

Konduktometrie - Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Theoretische Grundlagen, Berechnungen und praktische Messungen

Inhalt

1.1	Elektrische Leitfähigkeit - Grundlagen	D00 - 1
1.2	Leitfähigkeit bei starken Elektrolyten	D00 - 4
1.3	Leitfähigkeit bei schwachen Elektrolyten	D00 - 5
2.1	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	D00 - 7
2.2	Die Polarisation	D00 - 8
3	Leitfähigkeitstitrationsen - Näherungsrechnungen	D00 - 9
3.1	Simulation: starke Säuren mit starken Basen	D00 - 9
3.2	Simulation: schwache Säuren mit starken Basen	D00 - 12
3.3	Simulation: Natriumchlorid- mit Silbernitrat- Lösung	D00 - 14
3.4	Auswertung von Leitfähigkeitstitrationsen	D00 - 15
4	Praktische Messung der elektrischen Leitfähigkeit	D00 - 16
4.1	Leitfähigkeitselektroden	D00 - 16
4.1.1	Der Umgang mit den Elektroden	D00 - 17
5	Materialien für den Unterricht	D00 - 19
6	Literatur	D00 - 20

1. Leitfähigkeit - Grundlagen

Ähnlich wie bei Metallen gilt auch für Lösungen bei konstanter Temperatur das Ohmsche Gesetz: Die **Stromstärke I** ist proportional zur angelegten **Spannung U**. Der Proportionalitätsfaktor ist der elektrische **Widerstand R** (Einheit: Ω [Ohm])

$$U = R \cdot I \qquad R = \frac{U}{I} \qquad \text{Einheit: } \frac{\text{V}}{\text{A}} = \Omega \text{ (Ohm)}$$

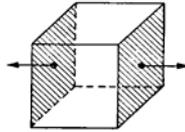
Der Widerstand R ist seinerseits abhängig von der Geometrie des Leiters (**Länge l und Querschnitt A**) und von einer für das Material des Stoffes spezifischen Größe, von dem **spezifischen Widerstand ρ**

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \qquad \text{Einheit: } \Omega$$

umgeformt erhält man entsprechend

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \qquad \text{Einheit: } \Omega \cdot \frac{\text{mm}^2}{\text{m}}$$

Mißt man den elektrischen Widerstand eines Würfels mit der Kantenlänge 1 cm, so entspricht das Meßergebnis dem spezifischen Widerstand des Würfelmaterials.



In Lösungen könnte man genauso verfahren. Allerdings interessiert den Chemiker eher, wie gut ein Stoff leitet, so daß er die für ihn bequemere Größe **Leitwert G** (Einheit S [Siemens]), als den reziproken Widerstand benutzt.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l} \quad \text{Einheit: } \frac{1}{\Omega} = \text{S bzw. mS}$$

Entsprechendes gilt für den spezifischen Widerstand, dessen Kehrwert die **spezifische Leitfähigkeit κ** genannt wird.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = G \cdot \frac{l}{A} \quad \text{Einheit: } \frac{\text{S}}{\text{m}} \quad \text{meist: } \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$$

Der geometrische Faktor (Abstand und wirksame Oberfläche) ist die sogenannte **Zellkonstante K**

$$K = \frac{l}{A} \quad \text{Einheit: } \frac{1}{\text{m}} \quad \text{meist: } \frac{1}{\text{cm}}$$

Die meisten Meßgerätehersteller bemühen sich, Leitfähigkeitsmeßzellen mit einer Zellkonstanten $K = 1 \text{ cm}^{-1}$ zu bauen, sodaß über die Leitwertmessung direkt die spezifische Leitfähigkeit zugänglich ist. Entsprechend verwirrend sind auch die Aufdrucke für die Meßbereiche auf den Meßgeräten.



Ist die Zellkonstante $K = 1$ sind **Leitwert G** und **spezifische Leitfähigkeit κ** zahlenmäßig identisch. Die Einheiten sind aber unterschiedlich. Anstelle der spezifischen Leitfähigkeit wird auch häufig der Begriff elektrische Leitfähigkeit benutzt.

In einer für Schulzwecke genügenden Apparatur mißt man die spezifische Leitfähigkeit von Lösungen (κ_M) über eine Strommessung (I_M) bei konstanter Wechselspannung. Um daraus die spezifische Leitfähigkeit zu erhalten, führt man bei der gleichen Spannung eine weitere Strommessung mit einer sogenannten Kalibrierlösung (I_E), deren spezifische Leitfähigkeit (κ_E) bekannt ist, durch. Da Stromstärke und Leitfähigkeit direkt proportional sind, gilt:

$$\frac{I_M}{I_E} = \frac{\kappa_M}{\kappa_E} \Rightarrow \kappa_M = \frac{I_M \cdot \kappa_E}{I_E} \quad \text{Einheit: } \frac{\text{S}}{\text{m}} \quad \text{meist: } \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$$

Leider ist die spezifische Leitfähigkeit für Lösungen keine direkt stoffspezifische Größe, da die Konzentration des gelösten Stoffes eine große Rolle spielt. Aus diesem Grunde bezieht man die spezifische Leitfähigkeit κ auf die Ionenkonzentration c , genauer auf die **Äquivalentkonzentration $z^* \cdot c$** . Dabei ist z^* die Äquivalentzahl, die abhängig von der einzugehenden Reaktion die Anzahl der Äquivalente angibt.

Beispiel: Bei der Reaktion mit NaOH entspricht eine H_2SO_4 - Stoffmengenkonzentration von 0.1 mol/L einer H_2SO_4 - Äquivalentkonzentration von 0.2 mol/L.

Man definiert die **Äquivalentleitfähigkeit Λ** :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z^* \cdot c} \quad \text{Einheit: } \frac{\text{m}^2}{\Omega \cdot \text{mol}} \quad \text{meist: } \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$

Damit hat man eine von der Konzentration nahezu unabhängige Größe. In Wirklichkeit ist es jedoch so, daß die Ionen (mit ihren Hydrathüllen) sich gegenseitig anziehen bzw. abstoßen und sich bei der Wanderung (Leitfähig-

keitsmessung) gegenseitig behindern. Daher nimmt die Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Konzentration ab. Extrapoliert man nun einen Graphen $\kappa \rightarrow \Lambda$ für unendliche Verdünnung, so erhält man eine **Äquivalentleitfähigkeit für unendliche Verdünnung** Λ_{∞} . Sie ist natürlich nun eine stoffspezifische Größe und konzentrationsunabhängig.

Sie läßt sich aus den **Ionenleitfähigkeiten** l^+ bzw. l^- der einzelnen Kationen bzw. Anionen berechnen.

$$\Lambda_{\infty} = (l^+ + l^-) \quad \text{Einheit: } \frac{\text{m}^2}{\Omega \cdot \text{mol}} \quad \text{meist: } \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$

Ionenleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung			
Kationen	l^+ $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	Anionen	l^- $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,6
Li ⁺	38,6	F ⁻	55,4
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,4
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
Rb ⁺	77,8	J ⁻	76,8
Cs ⁺	72,2	N ₃ ⁻	69,0
Ag ⁺	61,9	NO ₃ ⁻	71,5
Tl ⁺	74,7	ClO ₃ ⁻	64,6
NH ₄ ⁺	73,5	BrO ₃ ⁻	55,7
CH ₃ NH ₃ ⁺	58,7	ClO ₄ ⁻	67,3
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	51,8	JO ₄ ⁻	54,5
(CH ₃) ₃ NH ⁺	47,2	ReO ₄ ⁻	54,9
N(CH ₃) ₄ ⁺	44,9	HCO ₃ ⁻	44,5
N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	32,6	HCOO ⁻	54,5
N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺	23,4	CH ₃ COO ⁻	40,9
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	19,4	CNCH ₃ COO ⁻	41,8
N(C ₅ H ₁₁) ₄ ⁺	17,4	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	35,8
1/2 Be ²⁺	45,0	CH ₃ (CH ₂) ₂ COO ⁻	32,6
1/2 Mg ²⁺	53,0	Benzoat ⁻	32,2
1/2 Ca ²⁺	59,5	Pikrat ⁻	30,4
1/2 Sr ²⁺	59,4	1/2 SO ₄ ²⁻	80,0
1/2 Ba ²⁺	63,6	HSO ₄ ⁻	50,0
1/2 Cu ²⁺	56,6	1/2 C ₂ O ₄ ²⁻	74,1
1/2 Zn ²⁺	52,8	1/2 CO ₃ ²⁻	69,3
1/2 Co ²⁺	55,0	1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	100,9
1/2 Fe ²⁺	54,0	1/3 PO ₄ ³⁻	69,0
1/3 Fe ³⁺	68,0	1/2 HPO ₄ ²⁻	33,0
1/3 Al ³⁺	61,0	H ₂ PO ₄ ⁻	33,0
1/3 La ³⁺	69,7	1/4 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110,5
1/3 Ce ³⁺	69,8		

Häufig werden in den Büchern allerdings die **Ionenbeweglichkeiten** u^+ bzw. u^- angegeben. Aus ihnen erhält man die Ionenleitfähigkeiten l durch Multiplikation mit der **Faraday-Konstanten** $F = 96\,487 \text{ A} \cdot \text{s/mol}$. Die Äquivalentleitfähigkeit für unendliche Verdünnung Λ_{∞} berechnet sich entsprechend:

$$\Lambda_{\infty} = F \cdot (u^+ + u^-) \quad \text{Einheit: } \frac{\text{m}^2}{\Omega \cdot \text{mol}} \quad \text{meist: } \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$

Die außergewöhnlich großen Ionenleitfähigkeiten bei H^+ und bei OH^- lassen darauf schließen, daß in diesen Fällen die Ladung auf ungewöhnliche Weise transportiert werden kann: Die Ionen bewegen sich selbst gar nicht so schnell, sondern übergeben über die Wasserstoffbrücke ein Proton bzw. eine Protonenlücke.

