenso erhält man die Äquivalentleitfähigkeit λ [$S \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$] unter Verwendung der Äquivalentkonzentration c_{ev} :

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_{ev}}, \quad c_{ev} = z \cdot c_0 \quad (z = \text{Ladungszahl der Ionen}) \quad (4)$$

2. Elektrolytische Dissoziation

In Lösung zerfällt ein Elektrolyt KA in einem als elektrolytische Dissoziation bezeichneten Vorgang mehr oder weniger vollständig in elektrisch geladene Teilchen (Ionen). Diese stehen mit den undissoziierten Molekülen im Gleichgewicht ($KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$), für welches sich die konventionelle Gleichgewichtskonstante

$$K_c = \left(\frac{c_{K^+} \cdot c_{A^-}}{c_{KA}} \right)_{eq} \quad (5)$$

ergibt. Bezeichnet man den Dissoziationsgrad, d.h. den in Ionen zerfallenen Anteil von KA , mit α und die aus der Einwaage ermittelte Gesamtkonzentration an KA mit c_0 , so betragen die im Gleichgewicht vorliegenden Konzentrationen der Ionen K^+ und A^- je $\alpha \cdot c_0$, während die Konzentration des undissoziierten Elektrolyten im Gleichgewicht durch $c_{KA} = (1 - \alpha) \cdot c_0$ gegeben ist. Setzt man diese Ausdrücke in Gleichung (5) ein, so erhält man das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz:

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha} \quad (6)$$

Der Dissoziationsgrad nimmt danach mit steigender Elektrolytkonzentration c_0 ab.

3. Starke und schwache Elektrolyte

Aus der praktischen Erfahrung heraus, dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nur für schwach dissoziierende Elektrolyte bei geringer Konzentration gültig ist, nicht jedoch z. B. für starke Säuren, wurden die Elektrolyte in zwei Gruppen eingeteilt:

Schwache Elektrolyte dissoziieren gewöhnlich nur wenig ($\alpha \ll 1$). Ihr Dissoziationsgrad variiert in einem größeren Konzentrationsbereich stark (geht bei hohen Konzentrationen gegen Null, bei kleinen Konzentrationen gegen 1). Beispiele hierfür sind schwache, vor allem organische Säuren und Basen sowie einige Salze. (Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes für schwache Säuren)

$$K_s = \frac{(\lambda_m)^2}{(\lambda_\infty - \lambda_m)\lambda_\infty} \cdot c_0 \quad \text{daraus folgt} \quad \frac{1}{\lambda_m} = \frac{1}{\lambda_\infty} + \frac{c_0 \cdot \lambda_m}{K_s \cdot (\lambda_\infty)^2} \quad (7, 8)$$

Starke Elektrolyte dissoziieren dagegen auch bei sehr hohen Konzentrationen praktisch vollständig, d. h. ihr Dissoziationsgrad liegt bei allen Konzentrationen stets in der Nähe des Grenzwertes 1. Hierzu gehören die starken, vor allem anorganische Säuren und Basen sowie die überwiegende Mehrzahl der Salze.

4. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Elektrolytkonzentration

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten der Konzentration c_0 setzt sich aus einem Beitrag der positiven und einem der negativen Ionen zusammen:

$$\kappa = z \cdot c_0 \cdot F(u_+ + u_-) \quad (9)$$

Dabei sind F die Faradaykonstante und u_+ und u_- die „Ionenbeweglichkeiten“, das sind die Quotienten aus Ionengeschwindigkeit v und elektrischer Feldstärke E :

$$u_\pm = \frac{v_\pm}{E} \quad (\text{SI-Einheit der Beweglichkeit: } ms^{-1}/Vm^{-1}). \quad (10)$$

Die Äquivalentleitfähigkeit (Gl. (4)) ist deshalb:

$$\lambda = \alpha \cdot (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (\text{mit der Abkürzung } \lambda_\pm = F \cdot u_\pm) \quad (11)$$

Bei **starken Elektrolyten** ($\alpha = 1$) sollte man eine zur Konzentration proportionale spezifische Leitfähigkeit erwarten (Gl.(9)), die Äquivalentleitfähigkeit sollte konzentrationsunabhängig sein. Das trifft jedoch nicht zu. λ steigt mit fallender Konzentration und strebt einem stoffeigenen Grenzwert, der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung λ_∞ , zu.

