

## Leitfähigkeitstiterationen

### Einführung

Üblicherweise werden bei Säure-Base-Titerationen zur Erkennung des Äquivalenzpunktes Farbindikatoren eingesetzt. Wenn allerdings die Lösungen selbst farbig sind, wird dieses Verfahren kaum möglich sein.

Dann muss man eine komplette Titerationskurve mithilfe eines pH-Meters erstellen, um die Wendepunkte und damit den Äquivalenzpunkt festzulegen. Dieses Verfahren heißt **potentiometrische Titeration**.

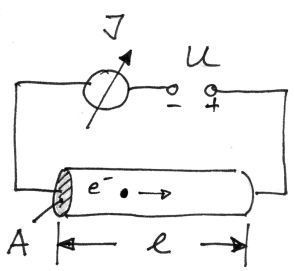
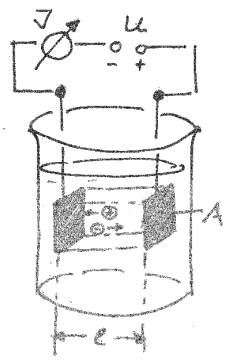
Man aber auch zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Probelösung im Verlauf der Titeration heranziehen. Man spricht dann von einer **Leitfähigkeitstiteration**.

### Leitfähigkeit von Ionenlösungen

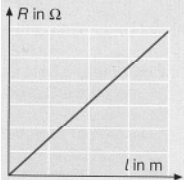
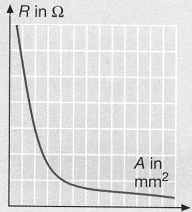
Saure und alkalische Lösungen leiten ebenso wie Salzlösungen den elektrischen Strom (Elektrolytlösungen).

Dieser Stromfluss beruht auf der Wanderung frei beweglicher Ionen unter dem Einfluss der Spannung  $U$ . Die elektrische Leitfähigkeit äußert sich in der gemessenen Stromstärke  $I$ .

Die aus dem Physikunterricht bekannten Gesetzmäßigkeiten lassen sich analog auf Elektrolytlösungen übertragen:

Stromleitung in metallischen Leitern	Stromleitung in Elektrolytlösungen
	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ladungstransport durch wandernde Elektronen.</li> <li>• Der Widerstand hängt von der Leiterlänge <math>l</math> ab.</li> <li>• Der Widerstand hängt von dem Leiterquerschnitt <math>A</math> ab.</li> <li>• Der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur zu (Zunahme der Behinderung durch schwingende Atomrümpfe).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ladungstransport durch wandernde Ionen. <b>Kationen</b> und <b>Anionen</b> tragen beide zur Stromleitung bei.</li> <li>• Der Widerstand hängt vom Abstand der Elektroden <math>l</math> ab.</li> <li>• Der Widerstand hängt vom Elektrodenquerschnitt <math>A</math> ab.</li> <li>• Der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur ab (Abnahme der Viskosität der Lösung)</li> </ul>