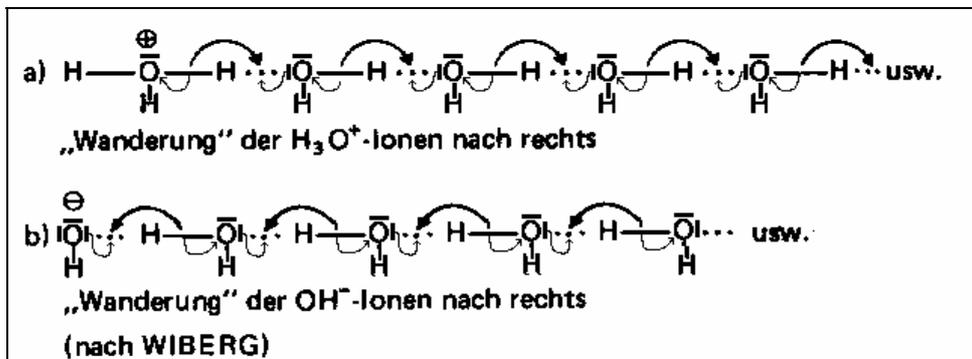


Abb. 2 Verdeutlichung der großen Ionenleitfähigkeiten der H_3O^+ und OH^- - Ionen [1]

1.2 Leitfähigkeit bei starken Elektrolyten

Stark bedeutet: vollständig dissoziiert. Es gilt näherungsweise das empirisch aufgestellte Gesetz von Kohlrausch:

$$\Lambda_c = \Lambda_\infty - A \cdot \sqrt{c} \quad \text{Einheit: } \frac{m^2}{\Omega \cdot mol} \text{ meist: } \frac{S \cdot cm^2}{mol}$$

Dabei sollte A (der sogenannte Arrhenius-Faktor) für einwertige Ionen etwa im Bereich von etwa 70 -100 liegen. Durch Auftragen von Λ_c gegen \sqrt{c} kann man also Λ_∞ und A erhalten und auf Grund dieser Größen auch Konzentrationen von Lösungen ermitteln.

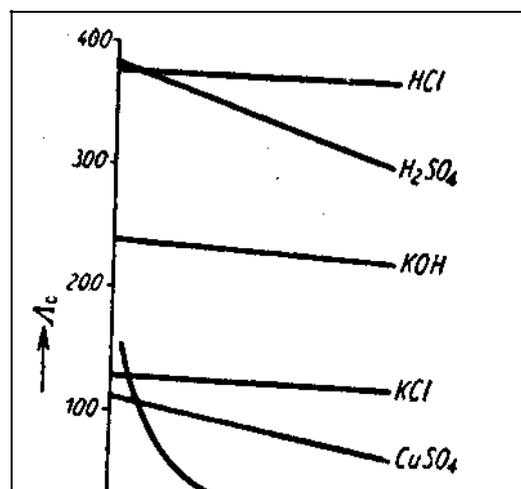


Abb. 3 Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Wurzel der Konzentration [6]

Theoretische Rechnungen zur Äquivalentleitfähigkeit.

Aus den tabellierten Ionenleitfähigkeiten lassen sich für verdünnte Lösungen (auch Gemische) die Äquivalentleitfähigkeiten über die Grenzleitfähigkeiten (=Äquivalentleitfähigkeit für unendliche Verdünnung) berechnen

$$\Lambda_\infty = \sum l^+ + \sum l^-$$

Unbekannte Grenzleitfähigkeiten lassen sich durch Messungen von Salzen mit entsprechenden Ionen und geschickte Umrechnung ermitteln.

Beispiel: Berechnung der Grenzleitfähigkeit von HAC

Aus der Summe der Grenzleitfähigkeiten von H^+ und Cl^- und Na^+ und Ac^- werden die Ionenleitfähigkeiten von Na^+ und Cl^- wieder abgezogen und man erhält die Grenzleitfähigkeit von HAC.

$$\Lambda_{\infty}(\text{HAc}) = \Lambda_{\infty}(\text{HCl}) + \Lambda_{\infty}(\text{NaAc}) - \Lambda_{\infty}(\text{NaCl})$$

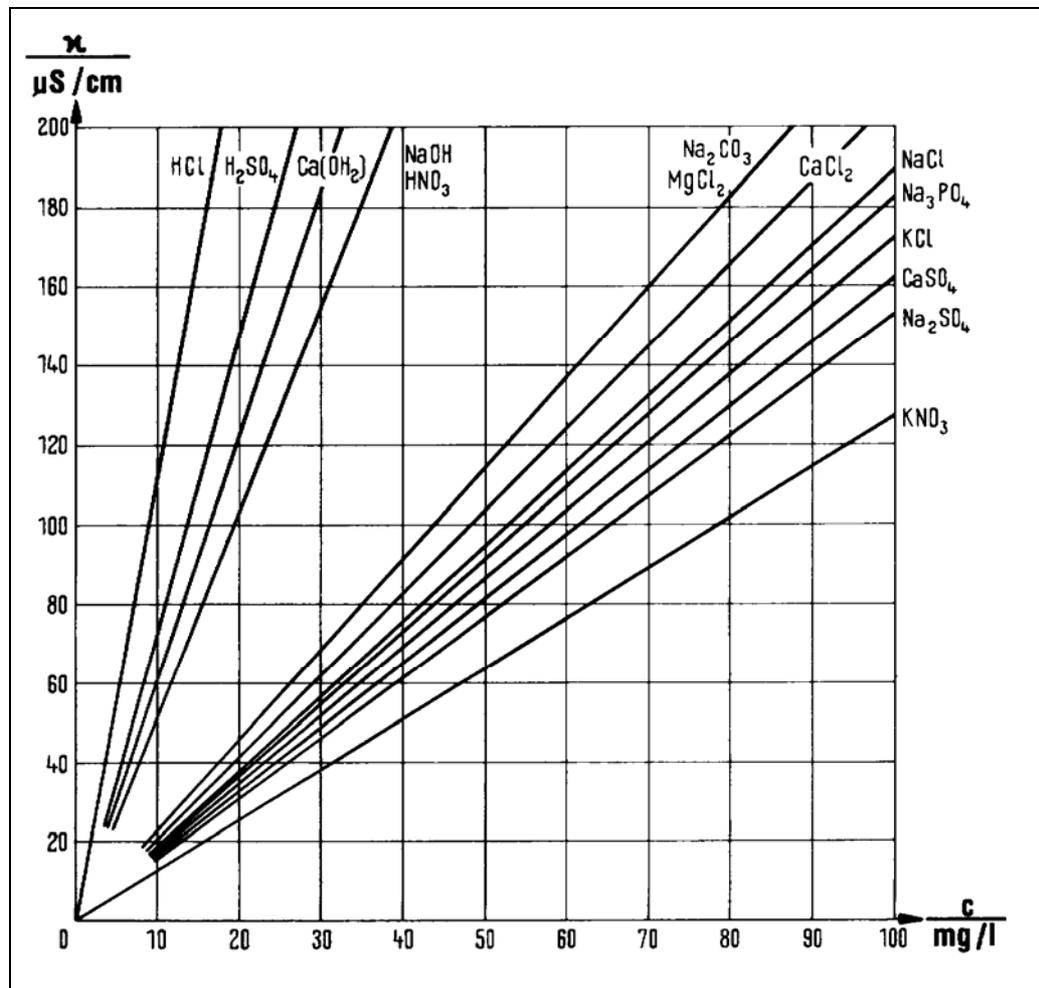


Abb. 5. Leitfähigkeit verdünnter Lösungen [7]

Grobe Abschätzungen der Leitfähigkeit

Aus den linearen Abhängigkeiten des Leitwertes von der Konzentration in Abbildung 5 kann man entnehmen, daß es trotz aller komplizierten Theorien über die spezifische elektrische Leitfähigkeit erlaubt sein muß, den Leitwert grob nach folgender Formel zu berechnen.

$$G = \sum c \cdot \Gamma^+ + \sum c \cdot \Gamma^-$$

1.3 Leitfähigkeit bei schwachen Elektrolyten

Bei schwachen Elektrolyten erhöht sich entsprechend dem MWG relativ die Anzahl der dissoziierten Moleküle, so daß bei Verdünnung eine sehr starke Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit Λ auftritt. Bei unendlicher Verdünnung ist der Maximalwert erreicht, d.h. der Elektrolyt ist vollständig in Ionen zerfallen.

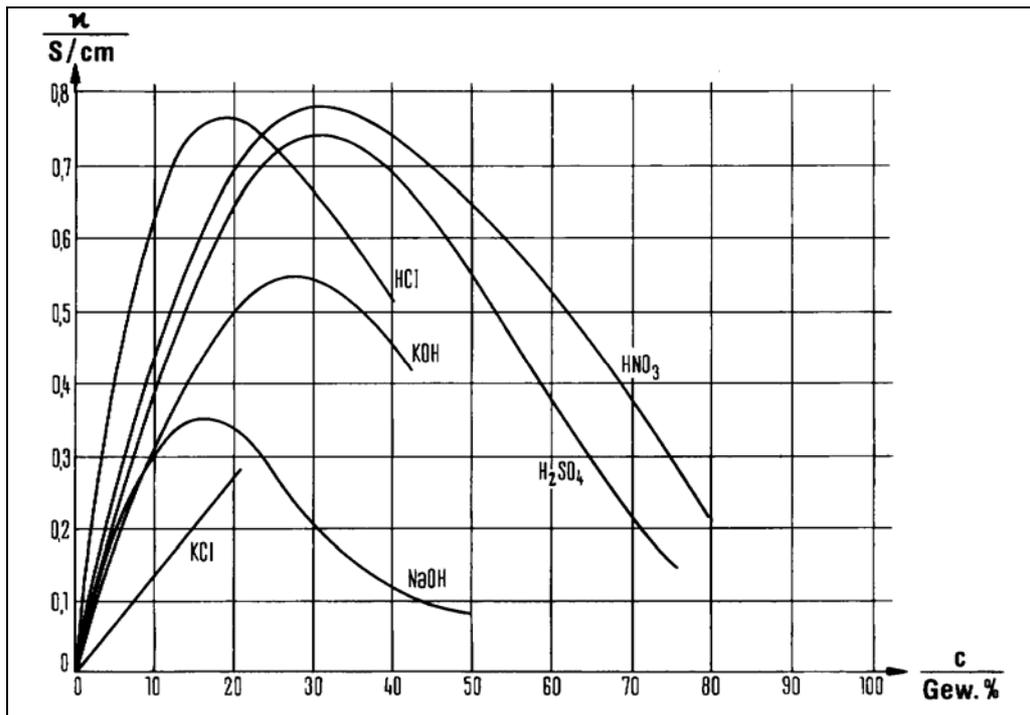
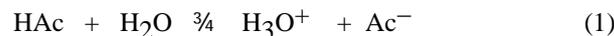


Abb. 4: Leitfähigkeit konzentrierter Lösungen [7]

Beispiel: Essigsäure.

