

**Leitfähigkeit
von
Elektrolyten**

A. Reichert

Inhalt

Inhalt	2
1. Einleitung	3
2. Leitfähigkeitsprüfer	4
2.1 Schaltplan	4
2.2 Bauteile	5
2.3 Aufbau	5
2.4 Versuche	7
3. Strom/Spannungswandler	11
3.1 Funktion der Schaltung	11
3.2 Aufbau der Schaltung	12
3.3 Bauteile	15
3.4 Versuche	17
3.4.1 Allgemeiner Versuchsaufbau	17
3.4.2 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit	18
3.4.3 Leitfähigkeitstitrationen	21
3.4.4 Reaktionskinetische Untersuchungen	28
3.4.5 Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Salzen ...	36
3.4.6 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	43

1. Einleitung

In der Mittelstufe werden an verschiedenen Stellen im Unterricht schwach leitende Lösungen und Stoffe auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht. Dabei tritt das Problem auf, dass der elektrische Strom und damit Strommessgeräte erst später im Physikunterricht behandelt werden. Nun sind vielen Schülern Strommessgeräte zwar bekannt, aber dennoch verbinden selbst Schüler höherer Jahrgangsstufen mit Stromfluss das Aufleuchten eines Lämpchens oder einer LED. Da die Leitfähigkeit vieler Lösungen, Stoffe und Schmelzen sehr gering ist, kann man selbst Lämpchen und Leuchtdioden sehr kleiner Leistung nicht einsetzen, um deren Leitvermögen zu zeigen. Ein wenig Elektronik macht dies jedoch möglich. Dabei kann man den Schülern den selbstgebauten Leitfähigkeitsprüfer aufgrund seines Aussehens als besonders empfindliches Lämpchen "verkaufen", was es im Grunde genommen ja auch ist. Seine hohe Empfindlichkeit lässt sich zeigen, indem man den menschlichen Körper als Leiter benutzt. Hierbei leuchtet die LED schwach auf. Darüber sind die Schüler immer wieder verblüfft. Diese kleine Demonstration ist völlig ungefährlich, da die Schaltung mit einer 4,5 V Batterie betrieben wird.

In der Oberstufe der Gymnasien und Gesamtschulen wird im Themenbereich Elektrochemie u.a. die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen behandelt. Dabei wird vor allem untersucht, wie ihre Leitfähigkeit von der Konzentration, der Temperatur und der Art des Elektrolyten abhängt. Die dazu durchgeführten Versuche erfordern einen erheblichen Aufwand, da sie mit längeren Verdünnungsreihen verbunden sind. Außerdem muss man die Messwerte meist von Hand in Diagramme oder in den Computer eingeben. Man spart somit viel Zeit, wenn man die Messkurven mit dem Messwertaufnehmer eines Computers direkt aufzeichnet und sie dann anschließend auswertet. Zu diesem Zweck werden im Handel diverse Leitfähigkeitsmessgeräte angeboten. Will man jedoch mehrere Schülerarbeitsplätze mit solchen Geräten ausstatten, so übersteigt das sehr schnell den Etat jeder Schule, wobei die benötigten Computer schon fast billiger sind als die Leitfähigkeitsmessgeräte. Die kleine im Folgenden vorgestellte Schaltung erfüllt den gleichen Zweck, wenn auch die Handhabung vielleicht nicht ganz so elegant ist wie bei Kompletgeräten. Dafür ist sie jedoch viel preiswerter. Besteht ferner an der Schule eine Elektronik-AG, so sind die Schüler meist hellauf begeistert, wenn sie die Schaltung quasi in Serienproduktion bauen dürfen, da sie danach ein sinnvolles Produkt in Händen halten, dass sie dann später im Chemieunterricht ihren Mitschülerinnen und Mitschülern stolz präsentieren und vorführen können.