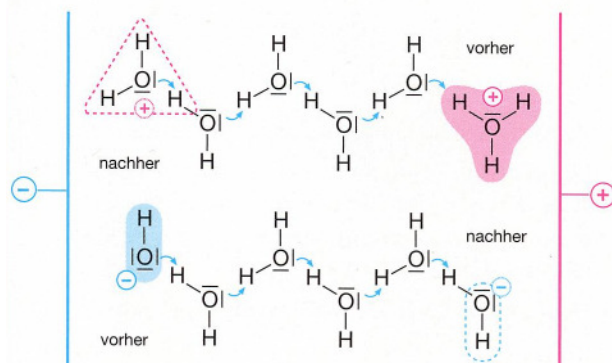
## Wichtige Größen

Größe	Festlegung	Einheit	Kommentar
Widerstand R (Spannung U, Stromstärke I)	$R = \frac{U}{I}$	$1\Omega (\text{Ohm}) = 1 \frac{\text{V}}{\text{A}}$	Ohmsches Gesetz
Leitwert G	$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$	$1\text{S (Siemens)} = \frac{1}{\Omega}$	
Spezifischer Widerstand $\rho$ (Elektrodenoberfläche A, Elektrodenabstand l)	$\rho = R \cdot \frac{A}{l}$	$1\Omega \cdot \text{cm}$	<p>Herleitung am Beispiel eines Drahtes:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Der Widerstand eines Drahtes ist proportional zu seiner Länge l: <math>R \sim l</math></li> </ol>  <ol style="list-style-type: none"> <li>Der Widerstand eines Drahtes ist proportional zum Kehrwert seiner Querschnittsfläche: <math>R \sim 1/A</math></li> </ol>  <ol style="list-style-type: none"> <li>Der Widerstand eines Drahtes hängt von seiner Stoffart ab. Alle drei einzelnen Beziehungen lassen sich durch einer einzigen Formel beschreiben:</li> </ol> $R = \rho \cdot \frac{l}{A}$
Elektrische Leitfähigkeit oder spezifische Leitfähigkeit $\kappa$ (sprich: Kap-pa) (Zellkonstante l/A)	$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A}$ $\kappa = G \cdot \frac{l}{A} = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{A}$	$\frac{1\text{S}}{\text{cm}} = \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}$	Diese Größe wird von Leitfähigkeitsmessgeräten angezeigt!
Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda_{\text{eq}}$ (Betrag der Ionenladung z, Stoffmengenkonzentration c)	$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa}{z \cdot c}$	$\frac{1\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} = \frac{1\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{mol}}$	<p>Um Werte der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte miteinander vergleichen zu können, muss man:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Die spezifische Leitfähigkeit auf eine bestimmte Konzentration normieren, d.h. man muss <math>\kappa</math> durch die Konzentration c der Lösung teilen.</li> <li>Berücksichtigen, dass wandernde Ionen gemäß ihrer unterschiedlichen Ladung auch unterschiedliche Ladungen transportieren (z.B. <math>\text{Na}^+</math> und <math>\text{Cu}^{2+}</math>), d.h. man muss <math>\kappa</math> durch die Ionenladung z teilen.</li> <li>Die neue Größe nennt man Äquivalentleitfähigkeit <math>\Lambda_{\text{eq}}</math>.</li> <li>Aus 1., 2. und 3. folgt: <math>\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa}{z \cdot c}</math></li> </ol>
Ionenäquivalentleitfähigkeit $\lambda_+, \lambda_-$	$\lambda_+ + \lambda_- = \Lambda_{\text{eq}}$	$\frac{1\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} = \frac{1\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{mol}}$	Für verdünnte Lösungen setzt sich die Äquivalentleitfähigkeit additiv aus den Beiträgen von Kationen und Anionen zusammen:

			<p>Man teilt die Elektrolysezelle in drei Bereiche auf: Anodenraum, Mittelraum und Kathodenraum:      Entsprechend ihrer Ionenäquivalentleitfähigkeit wandern pro Zeiteinheit 2 Kationen von links nach rechts. In demselben Zeitraum wandern 3 Anionen von rechts nach links. In Summe werden 5 Anionen und 5 Kationen zur Abscheidung kommen. Zur Leitfähigkeit haben die schnelleren Anionen relativ gesehen mehr beigetragen. Die Gesamtleitfähigkeit ist durch die Summe beider Ionenäquivalentleitfähigkeiten gegeben.</p>
--	--	--	--

### Ionenäquivalentleitfähigkeiten einiger Ionen

Kation	$\lambda_+$	Anion	$\lambda_-$
H <sup>+</sup>	349,7	OH <sup>-</sup>	199,2
Li <sup>+</sup>	38,7	F <sup>-</sup>	55,4
Na <sup>+</sup>	50,1	Cl <sup>-</sup>	76,4
K <sup>+</sup>	73,5	Br <sup>-</sup>	78,14
Ag <sup>+</sup>	61,9	I <sup>-</sup>	76,8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,5	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9
Mg <sup>2+</sup>	53,0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,5
Ca <sup>2+</sup>	59,5	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	85,0
Ba <sup>2+</sup>	63,6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80,0
Cu <sup>2+</sup>	53,6	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5
Zn <sup>2+</sup>	52,8	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	68,4



Beim Vergleich der Ionenäquivalentleitfähigkeiten ist zu beachten, dass Ionen in wässriger Lösung hydratisiert vorliegen. Kleine sowie mehrfach geladene Ionen sind aufgrund der größeren Ladungsdichte stärker hydratisiert und deshalb weniger beweglich.

Besonders große Ionenbeweglichkeiten und damit auch Ionenäquivalentleitfähigkeiten weisen Oxoniumionen sowie Hydroxidionen auf. Diese Sonderstellung hängt mit der Nahordnungsstruktur des Wassers zusammen (entsprechend große Unterschiede bestehen in nicht wässrigen Lösungsmitteln nicht). Im Wasser wird durch den Auf- und Abbau von Wasserstoffbrückenbindungen ein rascher Ladungstransport ermöglicht, ohne dass dazu die eigentliche „Wanderung“ von Oxoniumionen oder Hydroxidionen erforderlich ist (Leitungsmechanismus nach (Grotthus 1805)).