Die Essigsäure ist eine schwache Säure, das heißt, sie ist nur zum Teil nach folgender Gleichung dissoziiert:



Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, gilt das Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} \quad (2)$$

bzw. für die entsprechende Säurekonstante:

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \quad (3)$$

Zur Erleichterung bei der Auswertung von Leitfähigkeitsmessungen führt man den **Dissoziationsgrad α** ein:

$$\alpha = \frac{\text{Anteil der dissoziierten Moleküle}}{\text{Gesamtzahl der Moleküle (vorher)}} \quad (4)$$

(Bei unendlicher Verdünnung wäre $\alpha = 1$). Für die Reaktion von Wasser mit Essigsäure der Anfangskonzentration c_0 gilt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{Ac}^-) = \alpha \cdot c_0 \quad (5)$$

und für die Konzentration der undissoziierten Essigsäure:

$$c(\text{HAc}) = c_0 - \alpha \cdot c_0 \quad (6)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen in das Massenwirkungsgesetz gelangt man zum Gesetz von Ostwald.

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

Da der Dissoziationsgrad α ein Verhältnis darstellt, läßt sich bei Betrachtung der Leitfähigkeit Gleichung (4) auch in folgender Form schreiben:

$$\alpha = \frac{\text{Äquiv. Leitfähigk. der diss. Moleküle}}{\text{Äquiv. Leitfähigk. der Essigsäure}(c \rightarrow 0)} = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty} \quad (8)$$

Man kann also für unterschiedliche Konzentrationen den Dissoziationsgrad nach Gleichung (8) bestimmen und mit dessen Hilfe aus Gleichung 7 die Dissoziationskonstante berechnen (Arbeitsblatt D04)

2.1 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Die Temperaturabhängigkeit ist ein sehr heikles Kapitel bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Auch wenn einige Geräte mit "Temperaturkompensation" echte Ergebnisse vorgaukeln, ist diese nicht in den Griff zu bekommen.

Die Gründe dafür sind sehr vielfältig. Bei sehr verdünnten Lösungen ändert sich z.B. die Eigendissoziation des Wassers - aber auch dessen Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur - bei konzentrierteren Lösungen ist vor allen Dingen die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten für die Unüberschaubarkeit verantwortlich.

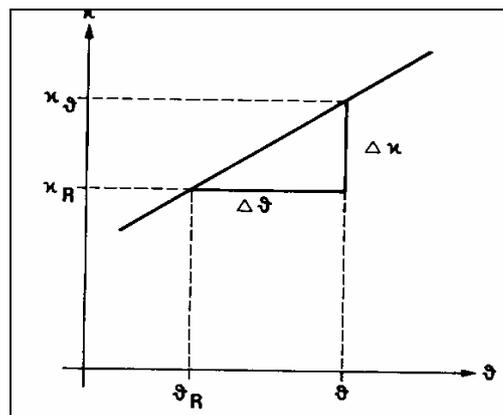


Abb. 6: Definition des Temperaturkoeffizienten [7]

In der Literatur ist die Möglichkeit einer Temperaturkorrektur durch den Temperaturkoeffizienten α beschrieben.

$$\alpha = \frac{\Delta\kappa}{\Delta\theta \cdot \kappa_R}$$

$\Delta\kappa$	=	Änderung der Leitfähigkeit
$\Delta\theta$	=	Temperaturänderung
κ_R	=	Leitfähigkeit bei der Bezugstemperatur

In der Literatur wird daraufhin umgerechnet nach folgender Gleichung

$$\kappa_R = \kappa \cdot \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{100\%} \cdot (\theta - \theta_R)}$$

Allerdings ist α wieder selbst von der Temperatur, von der Art der Ionen und deren Konzentration abhängig. Er kann Werte zwischen etwa 1 und 6 annehmen und muß aus (bisher dürftigen) Tabellen entnommen werden. Bei deionisiertem Wasser schwankt α zwischen 1.91 % bei 5 °C und 2.17% bei 35°C. Bei 25°C beträgt der Temperaturkoeffizient 2.10%.

So ist es wohl - ebenso wie bei der Bestimmung der Zellkonstanten - ratsam, auf eine Relativmessung mit genormten Kalibrierlösungen bei einer bestimmten Temperatur zurückzugreifen. Der ehemals deutsche Standard bei 20°C zu messen, wird inzwischen immer mehr zugunsten einer Messung bei 25°C aufgegeben.

2.2 Die Polarisation

Die Polarisation ist das heikelste Kapitel bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Ihr wird die "Schuld" an den Unterschieden zwischen Theorie und Praxis angelastet. Unter Polarisation einer Leitfähigkeits-Meßzelle sind alle Effekte zusammengefaßt, die an der Grenzfläche Metall zu Flüssigkeit bei Stromfluß auftreten und die Leitfähigkeit der Lösung kleiner bzw. die Zellenkonstante größer erscheinen lassen.

Jeder gerichtete Strom in einem Elektrolyten ist mit Zersetzung verbunden. Die an den Elektroden sich abscheidenden Ionen und die Konzentrationsänderung der Lösung an den Elektroden bewirken eine elektromotorische Gegenkraft, die den Stromdurchgang schwächt. Bei reinen Elektrolysevorgängen ist es einfacher, denn dort reduziert diese Gegenspannung die an den Elektroden angelegte äußere Spannung. Bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist alles komplizierter. Elektrodenpolarisation erhöht den Widerstand in der Meßzelle und führt damit zu einer Abnahme des gemessenen Leitfähigkeits-Wertes. Es gelten folgende Faustregeln:

1. Die Polarisation sinkt bei Anlegen von Wechselspannung mit steigender Frequenz
2. Die Polarisation sinkt mit steigender Elektrodenfläche bzw. sinkender Stromdichte.
3. Die Polarisation ist außerdem abhängig vom Elektrodenmaterial und auch vom Elektrolyten .

Der Materialauswahl der Elektroden kommt hohe Bedeutung zu. Eine überragende Stellung nimmt hier platinertes Platin ein. Auf einer blanken Platinelektrode wird durch elektrolytische Abscheidung, das Platinieren, eine dünne Schicht feinstverteilten Platins aufgetragen. Damit wird eine sehr große wirksame Oberfläche erreicht, was zu sehr geringen Polarisationerscheinungen führt, so daß Zellen mit einer Konstante von $K = 1 \text{ cm}^{-1}$ bis zu Leitfähigkeiten von 200mS/cm einsetzbar sind.

Nachteilig ist bei diesen Zellen, daß die Platinierungsschicht nicht wischfest ist, nicht austrocknen darf und von Zeit zu Zeit eine Neuplatinierung erforderlich ist.

Alle anderen Materialien ergeben 20- bis 1000-fach erhöhte Polarisationseinflüsse. Elektroden aus Graphit oder gesintertem Platin können eingesetzt werden bis zur mittleren Leitfähigkeit (ca. 10 - 20 mS/cm) und solche aus Nickel und Stahl bis etwa 100 $\mu\text{S/cm}$. Innerhalb dieser Meßbereiche sind sie platinerten Platinelektroden gleichwertig, ohne deren genannte Nachteile aufzuweisen.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Meßungenauigkeiten auch für industriell gefertigte Leitfähigkeitselektroden,

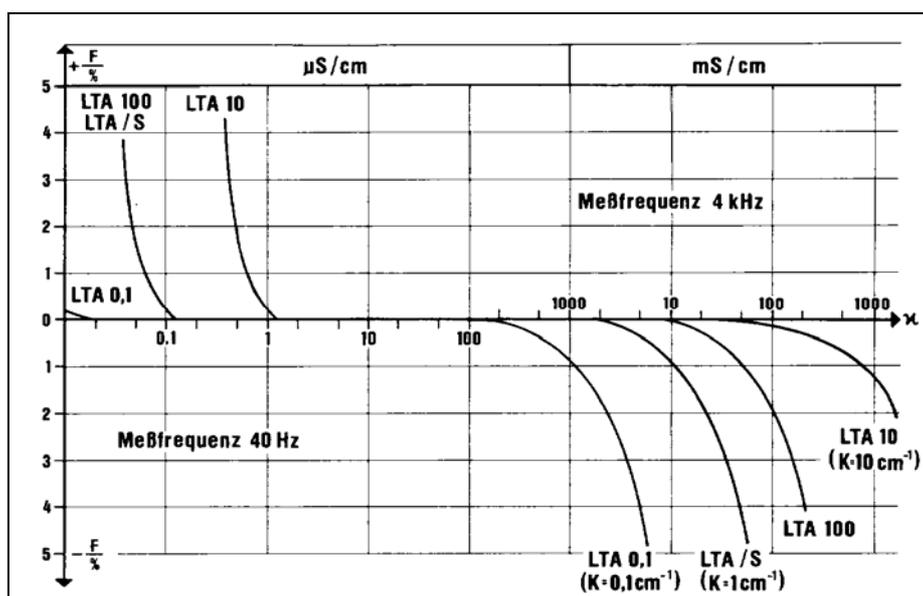


Abb. 7. Meßungenauigkeit (Abweichung in Prozent), verursacht durch Polarisationseinflüsse und Meßkabel (20 pF, 0.1 Ω) für verschiedene Elektroden der Fa. WTW [7]

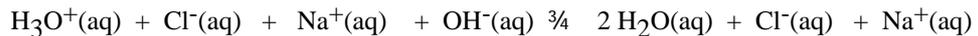
3 Leitfähigkeitstitrationen

Alle theoretischen Überlegungen werden relativiert, wenn man keine absoluten Leitfähigkeiten sondern nur Änderungen der Leitfähigkeiten, z.B. bei Titrationen oder kinetischen Messungen aufnimmt. Dies ist dann auch mit primitiven Apparaturen möglich.