Stolberg im März 2000 und Juli 2015

2. Leitfähigkeitsprüfer

2.1 Schaltplan

Abb.1 zeigt die zugrunde liegende Schaltung. Es handelt sich um eine einfache Blinkschaltung, durch die die LED in ständigem Wechsel ein- und ausgeschaltet wird. Die Länge der Einschaltzeit pro Periode wird über den Messwiderstand verändert.

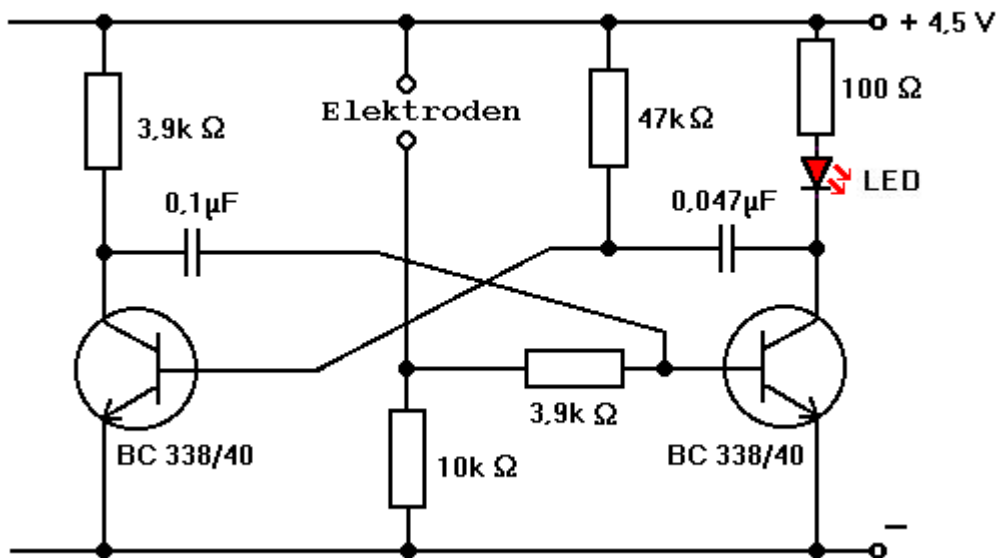


Abb1. Schaltplan

Je kleiner er ist, umso länger sind die Einschaltzeiten der LED pro Periode. Bei sehr kleinem Messwiderstand leuchtet die LED kontinuierlich. Da die Blinkfrequenz recht hoch ist, kann unser Auge das Flackern der LED nicht wahrnehmen. Es sieht vielmehr so aus, als ob die LED bei jedem Messwiderstand kontinuierlich brennen würde und zwar umso heller, je länger die Einschaltzeiten sind. Der 10 kΩ Widerstand bestimmt, ab welchem Messwiderstand die LED überhaupt leuchtet. Er ist so gewählt, dass der Leitfähigkeitsprüfer bei 50 kΩ Messwiderstand gerade anspricht. Daher brennt die LED bei destilliertem Wasser nicht, wenn die Messelektroden eine kleine Fläche und einen Abstand von mindestens 2 cm haben. Erhöht man diesen Widerstand, so steigt die Empfindlichkeit auf ca. 100 kΩ Messwiderstand. Welchen Widerstand man wählt, hängt davon ab, wie gut sich das Wasser durch den Ionenaustauscher der Schule entmineralisieren lässt.

Die Elektrodeneingänge des Leitfähigkeitsprüfers sind kurzschlussfest. Bei Kurzschluss der beiden Elektroden leuchtet die LED nur hell auf, ohne dass das Gerät zerstört wird. Auch eine falsche Polung der Batterie hat nur den Effekt, dass das Gerät solange nicht funktioniert, bis die Spannungsquelle richtig gepolt wird. Es eignet sich daher hervorragend für

Schülerübungen. Besteht an der Schule eine Elektronik-AG, so sind die Schüler meist hellauf begeistert, wenn sie die Schaltung quasi in Serienproduktion bauen dürfen, da sie danach ein sinnvolles Produkt in Händen halten, dass sie dann später im Unterricht ihren Mitschülerinnen und Mitschülern stolz präsentieren und vorführen können.