Dieses Verhalten starker Elektrolyte kann darauf zurückgeführt werden, dass die Ionenbeweglichkeiten u_+ und u_- mit steigender Konzentration abnehmen, da sich die Ionen einander immer mehr nähern und damit gegenseitig in zunehmendem Maße elektrostatisch beeinflussen. Durch diese interionische (Coulombsche) Wechselwirkung werden die Ionen in ihrer Beweglichkeit behindert, was eine sinkende Äquivalentleitfähigkeit zur Folge hat. Haben dagegen die Ionen einen sehr großen Abstand voneinander, so wird die gegenseitige elektrostatische Beeinflussung zu vernachlässigen sein. In unendlich verdünnten Lösungen treten keine interionischen Wechselwirkungen mehr auf, und die Ionen besitzen ihre größtmögliche Beweglichkeit bzw. Ionenäquivalentleitfähigkeit.

Das Verhältnis

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = f_\lambda \quad f_\lambda = \text{Leitfähigkeitskoeffizient} \quad (12)$$

kann daher bei starken Elektrolyten als Maß für die interionischen Wechselwirkungen betrachtet werden und es gilt

$$\lim_{c \rightarrow 0} f_{\lambda} = 1 \quad (13)$$

Für diese Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit starker Elektrolyte fand Kohlrausch empirisch die Beziehung (Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz)

$$\lambda = \lambda_{\infty} - k\sqrt{c_0} \quad (14)$$

worin k von den Ladungszahlen der Ionen des Elektrolyten abhängt. Durch graphische Darstellung von λ gegen $\sqrt{c_0}$ erhält man eine Gerade, deren Anstieg von der elektrochemischen Wertigkeit des Elektrolyten abhängt. Gleichung (14) gilt zwar nur im Bereich niedriger Konzentrationen ($c_0 < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), eröffnet jedoch die Möglichkeit, durch lineare Extrapolation λ_{∞} zu bestimmen.

Im Fall **schwacher Elektrolyte** ist der Dissoziationsgrad sehr klein ($\alpha \ll 1$), so dass auch bei endlichen Elektrolytkonzentrationen die Konzentration der Ionen sehr gering ist, die interionischen Wechselwirkungen also in erster Näherung vernachlässigt werden können: $f_{\lambda} = 1$. Die Ionen sind dann nicht in ihrer Beweglichkeit behindert und die Ionenäquivalentleitfähigkeit stimmt auch bei endlichen Elektrolytkonzentrationen mit den für unendliche Verdünnung gültigen Werten überein: $\lambda_i = \lambda_{i,\infty}$.

Damit wird

$$\kappa = \alpha \cdot c_0 \cdot z \cdot (\lambda_{+} + \lambda_{-}) = \alpha \cdot c_0 \cdot z \cdot (\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}) = \alpha \cdot c_0 \cdot z \cdot \lambda_{\infty} \quad (15)$$

Man erhält aus dieser Gleichung für den Dissoziationsgrad α

$$\alpha = \frac{\kappa}{c_0 \cdot z \cdot (\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty})} = \frac{\kappa}{c_0 \cdot z \cdot \lambda_{\infty}} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (16)$$

5. Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

Aus Leitfähigkeitsmessungen ist stets nur die Äquivalentleitfähigkeit, d.h. die Summe der Ionenäquivalentleitfähigkeiten, zugänglich; über deren Einzelwerte $\lambda_{i,\infty}$ können jedoch keine Aussagen gemacht werden. Es ist aber bekannt, dass sich die Äquivalentleitfähigkeiten bzw. Beweglichkeiten der Ionen häufig stark unterscheiden. Das geht aus dem Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung hervor, welches bereits von Kohlrausch aus den mit Hilfe von Gl. (14) ermittelten Werten für λ_{∞} abgeleitet wurde. Es besagt, dass sich die Ionen in einer unendlich verdünnten Lösung unabhängig voneinander bewegen. Danach haben z.B. die Cl^{-} -Ionen in unendlich verdünnten Lösungen von HCl oder NaCl dieselbe Beweglichkeit. Bei endlichen Konzentrationen dagegen hängen die Beweglichkeiten infolge der interionischen



Wechselwirkungen vom Gegenion ab. Dieses Gesetz ermöglicht

- Die Berechnung der Differenz der Äquivalentleitfähigkeiten gleichsinnig geladener Ionen bei unendlicher Verdünnung, z. B.:
 - a) $\lambda_{\infty}(KCl) = \lambda_{\infty}(K^+) + \lambda_{\infty}(Cl^-) = 149,9 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
 - b) $\lambda_{\infty}(NaCl) = \lambda_{\infty}(Na^+) + \lambda_{\infty}(Cl^-) = 126,5 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
 - a) – b): $\lambda_{\infty}(K^+) - \lambda_{\infty}(Na^+) = 23,4 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
- Die Berechnung von λ_{∞} für Verbindungen, bei denen die Extrapolationsmethode zu ungenauen Werten führt. Das ist z.B. bei schwachen Elektrolyten der Fall, bei welchen der Dissoziationsgrad α erst bei sehr niedrigen Konzentrationen den Wert 1 erreicht. In diesem Konzentrationsbereich sind aber die Messungen nur mit geringer Genauigkeit ausführbar.