Titrationen unter Verfolgung der elektrischen Leitfähigkeit bieten sich immer dann an, wenn sich die Konzentration oder die Beweglichkeit der beteiligten Ionen während der Titratorzugabe deutlich genug ändert und ist empfehlenswert, wenn andere Methoden z. B. Farbindikation durch Eigenfärbung der Reagentien oder Trübung behindert sind.

3.1 "Einfache" rechnerische Simulationen - Titration: Starke Säure mit starker Base

Das Prinzip soll an Hand der Neutralisation von Salzsäure mit Natronlauge verdeutlicht werden.



Im ersten Teil der Titration werden die sehr schnellen H_3O^+ -Ionen durch die langsamen Na^+ -Ionen ersetzt. Daher sinkt die Leitfähigkeit beständig. Im Äquivalenzpunkt liegt reine Kochsalzlösung vor. Im letzten Abschnitt steigt die Leitfähigkeit durch die Zugabe der relativ schnellen OH^- -Ionen wieder an. Die Leitfähigkeit bei der jeweiligen Titratormenge ergibt sich dann in grober Vereinfachung als Summe der Einzelleitfähigkeiten der einzelnen Ionen

Vorlage: Salzsäure (Konzentration $c_A(\text{HA}) = 0.1 \text{ mol/L}$, Volumen $V_A(\text{HA}) = 10 \text{ mL}$)

Titrator: Natronlauge (Konzentration $c(\text{B}) = 0,1 \text{ mol/L}$, Volumen variabel, $V(\text{B})$ insgesamt = 20 mL)

Die Titrationskurve besteht aus 2 "Ästen"

1. Erster Ast: Die Zugabe von NaOH verringert die Anfangsstoffmenge $n_A(\text{HA})$ und damit die Konzentration an H_3O^+ durch vollständige Reaktion zu Wasser:

$$n(\text{HA}) = n_A(\text{HA}) - n(\text{B}) \text{ also: } c_A(\text{HA}) \cdot V_A(\text{HA}) - c(\text{B}) \cdot V(\text{B})$$

Bei der Konzentrationsberechnung über die Stoffmenge wurde beachtet, daß sich das Gesamt - Volumen der Lösung um die Titratorzugabe $V(\text{B})$ erhöht

$$V = V_A(\text{HA}) + V(\text{B})$$

Damit wird

$$c(\text{HA}) = \frac{(c_A(\text{HA}) \cdot V_A(\text{HA})) - (c(\text{B}) \cdot V(\text{B}))}{V_A(\text{HA}) + V(\text{B})}$$

Beispiel: Vorlage: Salzsäure (Konzentration $c_A(\text{HA}) = 0.01 \text{ mol/L}$, Volumen $V_A(\text{HA}) = 0.1 \text{ L}$)

mit 1 mL Natronlauge Konzentration $c(\text{B}) = 0,1 \text{ mol/L}$, Volumenzugabe $V(\text{B})$ - Intervall = 0.001 L)

$$c(\text{HA}) = \frac{(0.01 \cdot 0.1) - (0.1 \cdot 0.001)}{0.01 + 0.001} = 0.00891 \text{ mol/L}$$

- a) Die Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ ist gleich $c(\text{HA})$.

- b) Die Konzentration der Hydroxidionen wird wegen des sehr kleinen Ionenprodukts des Wassers vernachlässigt. Beispiel:

$$c(\text{OH}^-) = \frac{10^{-14}}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} = 0,000\,000\,000\,001\,1 \approx 0 \text{ mol/L}$$

c) Die Konzentration der Chloridionen verdünnt sich lediglich von der Ausgangskonzentration $c_A(\text{HA})$ mit der Titratorzugabe $V(\text{B})$:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{c_A(\text{HA}) \cdot V(\text{HA})}{V(\text{HA}) + V(\text{B})} \quad \text{Beispiel: } c(\text{Cl}^-) = \frac{(0.01 \cdot 0.1)}{0.1 + 0.001} = 0.00991 \text{ mol/L}$$

d) Die Konzentration der Natriumionen erhöht sich von der Ausgangskonzentration $c=0$ mit der Titratorzugabe $V(\text{B})$.

$$c(\text{Na}^+) = \frac{c(\text{B}) \cdot V(\text{B})}{V_A(\text{HA}) + V(\text{B})} \quad \text{Beispiel: } c(\text{Na}^+) = \frac{(0.01 \cdot 0.1)}{0.1 + 0.001} = 0.0099 \text{ mol/L}$$

2. Im Äquivalenzpunkt kann man sowohl die Oxonium- als auch die Hydroxid-Ionen vernachlässigen, da die Konzentrationen $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$ betragen.

3. Zweiter Ast: Die Zugabe von NaOH erhöht nur noch die Natrium- und die Hydroxidionenkonzentrationen. Bei deren Berechnung muß man die „unwirksame Stoffmenge“ ($c_A(\text{HA}) \cdot V_A(\text{HA})$), die zur Neutralisation benötigt wurde, abziehen.

$$c(\text{B}) = \frac{(c(\text{B}) \cdot V(\text{B})) - (c_A(\text{HA}) \cdot V(\text{HA}))}{V(\text{HA}) + V(\text{B})}$$

Hier kann nun die Konzentration der Oxonium- Ionen in erster Näherung vernachlässigt werden.

Die Konzentrationen der nicht an der Reaktion beteiligten Ionen Cl^- und Na^+ lassen sich nach denselben Gleichungen wie beim ersten Ast berechnen.

Zur Ermittlung der Leitfähigkeit werden zunächst die Konzentrationen entsprechend der Gleichung (Seite 5/20) mit den Ionenleitfähigkeiten aus der Tabelle multipliziert.

Ionenleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung:

$$\begin{aligned} \Gamma^+(\text{H}_3\text{O}^+) &= 349,8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol} \\ \Gamma^+(\text{Na}^+) &= 50,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol} \\ \Gamma^-(\text{OH}^-) &= 198,6 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol} \\ \Gamma^-(\text{Cl}^-) &= 76,4 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Beispiel (1mL): } G(\text{H}_3\text{O}^+) &= c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \Gamma^+(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.00891 \cdot 349,8 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} \\ &= 3,117 \frac{1000}{1000} \frac{1}{\text{cm}^3} \cdot \frac{\text{mS} \cdot \text{cm}^2}{1} = 3,117 \text{ mS/cm} \end{aligned}$$

Zur Ermittlung der Gesamtleitfähigkeit werden dann alle Leitfähigkeiten aufsummiert. Hier die mit dem Programm EXCEL- erstellte Tabelle:

V(B) mL	c(H ₃ O ⁺) mol/L	G(H ₃ O ⁺) mS/cm	c(OH ⁻) mol/L	G(OH ⁻) mS/cm	c(Cl ⁻) mol/L	G(Cl ⁻) mS/cm	c(Na ⁺) mol/L	G(Na ⁺) mS/cm	G(ges) mS/cm
0	0,010	3,498	0,000	0,000	0,010	0,764	0,000	0,000	4,262
1	0,009	3,117	0,000	0,000	0,010	0,756	0,001	0,050	3,923
2	0,008	2,744	0,000	0,000	0,010	0,749	0,002	0,098	3,591
3	0,007	2,377	0,000	0,000	0,010	0,742	0,003	0,146	3,265
4	0,006	2,018	0,000	0,000	0,010	0,735	0,004	0,193	2,945
5	0,005	1,666	0,000	0,000	0,010	0,728	0,005	0,239	2,632
6	0,004	1,320	0,000	0,000	0,009	0,721	0,006	0,284	2,324
7	0,003	0,981	0,000	0,000	0,009	0,714	0,007	0,328	2,023
8	0,002	0,648	0,000	0,000	0,009	0,707	0,007	0,371	1,726
9	0,001	0,321	0,000	0,000	0,009	0,701	0,008	0,414	1,436
10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,695	0,009	0,455	1,150
11	0,000	0,000	0,001	0,179	0,009	0,688	0,010	0,496	1,364
12	0,000	0,000	0,002	0,355	0,009	0,682	0,011	0,537	1,574
13	0,000	0,000	0,003	0,527	0,009	0,676	0,012	0,576	1,780
14	0,000	0,000	0,004	0,697	0,009	0,670	0,012	0,615	1,982
15	0,000	0,000	0,004	0,863	0,009	0,664	0,013	0,653	2,181
16	0,000	0,000	0,005	1,027	0,009	0,659	0,014	0,691	2,377
17	0,000	0,000	0,006	1,188	0,009	0,653	0,015	0,728	2,569
18	0,000	0,000	0,007	1,346	0,008	0,647	0,015	0,764	2,758
19	0,000	0,000	0,008	1,502	0,008	0,642	0,016	0,800	2,944
20	0,000	0,000	0,008	1,655	0,008	0,637	0,017	0,835	3,127

Tabelle: Einzel- und Gesamtleitwerte bei der Titration von Salzsäure mit Natronlauge