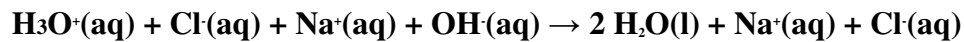
## Leitfähigkeitstiterationen

### Salzsäure mit Natronlauge

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei einer konduktometrischen Titration soll an den Säure-Base Titrationen von Salz- und Essigsäure mit Natronlauge sowie Bariumhydroxid mit Schwefelsäure und an der Fällungstiteration von Chlorid-Ionen mit Silbernitrat dargestellt werden.

Bei der Titration von **Salzsäure** mit Natronlauge nimmt die Leitfähigkeit zunächst ab, da die

Oxonium-Ionen mit den Hydroxid-Ionen reagieren (Neutralisation) und durch die weniger beweglichen Natrium-Ionen ersetzt werden.



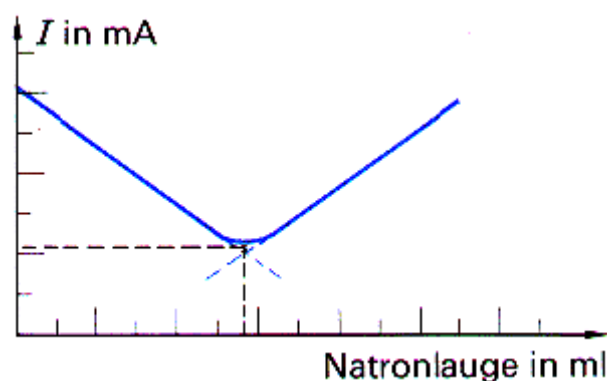
Salzsäure      Natronlauge

Am Äquivalenzpunkt liegen nur noch Natrium- und Chlorid-Ionen vor, die Leitfähigkeit hat folglich ein Minimum erreicht, obwohl sich im Vergleich zur ursprünglichen Salzsäure in diesem Stadium der Titration die Anzahl der Ionen nicht verändert hat. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge steigt die Leitfähigkeit der Lösung wegen der Zunahme der Hydroxid-Ionen wieder an. Die Konzentrationsverminderung durch Erhöhung des Gesamtvolumens ist dabei vernachlässigbar klein.

zeitlicher Ablauf	Vorliegende Ionen	(Autoprotolyse des Wassers vernachlässigt)	Leitwert
Fortschreiten der Titration ↓	vor Titrationsbeginn	$\text{H}_3\text{O}^+$ $\text{Cl}^-$	gegebenen Anfangswert
	Titrationbeginn bis Äquivalenzpunkt	$\text{H}_3\text{O}^+$ $\text{Cl}^-$ $\text{Na}^+$	nimmt ab
	Äquivalenzpunkt	$\text{Cl}^-$ $\text{Na}^+$	minimal
	nach dem Äquivalenzpunkt	$\text{Cl}^-$ $\text{Na}^+$ $\text{OH}^-$	steigt an

Titration von Salzsäure mit Natronlauge.

Der Äquivalenzpunkt wird graphisch ermittelt. Man trägt die Stromstärke, die bei konstanter Spannung der Leitfähigkeit proportional ist, gegen das Volumen der zugesetzten Natronlauge auf. Den Äquivalenzpunkt erhält man durch Extrapolation der „Kurvenäste“ bis zum Schnittpunkt.



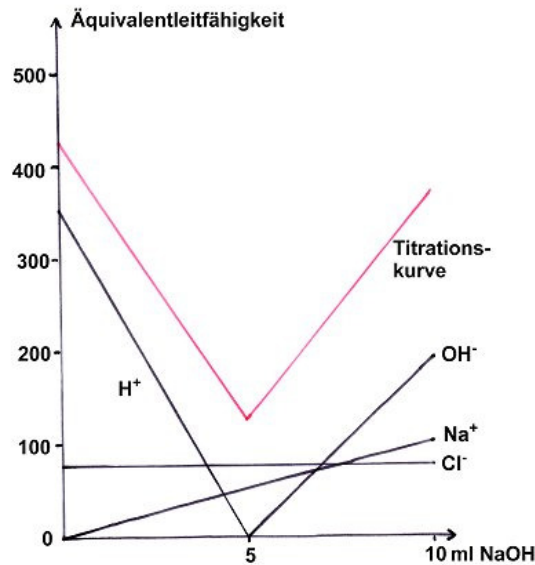
Titrationkurve der Titration von Salzsäure mit Natronlauge.