I. Aufgaben für die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit starker sowie schwacher Elektrolyte

- 1.) Es ist die spezifische Leitfähigkeit κ von wässrigen HCl-, NaCl- und Natriumacetat-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen c_o zwischen 10^{-3} und $10^{-2} mol \cdot l^{-1}$ und einer Temperatur von $25^{\circ}C$ zu messen. Aus diesen Werten ist die Äquivalentleitfähigkeit zu berechnen und zusammen mit κ sowie c_o für jede Substanz in Tabellenform aufzulisten.
Schließlich ist λ in Abhängigkeit von $\sqrt{c_o}$ grafisch aufzutragen und aus dem Schnittpunkt der erhaltenen Geraden mit der Ordinatenachse die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (λ_{∞}) zu bestimmen.
- 2.) Es ist die spezifische Leitfähigkeit κ von wässrigen Essigsäurelösungen bei verschiedenen Konzentrationen c_o zwischen 10^{-3} und $10^{-2} mol \cdot l^{-1}$ und einer Temperatur von $25^{\circ}C$ zu messen. Daraus berechnen Sie unter Zuhilfenahme der in Aufgabe 1 bestimmten λ_{∞} -Werte den Dissoziationsgrad α in Abhängigkeit von c_o und stellen den Zusammenhang $\alpha(c_o)$ grafisch dar.
- 3.) Mit den in den Aufgaben 1 und 2 erhaltenen Werten ist die Dissoziationskonstante K der Essigsäure zu berechnen. Dazu wird K für jedes Messwertpaar (κ, c_o) bestimmt und anschließend der Mittelwert gebildet.

Durchführung zu Teil I

Das von einem Thermostaten temperierte Glasgefäß wird mit $150 ml$ destilliertem Wasser gefüllt. Danach ist bis zur Ausführung der ersten Messung einige Minuten zu warten, um eine ausreichende Temperierung der Flüssigkeit zu gewährleisten ($25^{\circ}C$). Da die Leitfähigkeit



einer Lösung die Summe der Leitfähigkeiten von Lösungsmittel und Gelöstem ist, bestimmt man die Leitfähigkeit des reinen Wassers und zieht diesen Wert bei allen weiteren Messungen ab. Anschließend gibt man nacheinander, insgesamt 18 Mal, jeweils 1 ml 0,1 n Elektrolytlösung hinzu, um verschiedene Elektrolytkonzentrationen c_0 zu realisieren, deren Werte jeweils zu berechnen sind. Nach jeder Zugabe wird gut durchgemischt (Magnetrührer!) und die Leitfähigkeit gemessen. Die Reihenfolge der Messungen ist wie folgt zu wählen: Na-Acetat, Essigsäure, NaCl, HCl, wobei zwischen den verschiedenen Messreihen alle mit den Lösungen in Kontakt stehenden Geräte sorgfältig gereinigt werden müssen (mit destilliertem Wasser abspülen).

Die Leitfähigkeitsmessungen werden mit einem Mikroprozessor - Konduktometer LF 537 ausgeführt. Da hierbei eine kommerzielle Leitfähigkeitsmesszelle (Tetracon 96) mit bekannten technischen Daten zur Anwendung kommt, erübrigt sich die experimentelle Bestimmung der Zellkonstante ($C = 0,609 \text{ cm}^{-1}$).

Nach Auswahl des benötigten Messbereiches kann die spezifische Leitfähigkeit κ der jeweiligen Elektrolytlösung vom Display abgelesen werden.

Für Teil I anzugebende Werte:

1. Tabelle der Messwerte: $c; \sqrt{c}; \kappa - \kappa_{H_2O}; \lambda$
2. Grafische Darstellung $\lambda = f(\sqrt{c})$ für NaCl, Natriumacetat und HCl mit Ausgleichsgeraden
3. λ_∞ und $s(\lambda_\infty)$ für NaCl, Natriumacetat, HCl und Essigsäure
4. Dissoziationsgrad der Essigsäure: grafische Darstellung $\alpha = f(c)$
5. Dissoziationskonstante mit Streuung: $K_c; s(K_c)$