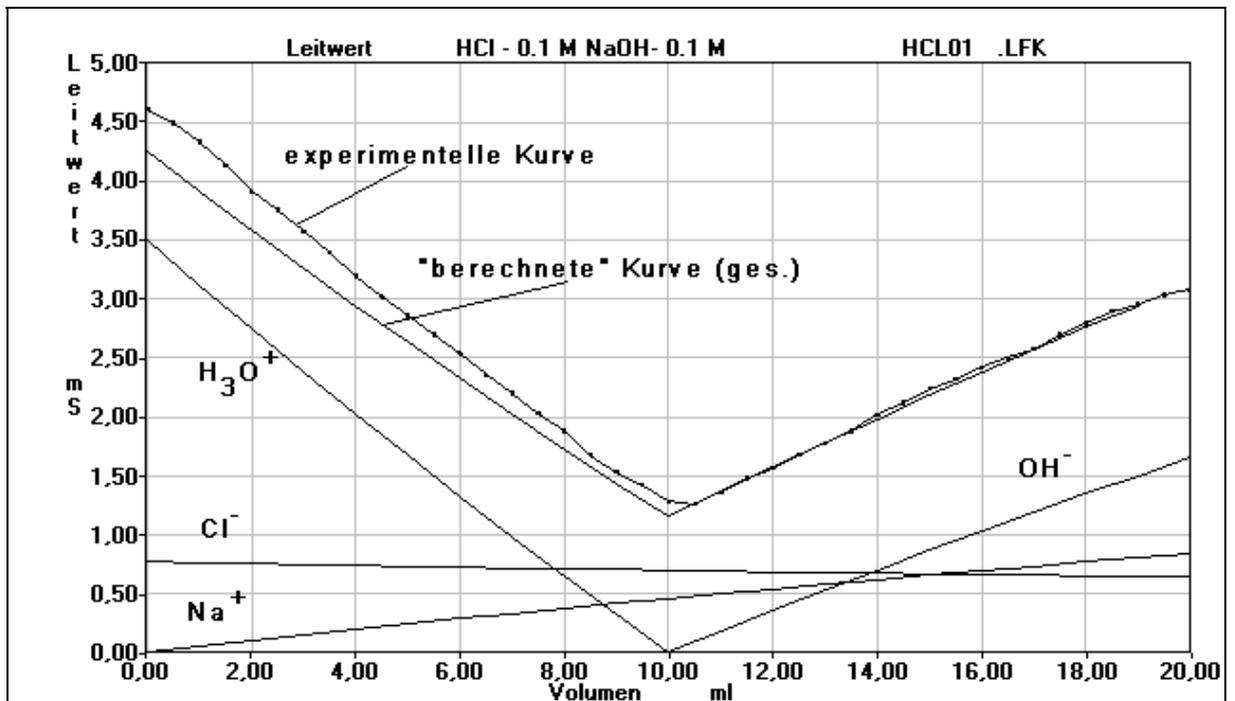
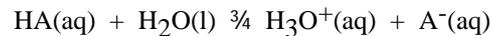


Abb. 8. Gesamt- und Einzelleitwerte bei der Titration von Salzsäure mit Natronlauge

Man erkennt die recht gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis

3.2 Titration: Schwache Säure mit starker Base

Bei schwachen Säuren beeinflusst eine Laugenzugabe das Gleichgewicht:



Durch die Reaktion des zugegebenen Hydroxids mit den Oxoniumionen wird das Gleichgewicht gestört, sodaß A^- nachgebildet wird. Die Theorie für die Berechnung des pH-Wertes lesen Sie im Teil F00 pH-Wert im Kapitel 4.9.2 Schwache Säuren mit starken Basen nach.

1. Berechnung der Konzentration an H_3O^+ bis zum Äquivalenzpunkt

Die Berechnung wird hier nicht explizit ausgeführt.

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \log\left(\frac{c_A(\text{HA}) \cdot V(\text{HA}) - c(\text{B}) \cdot V(\text{B})}{c(\text{B}) \cdot V(\text{B})}\right)$$

Man kann aus dem Ergebnis der pH - Berechnung die Konzentration der Oxoniumionen zurück rechnen

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}}$$

2. Die Berechnung der Acetationenkonzentration bis zum Äquivalenzpunkt

Jedes zugegebene Hydroxid-Ion setzt genau ein Acetat- Ion frei. Das bedeutet, daß die Acetationenkonzentration gleich der Konzentration der Natriumionen ist. Diese erhöht sich von der Ausgangskonzentration $c=0$ mit der Titratorzugabe $V(\text{B})$.

$$c(\text{A}^-) = c(\text{Na}^+) = \frac{c(\text{B}) \cdot V(\text{B})}{V_A(\text{HA}) + V(\text{B})}$$

Nach dem Äquivalenzpunkt verlaufen die Konzentrationsberechnungen für das Acetat-Ion analog der für das Chlorid- Ion im vorigen Kapitel. Es erfolgt lediglich noch Verdünnung $c_A(\text{HA})$ mit der Titratorzugabe $V(\text{B})$:

$$c(\text{A}^-) = \frac{c_A(\text{HA}) \cdot V(\text{HA})}{V(\text{HA}) + V(\text{B})}$$

Die Konzentrationsberechnungen für die Natrium- und Hydroxid- Ionen können vollständig aus dem vorigen Kapitel übernommen werden.

Hier die mit dem Programm EXCEL- erstellte Tabelle:

V(B) mL	pH	c(H ₃ O ⁺) mol/L	G(H ₃ O ⁺) mS/cm	c(OH ⁻) mol/L	G(OH ⁻) mS/cm	c(Ac ⁻) mol/L	G(Ac ⁻) mS/cm	c(Na ⁺) mol/L	G(Na ⁺) mS/cm	G(ges) mS/cm
0	3,39	0,00041	0,143	0,000	0,000	0,0004	0,016	0,000	0,000	0,159
0,5	3,66	0,00022	0,077	0,000	0,000	0,0007	0,029	0,000	0,025	0,130
1	3,87	0,00013	0,047	0,000	0,000	0,001	0,040	0,001	0,050	0,137
2	4,18	0,00007	0,023	0,000	0,000	0,002	0,080	0,002	0,098	0,202
3	4,41	0,00004	0,014	0,000	0,000	0,003	0,119	0,003	0,146	0,279
4	4,59	0,00003	0,009	0,000	0,000	0,004	0,157	0,004	0,193	0,359
5	4,77	0,00002	0,006	0,000	0,000	0,005	0,195	0,005	0,239	0,439
6	4,94	0,00001	0,004	0,000	0,000	0,006	0,232	0,006	0,284	0,519
7	5,13	0,00001	0,003	0,000	0,000	0,007	0,268	0,007	0,328	0,598
8	5,37	0,00000	0,001	0,000	0,000	0,007	0,303	0,007	0,371	0,676
9	5,72	0,00000	0,001	0,000	0,000	0,008	0,338	0,008	0,414	0,752
10		0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,372	0,009	0,455	0,827
11		0,000	0,000	0,001	0,179	0,009	0,368	0,010	0,496	1,044
12		0,000	0,000	0,002	0,355	0,009	0,365	0,011	0,537	1,257
13		0,000	0,000	0,003	0,527	0,009	0,362	0,012	0,576	1,466
14		0,000	0,000	0,004	0,697	0,009	0,359	0,012	0,615	1,671
15		0,000	0,000	0,004	0,863	0,009	0,356	0,013	0,653	1,873
16		0,000	0,000	0,005	1,027	0,009	0,353	0,014	0,691	2,071
17		0,000	0,000	0,006	1,188	0,009	0,350	0,015	0,728	2,266
18		0,000	0,000	0,007	1,346	0,008	0,347	0,015	0,764	2,457
19		0,000	0,000	0,008	1,502	0,008	0,344	0,016	0,800	2,646
20		0,000	0,000	0,008	1,655	0,008	0,341	0,017	0,835	2,831

Tabelle: Einzel- und Gesamtleitwerte bei der Titration von Essigsäure mit Natronlauge

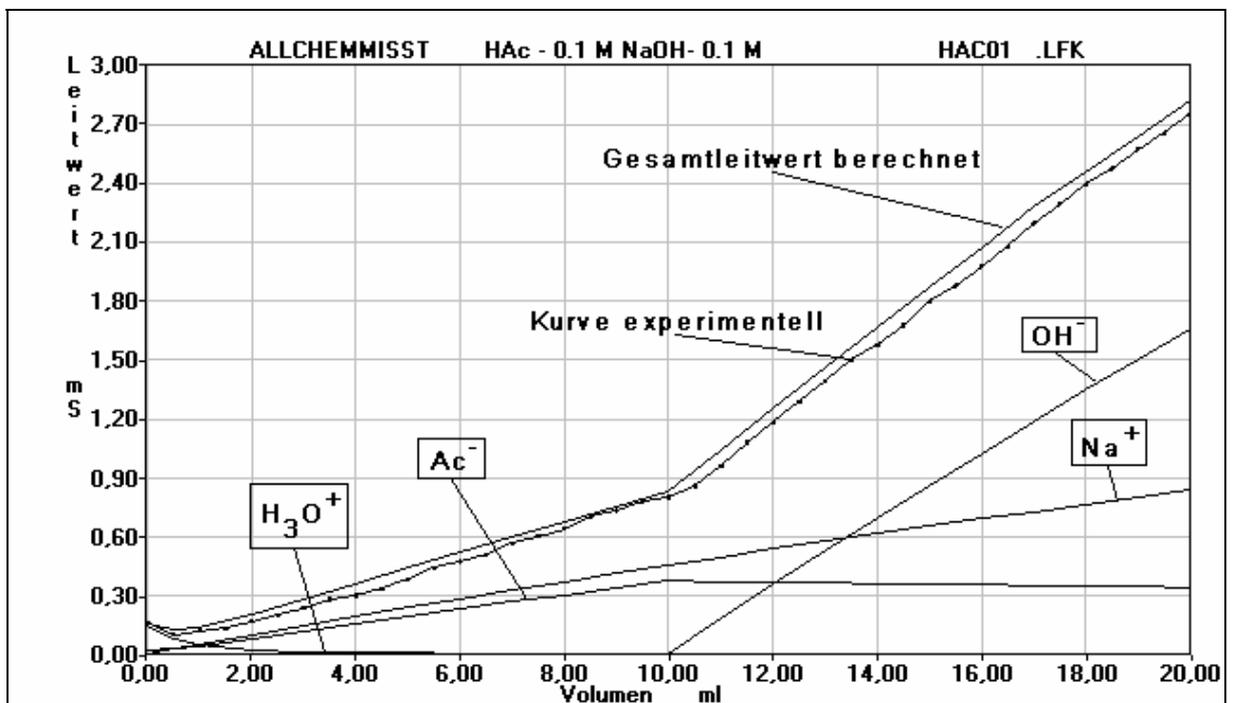
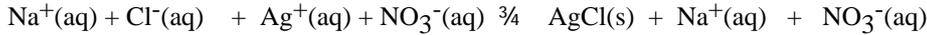


Abb. 9. Gesamt- und Einzelleitwerte bei der Titration von Essigsäure mit Natronlauge

Der Effekt, dass anfangs die Leitfähigkeit etwas sinkt, lässt sich hier sehr deutlich zeigen: Nur zu Beginn der Titration ist der Einfluss der Oxonium- Ionen spürbar.