2.2 Bauteile

In der folgenden Tabelle habe ich die Bauteile zusammengestellt, die man für ein Exemplar der Schaltung benötigt. Sie sind z. B. im Versandhandel oder in jedem Elektronikladen erhältlich, da es sich durchweg um gängige Elektronikbauteile handelt.

Tabelle der Bauteile:

- 1 Kunststoffgehäuse 70x26x50 mm
 - 1 LED-Fassung 5mm
 - 1 Standard-LED rot 5mm
 - 2 gelbe Buchsen 4 mm vollisoliert
 - 1 rote Buchse 4 mm vollisoliert
 - 1 schwarze Buchse 4 mm vollisoliert
 - 1 Platine 5x9 cm, mit Lötstreifen RM 2,54 mm
 - 2 Transistoren BC 338/40
 - 1 Widerstand 100 Ω , 1/4 W
(Farbcode: braun schwarz braun gold)
 - 2 Widerstände 3,9 k Ω , 1/4 W
(Farbcode: orange weiß rot gold)
 - 1 Widerstand 47 k Ω , 1/4 W
(Farbcode: gelb violett orange gold)
 - 1 Widerstand 10 k Ω , 1/4 W
(Farbcode: braun schwarz orange gold)
 - 1 Kondensator 0,1 μ F/50 V
 - 1 Kondensator 0,047 μ F/50 V
 - 2 Schrauben, Durchmesser: 2 mm, Länge: 15 mm
 - 4 Muttern, passend zu den Schrauben
- etwas Schaltlitze und die üblichen Lötmaterialien

2.3 Aufbau

Schneiden Sie sich zunächst die Platine mit einer kleinen Metallsäge auf eine Größe von 4,5x3cm zurecht, wobei die Lötstreifen zur Längsseite parallel verlaufen müssen. Dann verlöten Sie die Bauteile nach dem beiliegenden Verschaltungsplan (s. Abb.2) auf der Platine.