$$pK_S\text{-Wert: } pK_S = -\lg K_c$$

II. Aufgaben für die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit schwacher Säuren

- 1.) Es ist die spezifische Leitfähigkeit κ einer $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl-Lösung zu messen, daraus ist der Zusammenhang zwischen der gemessenen Leitfähigkeit und spezifischer Leitfähigkeit κ ($1413 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), die Zellkonstante zu ermitteln und anzuwenden.
- 2.) Es ist die spezifische Leitfähigkeit κ von Wasser (κ_0) und von wässrigen Propionsäure-, Essigsäure-, Ameisensäure-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen c_0 zwischen 10^{-4} und $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ zu messen. Die spezifische Leitfähigkeit ist jeweils durch das zugehörige κ_0 jeder Messreihe zu korrigieren. Aus diesen Werten ist die Äquivalentleitfähigkeit λ und die molare Leitfähigkeit λ_m zu berechnen. Schließlich ist λ in Abhängigkeit von c_0 grafisch aufzutragen.
- 3.) Mit Hilfe des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes ist graphisch λ_∞ zu ermitteln.
- 4.) Mit den in den Aufgaben 6 und 7 erhaltenen Werten sind der Dissoziationsgrad α und die Säurekonstante K_S der jeweiligen Säure zu berechnen. Dazu wird K_S für jedes Messwertpaar (κ, c_0) bestimmt und anschließend der Mittelwert gebildet. Außerdem soll zum Vergleich K_S mit dem entsprechenden Fehler aus der grafischen Analyse bestimmt werden.

Durchführung zu Teil II

Messung der Zellkonstante:

Aus der $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl-Lösung wird in einem 100 ml- Maßkolben eine $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl-Lösung angesetzt. Das gesamte Volumen der $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl-Lösung wird in das durch einen Thermostaten ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) temperierte Glasgefäß gefüllt.

Danach ist bis zur Ausführung der Messung einige Minuten zu warten, um eine ausreichende Temperierung der Flüssigkeit zu gewährleisten ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Vor dem Ablesen der Leitfähigkeit bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ist am Konduktometer LF 537 am rechten



Bedienfeld der Wert der Zellkonstante C auf 1.000 einzustellen.

Nun kann der Messwert für die $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl-Lösung abgelesen werden.

Aus dem Messwert und der tabellierten Leitfähigkeit bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1413 \mu\text{S cm}^{-1}$) wird die Zellkonstante berechnet.

Der neue Wert für die Zellkonstante C wird in das rechte Bedienfeld am Messgerät eingegeben.



Messung der Leitfähigkeit der schwachen Elektrolyte Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure:

Das temperierte Glasgefäß wird mit 100 ml destilliertem Wasser gefüllt.

Danach ist bis zur Ausführung der ersten Messung einige Minuten zu warten, um eine ausreichende Temperierung der Flüssigkeit zu gewährleisten ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Da die Leitfähigkeit einer Lösung die Summe der Leitfähigkeiten von Lösungsmittel und Gelöstem ist, bestimmt man vor jeder Messreihe die Leitfähigkeit des reinen Wassers und zieht diesen Wert bei allen weiteren Messungen ab.

Anschließend gibt man nacheinander insgesamt 10 Mal jeweils 1 ml und 10 Mal 2 ml $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Elektrolytlösung hinzu, um verschiedene Elektrolytkonzentrationen c_i zu realisieren, deren Werte zu berechnen sind.

Nach jeder Zugabe wird gut durchgemischt (Magnetrührer! gleiche Geschwindigkeit) und die Leitfähigkeit gemessen.

Die Reihenfolge der Messungen ist wie folgt zu wählen: Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, wobei zwischen den verschiedenen Messreihen alle mit den Lösungen in Kontakt stehenden Geräte sorgfältig gereinigt werden müssen, das heißt ein mehrmaliges Abspülen mit destilliertem Wasser ist erforderlich.



Nach Auswahl des benötigten Messbereiches kann die spezifische Leitfähigkeit κ der jeweiligen Säurelösung vom Display abgelesen werden.

Für Teil II anzugebende Werte:

1. Tabelle der Messwerte: Messtemperatur T ; c_i ; κ_{H_2O} ; κ
2. Zellkonstante C
3. Spezifische Leitfähigkeit κ , molare Leitfähigkeit λ_m , konzentrationsbezogene Säurekonstante K_S für alle Konzentrationen
4. λ_∞ und $s(\lambda_\infty)$ aus einer geeigneten grafischen Analyse
5. Dissoziationsgrad α
6. Grafische Ermittlung der konzentrationsbezogenen Säurekonstante K_S mit $s(K_S)$
7. eine gesamt-grafische Darstellung des Dissoziationsgrades der Elektrolyte:
 $\alpha = f(c)$
8. eine gesamt-grafische Darstellung der molaren Leitfähigkeit λ_m : $\lambda = f(c)$
9. pK_S –Wert: $pK_S = -\lg K_S$ mit $s(K_S)$

Literatur

Lehrwerk Chemie, Lehrbuch 5: Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, S. 30-45

Kortüm, G.: Lehrbuch Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim (1962), S. 21-24; 130-135, 217-221; 226-231.

Wedler, G.: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Weinheim (1987), S.181-189

Atkins, P.W.: Physikalische Chemie, Weinheim (1990), S. 680-690