3.3 Simulation: Titration von Natriumchlorid- mit Silbernitrat- Lösung

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Durch die Bildung von schwerlöslichem Silberchlorid werden in der Lösung Cl^- - Ionen durch NO_3^- - Ionen, die eine etwas geringere Ionenleitfähigkeit besitzen, ersetzt, so daß die Leitfähigkeit zunächst etwas abnimmt. Erst ab dem Äquivalenzpunkt kommt es durch die Zugabe an relativ konzentrierter Silbernitratlösung zu einem Anstieg der Leitfähigkeit.

V(Ag+) mL	c(Cl-) mol/L	G(Cl-) mS/cm	c(Ag+) mol/L	G(Ag+) mS/cm	c(Na+) mol/L	G(Na+) mS/cm	c(NO3-) mol/L	G(NO3-) mS/cm	G(ges) mS/cm
0	0,010	0,764	0,000	0,000	0,010	0,501	0,000	0,000	1,265
1	0,009	0,681	0,000	0,000	0,010	0,496	0,001	0,071	1,248
2	0,008	0,599	0,000	0,000	0,010	0,491	0,002	0,140	1,231
3	0,007	0,519	0,000	0,000	0,010	0,486	0,003	0,208	1,214
4	0,006	0,441	0,000	0,000	0,010	0,482	0,004	0,275	1,198
5	0,005	0,364	0,000	0,000	0,010	0,477	0,005	0,340	1,181
6	0,004	0,288	0,000	0,000	0,009	0,473	0,006	0,405	1,166
7	0,003	0,214	0,000	0,000	0,009	0,468	0,007	0,468	1,150
8	0,002	0,141	0,000	0,000	0,009	0,464	0,007	0,530	1,135
9	0,001	0,070	0,000	0,000	0,009	0,460	0,008	0,590	1,120
10	0,000	0,001	0,000	0,001	0,009	0,455	0,009	0,650	1,107
11	0,000	0,000	0,001	0,056	0,009	0,451	0,010	0,709	1,216
12	0,000	0,000	0,002	0,111	0,009	0,447	0,011	0,766	1,324
13	0,000	0,000	0,003	0,164	0,009	0,443	0,012	0,823	1,430
14	0,000	0,000	0,004	0,217	0,009	0,439	0,012	0,878	1,535
15	0,000	0,000	0,004	0,269	0,009	0,436	0,013	0,933	1,637
16	0,000	0,000	0,005	0,320	0,009	0,432	0,014	0,986	1,738
17	0,000	0,000	0,006	0,370	0,009	0,428	0,015	1,039	1,837
18	0,000	0,000	0,007	0,420	0,008	0,425	0,015	1,091	1,935
19	0,000	0,000	0,008	0,468	0,008	0,421	0,016	1,142	2,031
20	0,000	0,000	0,008	0,516	0,008	0,418	0,017	1,192	2,125

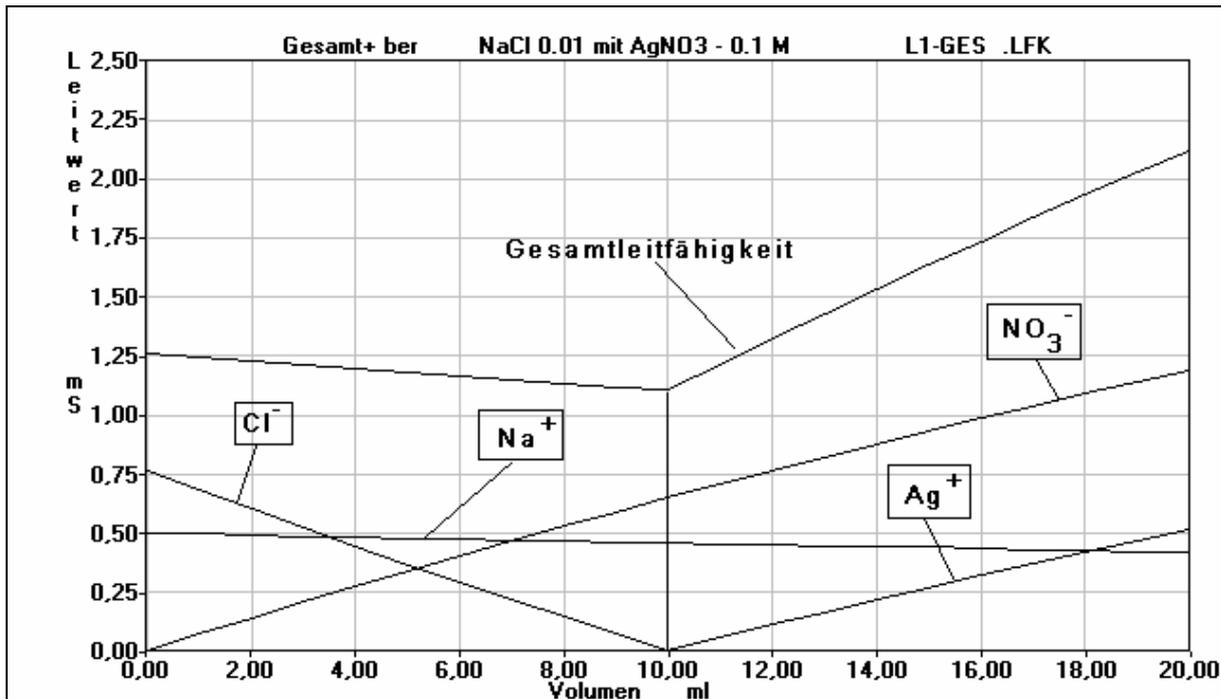


Abb. 10. Gesamt- und Einzelleitwerte bei der Titration von Natriumchloridlösung mit Silbernitrat

Die Berechnung der Einzelleitwerte erfolgt analog den Rechnungen der Titration einer starken Säure mit einer Base. Dies ist in erster Näherung zulässig, da das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid ($p_{KL} = 9.7$) so klein ist, daß die Reaktion bezüglich der Leitfähigkeit fast als vollständig zu bezeichnen ist. Im Äquivalenzpunkt ist die Konzentration der Ag^+ und der Cl^- - Ionen nach dem Löslichkeitsprodukt:

$$c = \sqrt{10^{-p_{KL}}} = 0.000\ 014\ \text{mol/L. Dies ergibt nur eine Teilleitfähigkeit von ca. } 0.001\ \text{mS/cm.}$$

Folgende Rechnungen entsprechen sich:

Säure- Base- Titration	Fällungstitration
Oxonium - Ion	Chlorid - Ion
Hydroxid -Ion	Silber - Ion
Natrium - Ion	Nitrat - Ion
Chlorid - Ion	Natrium - Ion

Zusammenfassung

Mit den vorstehenden Rechnungen und Graphen lassen sich den Schülern die Titrationskurven und deren Änderungen sehr einfach erklären. Dieses fällt leichter als die pH- Änderungen zu verdeutlichen.

3.4 Auswertung von Leitfähigkeitstirationen

Wie in den vorhergehenden Beispielen gezeigt, unterscheiden sich bei den Leitfähigkeitstirationen meist die Steigungen der "Äste" vor und nach dem Äquivalenzpunkt. Das legt nahe bei der computerunterstützten Auswertung z.B. mit UNI-AUS die "Zwei-Geraden Methode" zu benutzen. Durch beide Bereiche werden Ausgleichsgeraden gelegt und vom Computer der Schnittpunkt der beiden Geraden ermittelt. Der Benutzer legt mit den Pfeiltasten bzw. der Maus den linken Rand und dann den rechten Rand des ersten Bereichs fest. Auf dem Bildschirm erscheinen entsprechende Markierungen.