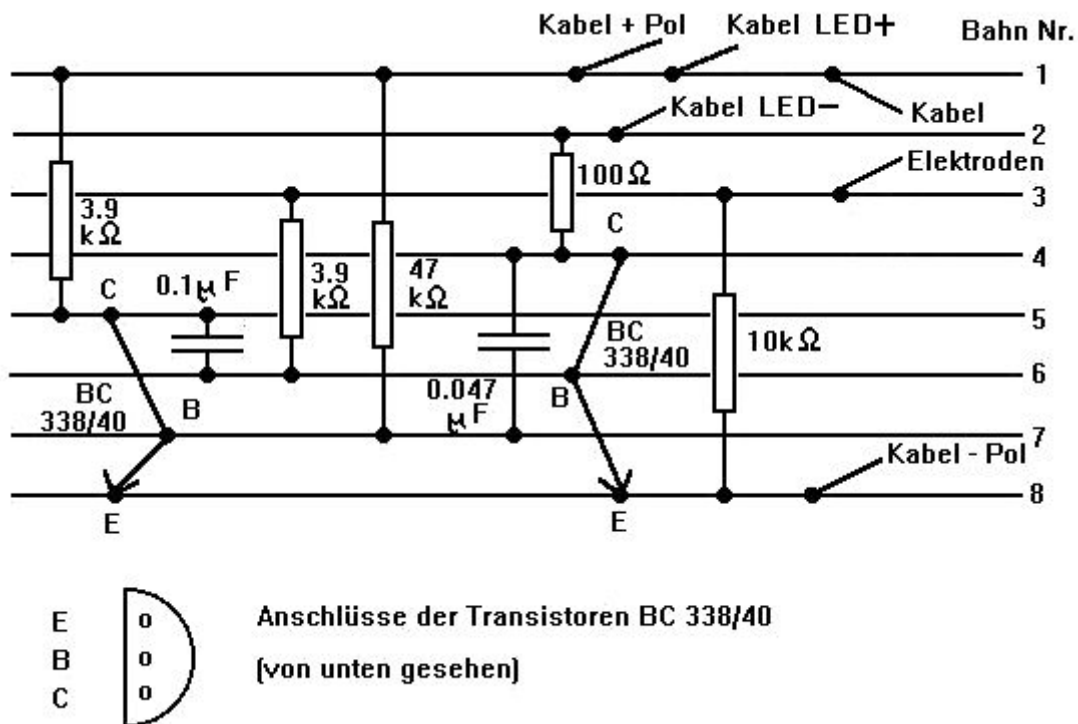


Abb.2 **Platinenlayout**

Dabei entspricht die Bahn Nr. 1 der 3. Bahn von oben auf der Platine. Anschließend bohren Sie in der Mitte des Gehäusedeckels 2 cm vom oberen Rand entfernt mit einem Holzbohrer ein Loch der Größe 8 mm. Stecken Sie die LED in die Fassung und befestigen Sie diese am Deckel. In jede der beiden Stirnseiten des Deckels bohren Sie je zwei Löcher der Größe 8 mm im Abstand von 2 cm. In sie werden an der einen Seite die gelben Buchsen, an der anderen Seite die rote und die schwarze Buchse verschraubt. Die rote Buchse dient zum Anschluss des Pluspols, die schwarze zum Anschluss des Minuspols der Batterie. An die gelben Buchsen werden im Betrieb über zwei Kabel die beiden Elektroden angeschlossen. Setzen Sie danach die Platine in den Boden des Gehäuses ein. Bohren Sie sich dazu an zwei gegenüberliegenden Ecken der Platine mit einem 3mm-Bohrer je ein Loch. Legen Sie die Platine von der Innenseite auf den Deckel des Gehäuses und markieren sie sich die Löcher in der Platine auf dem Deckel. Bohren Sie an den markierten Stellen zwei 3 mm Löcher in den Deckel. Befestigen Sie mit den Schrauben und den Muttern die Platine am Deckel. Zwei Schrauben dienen dabei als Unterlegscheiben, so dass die Lötstellen der Platine durch den Deckel nicht verbogen werden. Sonst könnten sich Kurzschlüsse zwischen den Leiterbahnen bilden. Danach verlöten Sie die Kabel auf der Platine mit der LED bzw. den Buchsen. Beachten Sie unbedingt die Polung der LED. Die Kabel sollten je etwa 5 cm lang sein, damit Sie keine Probleme bekommen, wenn Sie das Gehäuse wegen eines Defektes später noch mal öffnen müssen. Als Spannungsquelle dient eine 4,5 V Flachbatterie. Die Schaltung können Sie testen, indem Sie im Betriebszustand die beiden gelben Buchsen über ein Kabel kurzschließen. Die LED sollte

dann hell aufleuchten. In Bild 3 sehen Sie den Leitfähigkeitsprüfer im fertigen Zustand.



Bild 3:
Leitfähigkeitsprüfer

2.4 Versuche

Versuch 1:

Durchführung:

Man schließt an die Elektrodeneingänge des Prüfers zwei Kabel an. Die blanken Enden der beiden Kabel fasst man mit den Händen an, die man eventuell vorher etwas anfeuchtet.

Beobachtung:

Die LED leuchtet.

Erklärung:

Der Hautwiderstand liegt bei feuchten Händen im Bereich von 50 k Ω .

Versuch 2:

Durchführung:

Die Elektrodeneingänge des Prüfers werden mit zwei Eisenstabelektroden verbunden, die einen Abstand von ca. 2 cm haben. Die Elektroden taucht man

- a) in destilliertes Wasser,
- b) in festes Bleichlorid(Xn, mindergiftig) und
- c) in eine gesättigte Lösung von Bleichlorid in Wasser.

Beobachtung:

Nur im Falle c) leuchtet die LED.