### Konstruktion des Leitfähigkeitsgraphen aus den Leitfähigkeiten der einzelnen Ionen:

(nach Bume dc2.uni-bielefeld.de)

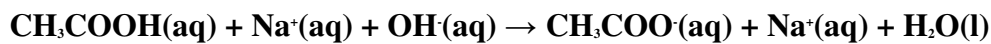
Dieses Bild können wir auch aus den Äquivalenzleitfähigkeiten der einzelnen Ionen konstruieren. Dazu zeichnen wir für jede Ionenart den Verlauf ihres Beitrags zur Gesamtleitfähigkeit ein. Wir erhal-

ten somit vier Geraden. Anschließend werden für jeden ml-Wert die Ordinatenabschnitte addiert. Daraus ergibt sich der bekannte Verlauf der beiden Äste der Titrationskurve.

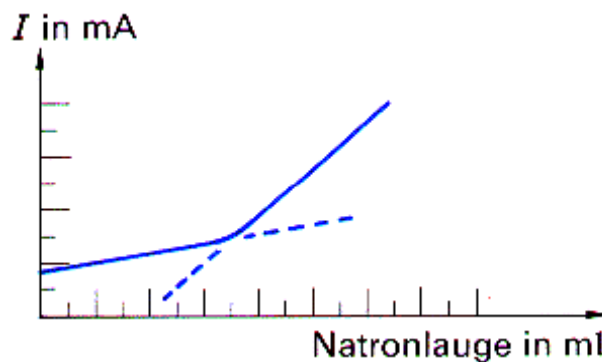


### Essigsäure mit Natronlauge

Die Titration der **Essigsäure-Lösung** zeigt einen anderen Kurvenverlauf. Die Leitfähigkeit steigt bei Zugabe von Natronlauge bis zum Äquivalenzpunkt leicht, dann stark an. Als schwache Säure ist Essigsäure nur geringfügig protolysiert. Mit den zugesetzten Hydroxid-Ionen reagieren die Essigsäure-Moleküle unter Bildung von Acetat-Ionen:



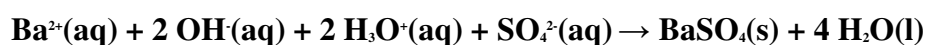
Die Ionenkonzentration nimmt demnach während der Titration zu. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes steigt die Leitfähigkeit durch die Zunahme der Hydroxid-Ionen stärker an.

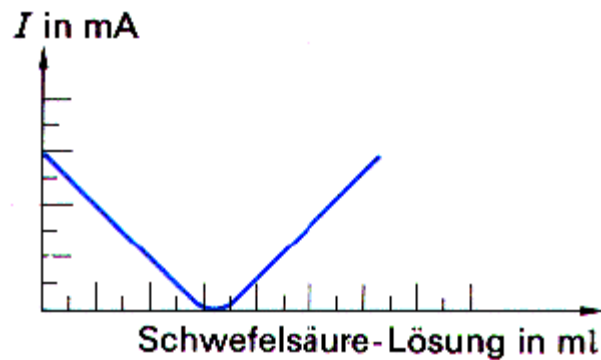


Titration von Essigsäure mit Natronlauge.

### Bariumhydroxid mit Schwefelsäure

Bei der Titration der **Bariumhydroxid-Lösung** sinkt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunktes fast bis auf Null ab; denn zusätzlich zur Neutralisation der Hydroxid-Ionen fällt schwer lösliches Bariumsulfat aus, so dass die Ionenkonzentration fast auf Null absinkt:



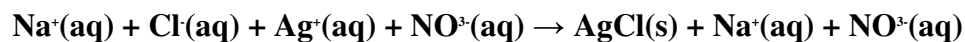


Titration von Bariumhydroxid mit Schwefelsäure, ein Beispiel für eine kombinierte Fällungs- und Säure-Base-Titration.

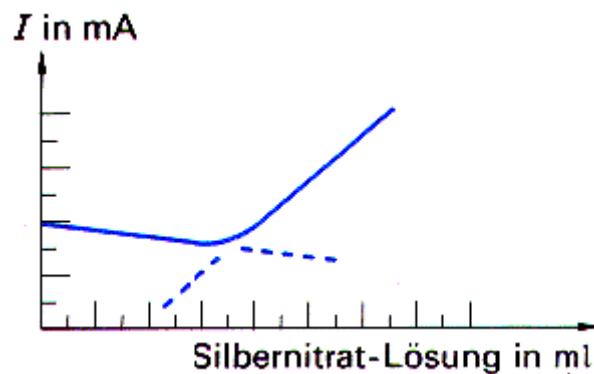
### Natriumchloridlösung mit Silbernitratlösung

Konduktometrische Titrationsen können sowohl bei Säure-Base- als auch bei Fällungstirationen eingesetzt werden. Ein Beispiel einer Fällungstiration ist die Titration einer **Natriumchlorid-Lösung** mit Silbernitrat-Lösung.