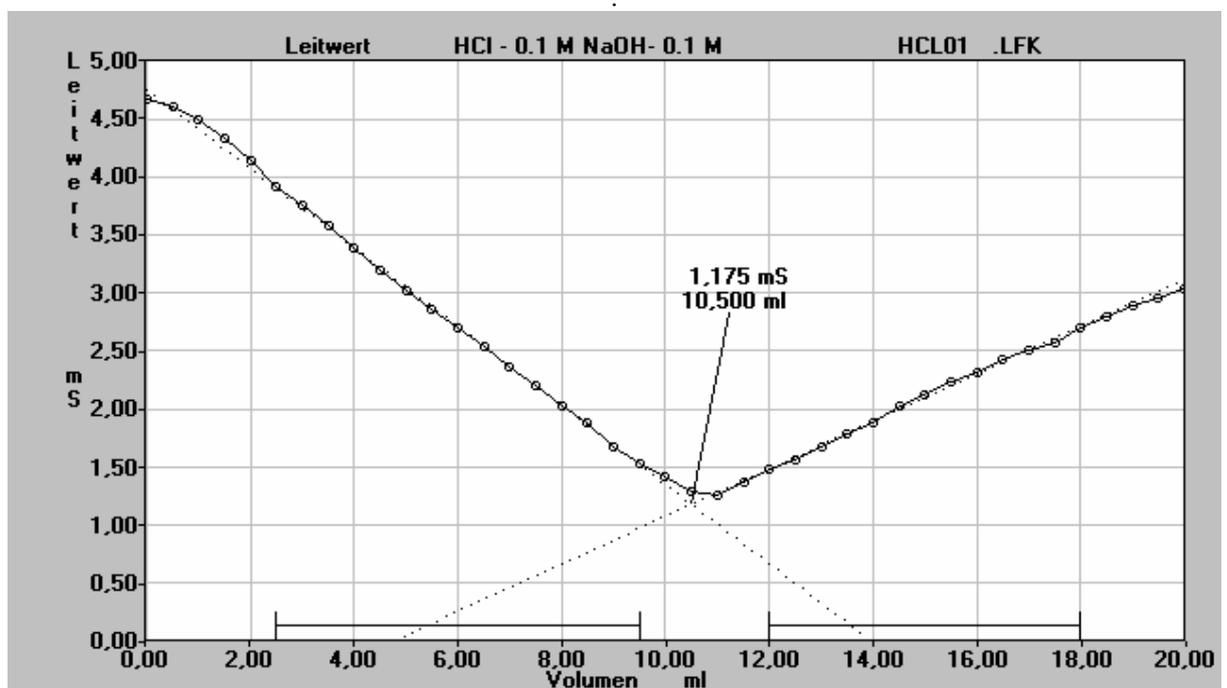


Abb. 11. Zweigeraden-Methode bei der Äquivalenzpunktsbestimmung von konduktometrischen Titrationskurven

Wenn die Endpunkte des zweiten Bereichs festgelegt sind, berechnet der Computer die entsprechenden Ausgleichsgeraden und zeichnet diese ein. Der eigentliche Äquivalenzpunkt (Schnittpunkt der beiden Geraden) wird dann aus den ermittelten Geradengleichungen berechnet.

4. Praktische Messung der elektrischen Leitfähigkeit

4.1 Elektroden (Meßzellen) für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Elektroden für die elektrische Leitfähigkeit lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

1. Meßzellen aus Glas mit eingeschmolzenen, platinieren Platinblechen für hohe Meßgenauigkeiten (evtl. auch mit eingebautem Temperaturfühler Pt 1000). (siehe Abb.12)
2. Meßzellen aus Kunststoff (PPN) mit platinieren Nickelblechen für Leitfähigkeitsmessungen in natürlichen Wässern (nicht beständig in Säuren). Ähnliche Ausführung jedoch mit außenliegenden Blechen existieren für industrielle Anwendungen.
3. Meßzelle mit Kunststoffschacht und platinieren Platinringen auf Glas aufgeschmolzen mit eingebautem Temperaturfühler Pt 1000 (nur mit $K=1\text{cm}^{-1}$).
4. Meßzelle mit Kunststoffschacht mit Kunstkohle für industrielle Anwendungen
5. Preiswerte Meßzellen mit Kunststoffschacht und Eisenstäben (fast nur für Anwendungen in der Wasseranalytik z.B. Fa. Waltemode)

Selbstbauelektroden:

- a) Elektrode aus vorhandenen Platinblechelektroden (siehe Abbildung 13)
- b) Benutzung käuflicher Unterputzleitung (siehe Abbildung 14)
- c) Selbstbauelektroden mit Kohleelektroden
 1. Kohleelektroden werden bis auf das letzte Stück mit einem Gummischlauch überzogen (Abb. 15)
 2. Kohleelektroden werden im doppelt durchbohrten Stopfen in speziellen Gefäßen eingesetzt, die dafür sorgen, daß sich die effektive Elektrodenoberfläche nicht ändert (Abb. 16).

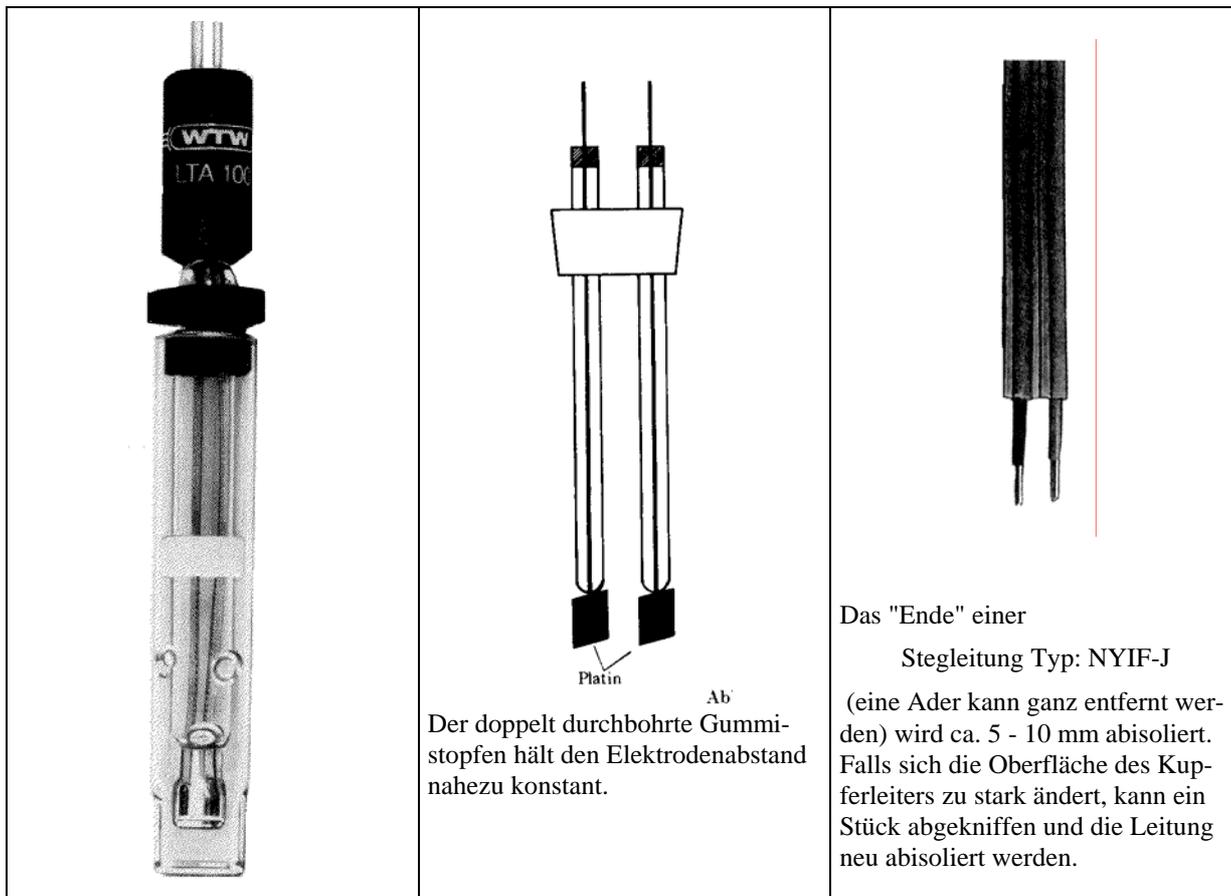


Abb. 12: Industriell gefertigte Elektrode Preis ca. ab 250 DM [7]

Abb. 13: "Selbstgebaute" Elektrode aus gängigen Platinelektroden [8]

Abb. 14: Einfache Elektrode aus käuflicher Stegleitung [12]

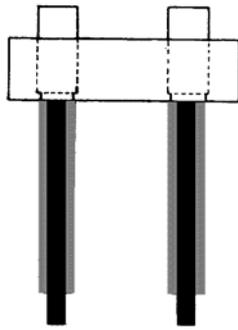


Abb. 15: Kohleelektroden mit "Gummüberzug" [8]

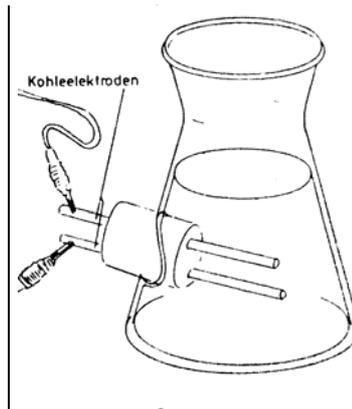


Abb. 16: Kohle-Elektrode in Leitfähigkeitsgefäß aus Erlenmeyerkolben [9]

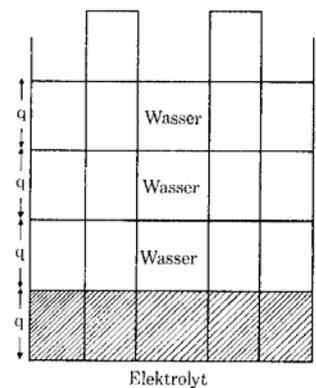


Abb. 17 Mit der Verdünnung wachsende Elektrodenoberfläche

Trickzelle zur Ausschaltung des Verdünnungseffektes

Will man die Änderung der Äquivalentleitfähigkeit eines Elektrolyten untersuchen, so kann man "Trickelektroden" verwenden, deren Fläche q bei gleichbleibendem Abstand l proportional der Verdünnung zunehmen (Abb. 17). Hierzu dienen lange Graphitstäbe oder rechteckige Metallbleche, die bis auf den Boden des Gefäßes geführt werden. Die von der Elektrolytlösung bedeckte Elektrodenfläche wächst dann im gleichen Verhältnis wie die durch Zugabe vom Wasser bewirkte Verdünnung. Fügt man beispielsweise dem im Gefäß befindlichen Elektrolyten das Dreifache seines Volumens an Wasser hinzu, d.h. verdünnt man ihn auf das Vierfache, so sinkt seine Konzentration von c auf $c/4$. Gleichzeitig wächst q auf $4q$. Bei konstant gehaltener Spannung ist dann die Äquivalentleitfähigkeit proportional der Stromstärke. Die Änderung der Stromstärke gibt dann die relative Änderung der Äquivalentleitfähigkeit wieder.

4.1 Der Umgang mit den Elektroden

Messung

- Leitfähigkeitsmessungen sind Widerstandsmessungen mit Wechselstrom! Vor einer Messung sind alle elektrischen Kontakte auf Sauberkeit und Kontaktdruck zu kontrollieren. Veränderungen der Kabellänge sind auf Widerstands- und Kapazitätseinfluß zu prüfen.
- Es ist immer darauf zu achten, daß die Elektroden der Meßzelle gut von Flüssigkeit umspült werden und vollständig bedeckt sind.
- Luftblasen im Raum zwischen den Elektroden ergeben Meßwertverfälschungen. Sie zeigen sich in Meßwertschwankungen und einer scheinbaren Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit.
- Bei Meßguttemperaturen, die von der Referenztemperatur abweichen, ist der wahre Temperaturkoeffizient gegebenenfalls durch Vorversuche zu ermitteln.
- Bei Messungen mit großen Leitwert-Unterschieden sollte man folgendes beachten:
 - Das Lösungsvolumen groß gegen das Meßzellenvolumen wählen,
 - gut zwischenspülen,
 - durch Rühren kontrollieren, ob nennenswerte Meßwertänderungen über der Zeit auftreten.
- Bei Messung kleiner Leitfähigkeiten sollte man beachten:

Wenn die Meßwerte in wäßrigen Lösungen unter $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ liegen, sind abgestuft nach Genauigkeitsanforderung, Meßzeit und anderen Einflüssen wie Turbulenz und Temperatur Vorsichtsmaßnahmen nötig.

Es muß verhindert werden, daß Gase (CO_2) und Luftverunreinigungen gelöst werden und das Leitvermögen verbessern. So sollte Ionenaustauscher-Wasser nur unter Luftabschluß (Messung im Durchfluß am Auslauf) erfaßt werden.

Platinierung

Zur Erzeugung einer möglichst großen aktiven Oberfläche einer Elektrode wird eine vorher blanke Platinfläche durch elektrolytische Abscheidung mit feinstverteiltem Platin überzogen.

Eine Neuplatinierung kann notwendig werden, wenn eine Elektrode verschmutzt, die Aktivität der Oberfläche, z. B. durch Austrocknen reduziert oder durch langen Gebrauch die Platinierung abgetragen ist. Alle aufgeführten Gründe führen zu einer höheren Polarisation und damit zur Meßwertverfälschung. Spürbar werden diese Einflüsse erst dann, wenn der Zellenwiderstand etwa 100Ω oder kleiner ist. Allerdings bewirkt ein starker Abtrag auch eine Änderung der Zellenkonstante. Die Platinierungsschicht pro Elektrode ist etwa 0,2 mm dick, der resultierende Elektrodenabstand also deutlich vom Platinierungszustand abhängig. Aus diesem Grund ist jeweils nach dem Platinieren die Zellkonstante neu zu bestimmen bzw. einzustellen.

Arbeitsvorschrift zur Platinierung

1. Ablösen des alten Überzuges mit heißem Königswasser.
2. Lösung von 1,0 g Platinchlorid und 0,01 g Bleiacetat auf 150 mL entionisiertem Wasser ansetzen, wobei für 6 Neuplatinierungen ca. 30 mL Lösung benötigt werden.
3. Elektroden an ein Platinierungsgerät (z.B. PLE 8) oder den Platinierungsausgang des Meßgerätes anschließen.
4. Die Dauer des Elektrolysevorgangs pro Elektrode ist dem jeweiligen Elektrodentyp zu entnehmen.
5. Nach Ablauf der angegebenen Zeit, Stromquelle umpolen bzw. Elektroden am Meßgerät umstecken und die zweite Elektrode platinieren.
6. Die Lösungstemperatur soll dabei 20 ... 25°C betragen. Während des Platinierungsvorgangs muß entweder die Lösung oder die Meßzelle bewegt werden, um einen guten Flüssigkeitsaustausch an den Elektroden zu erzielen.
7. Meßzelle mit entionisiertem Wasser spülen.
8. Nachelektrolyse in Wasser, mit einem Tropfen Schwefelsäure gut leitend gemacht, bei gleicher Stromstärke (5 Minuten pro Elektrode).
9. Meßzelle mit entionisiertem Wasser spülen.
10. Evtl. die Zellkonstante neu bestimmen.

Bestimmung der Zellenkonstante

Durch Alterung oder Neuplatinierung verändert sich die Zellenkonstante der platinieren Platinelektroden. Es empfiehlt sich eine regelmäßige Überprüfung in Abständen von 1/2 bis 1 Jahr sowie nach einer Neuplatinierung.

1. Kalibrierung durch Vergleichsmessung mit einer Meßzelle bekannter Zellenkonstante K_1 in der gleichen Lösung: Die bekannte Meßzelle ergibt den Meßwert G_1 bzw. κ_1 . Die unbekannte Meßzelle G_2 bzw. κ_2 . Daraus folgt für die unbekannte Zellenkonstante K_2 :

$$K_2 = K_1 \frac{G_1}{G_2} = K_1 \frac{\kappa_1}{\kappa_2}$$

Achtung: Die Meßzellen sollen nacheinander an das gleiche Gerät angeschlossen werden. Damit entfällt der systematische Gerätefehler. Mehrere parallel betriebene Meßzellen im gleichen Gefäß können zusätzlich durch kapazitive Verkopplung der Meßkreise zu weiteren Fehlern führen.

2. Kalibrierung mittels Kalibrierlösungen bekannter Leitfähigkeit:
Zum Kalibrieren der Leitfähigkeitsmeßzellen werden Kaliumchloridlösungen mit genau bekannter Leitfähigkeit verwendet. Die Herstellung der 1 molaren Lösung erfolgt durch Lösen von 74,555 g KCl in 1 Liter entionisiertem Wasser. Das KCl muß analysenrein sein und vorher etwa 2 h bei 105 ... 120°C getrocknet werden. Während die 0,1molare Lösung durch Ansatz mit 7,456 g KCl herstellbar ist, soll die 0,01molare Lösung nur durch Verdünnung von Stamm - Lösungen eingestellt werden.

c(KCl) [mol/L]	18°C [mS/cm]	19°C [mS/cm]	20°C [mS/cm]	21°C [mS/cm]	22 °C [mS/cm]	23°C [mS/cm]	24°C [mS/cm]	25 °C [mS/cm]
0.001	0,127	0,130	0,133	0,136	0,138	0,141	0,144	0,147
0,01	1,225	1,251	1,278	1,305	1,332	1,359	1,386	1,413
0,1	11,19	11,43	11,67	11,91	12,15	12,39	12,64	12,88
1	98,24	100,16	102,09	104,02	105,94	107,89	109,84	111,80

Tabelle: Elektrische Leitfähigkeit κ der Kalibrierlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei Meßgeräten mit Leitwertanzeige G:

$$K = \frac{\kappa}{G}$$

Bei Meßgeräten mit Leitfähigkeitsanzeige κ :

Vorwahl der Zellenkonstanten-Dekade (0,1 - 1 - 10 cm⁻¹), Einstellen des korrekten Meßwertes mittels Feineinsteller im Meßbereich mit der größten Auflösung von κ , Umschalten auf Betriebsart K und Ablesen des angezeigten Wertes.

Aufbewahrung von Meßzellen

Meßzellen mit porösen Elektrodenmaterialien sollen in Meßpausen vorzugsweise gewässert werden. Für platinisierte Platinelektroden ist dies unabdingbar, wenn ein Abbröckeln des Platinmohrs und damit eine Änderung der Zellenkonstanten verhindert werden soll. Kunstkohle zeigt bei vorheriger Wässerung eine schnellere Einstellzeit.

5. Materialien für den Unterricht

Arbeitsblätter

Computerprogramme

AK Computer Konduktometrie	Konduktometrie - Messung der elektr. Leitfähigkeit Grundlagen	D 00 Seite 20 / 20
-------------------------------	--	------------------------------

6. Literatur

1. Praktikumsunterlagen des Chem. Inst. Dr. Flad Stuttgart, 1990
2. R. Nagel, Praktikums- und Demonstrationsversuche zum Thema Leitfähigkeit in der Sekundarstufe II, Fa. Phywe, Göttingen , 1984
3. F. Kappenberg; Computer im Chemieunterricht 1988 , S. 131 ff, Verlag Dr. Flad, Stuttgart
4. M. Braun, Elektrochemie, Verlag Schwann, Düsseldorf, 1979
5. G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie Weinheim, 1966
6. K-H. Näser, Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967
7. Leitfähigkeitsfibel, Einführung in die Konduktometrie für Praktiker, Fa. WTW, Weilheim i. OB, 1988
8. Bukatsch/Glückner, Experimentelle Schulchemie, Physikalische Chemie 1, Aulis Verlag Deubner, Köln 1977
9. D. Finke, Elektrochemie, eine Versuchfolge für den Unterricht, CFW , Dortmund 1977
10. K. Camman, Chemo- und Biosensorik, ASTEC, Münster, 1992
11. W. Jansen, M. Kern, B. Flintjer u. R. Peper, Elektrochemie, Aulis Verlag Deubner, Köln 1982
12. Fa. Conrad, Katalog elektronik 95, Hirschau 1995
13. K-H. Näser, Physik. chemische Meßmethoden, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972
14. K-H. Näser, Physik. chemische Rechenaufgaben, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972
15. H. Bergmann, Physikalisch chemischer Wissensspeicher, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975