Die Chlorid-Ionen reagieren mit den zugesetzten Silber-Ionen zu sehr schwer löslichem Silberchlorid:




In der Lösung werden die Chlorid-Ionen durch Nitrat-Ionen ersetzt, deren Beweglichkeit nur geringfügig kleiner ist. Daher nimmt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt auch nur wenig ab und steigt dann aber wegen der Zunahme der Ionenkonzentration stark an.



Fällungstiration von Kochsalz-Lösung mit Silbernitrat-Lösung.

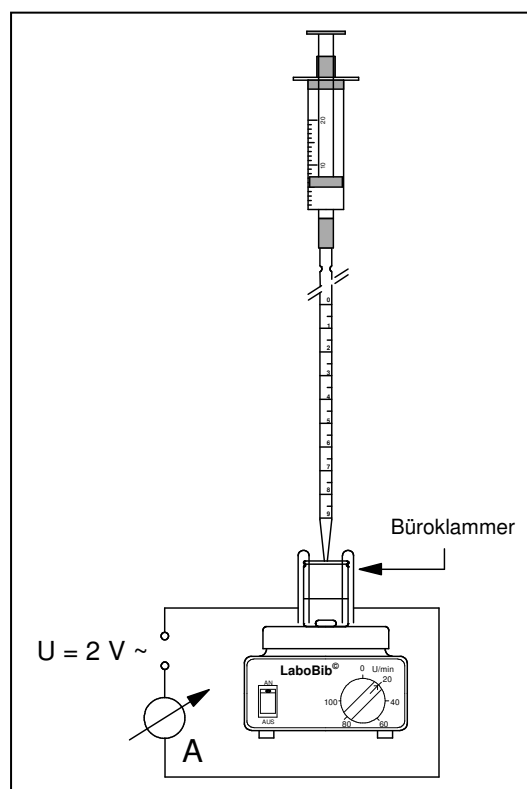
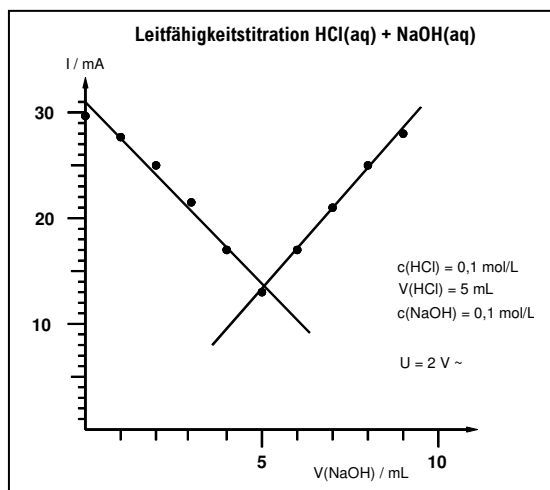
## Leitfähigkeitstiteration

118

<b>Geräte:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Messpipette (10 mL)</li> <li>• 20 mL-Spritze</li> <li>• Silikon Schlauchadapter</li> <li>• Rollrandglas</li> <li>• 2 Aktenklammern (5cm)</li> <li>• Magnetrührer</li> <li>• Rührfisch</li> <li>• Messschnüre</li> <li>• 2 Miniaturkrokodklemmen mit Messschnur</li> <li>• Amperemeter (30 mA)</li> <li>• Spannungsquelle (2V ~)</li> </ul>	<b>Chemikalien:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Salzsäure <math>c(\text{HCl}) = 0,1</math> mol/L</li> <li>• Natronlauge <math>c(\text{NaOH}) = 0,1</math> mol/L (Xi)</li> </ul>	<b>Sicherheit:</b> 
--	--	---

**Durchführung:**

- Die Apparatur zur Bestimmung der Leitfähigkeit wird gemäß der Abbildung zusammengebaut.
- Im Rollrandglas befinden sich 5 mL Salzsäure.
- Es werden jeweils 1mL Natronlaugeportionen hinzugefügt und die Stromstärke gemessen.

**Messergebnisse:**

Zugabe an NaOH V(NaOH)/mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Stromstärke I/mA	29,7	27,8	25	21,5	17	13	17	21	25	28