Erklärung:

Destilliertes Wasser enthält nur wenige Ionen. Im festen Bleichlorid sind die Ionen nicht beweglich. Nur in einer Lösung liegen bewegliche Ionen vor.

Versuch 3:

Durchführung:

Man steckt die Elektroden aus Versuch 2 in einen Porzellantiegel, der etwa zur Hälfte mit festem Bleichlorid (Xn , minder-giftig) gefüllt ist. Anschließend schmilzt man das Salz.

Beobachtung:

Ist das Bleichlorid flüssig, so leuchtet die LED. Sie erlischt beim Erstarren wieder.

Erklärung:

Salze bestehen im festen Zustand zwar aus Ionen, also geladenen Teilchen. Diese sitzen jedoch fest und können sich nicht bewegen. Erst im geschmolzenen oder aufgelösten Zustand werden sie beweglich.

Versuch 4:

Durchführung:

An die Elektrodeneingänge des Leitfähigkeitsprüfers schließt man zwei Platinelektroden an, die einen Abstand von ca. 2 cm haben. Als Testlösungen verwendet man

- a) 40 ml reine Essigsäure (C, ätzend)
- b) 40 ml destilliertes Wasser
- c) eine Lösung von 2 ml Essigsäure in 38 ml Wasser
- d) 40 ml Aceton (F, leichtentzündlich) und
- e) eine Lösung von 2 ml Essigsäure in 38 ml Aceton.

Beobachtung:

Nur bei Messlösung c) leuchtet die LED.

Erklärung:

Essigsäure ist im reinen Zustand nicht aus Ionen, sondern aus neutralen Molekülen aufgebaut. Nur im sehr polaren Lösungsmittel Wasser zerfällt sie in merklichen Mengen in Ionen. Reines Aceton und reines Wasser sind ebenfalls Molekülverbindungen.

Versuch 5:

Durchführung:

Man verwendet die Elektroden aus Versuch 4 und prüft damit

- a) Salzwasser
- b) Zuckerwasser und
- c) Leitungswasser

auf ihre Leitfähigkeit.

Beobachtung:

Bei Leitungswasser und Salzwasser brennt die LED.

Erklärung:

Salzwasser und Leitungswasser enthalten Ionen, die aus den gelösten Salzen stammen. Zuckerteilchen lösen sich nicht in Form von Ionen, sondern als ganze Moleküle im Wasser.

Versuch 6:

Durchführung:

Man verbindet die beiden Elektroden mit den Kontakten einer großen oder kleinen Glühbirne, einer Energiesparlampe oder einer LED-Lampe.

Beobachtung:

Das Lämpchen brennt, wenn die Glühbirne noch in Ordnung ist, sonst nicht. Bei Energiesparlampen leuchtet sie in keinem Fal-

le. Bei LED-Lampen blitzt sie beim Berühren der beiden Kontakte kurz auf.

Folgerung:

Mit dem Leitfähigkeitsprüfer kann man testen, ob eine Glühlampe durchgebrannt ist oder nicht. Das ist vor allem bei Milchglasglühbirnen und kleinen Glühbirnen sehr praktisch, da man bei ihnen mit bloßem Auge nicht erkennen kann, ob die Glühwendel noch in Ordnung ist. Energiesparlampen enthalten keine Glühwendel. In ihnen leuchtet ein Gas, das durch die hohe Spannung leitend wird. Dazu reicht die Spannung des Leitfähigkeitsprüfers auf keinen Fall aus. LED-Lampen besitzen am Eingang einen Kondensator, der beim Berühren der Kontakte in kurzer Zeit aufgeladen wird.

Für den folgenden Versuch benötigt man ein Netzkabel mit Stecker, das man aus einem alten Elektrogerät ausgebaut hat. Die Versuche dürfen nur mit einem ausgebauten Kabel, das nicht mit dem Stromnetz verbunden ist, durchgeführt werden. Alles andere ist lebensgefährlich und zerstört den Leitfähigkeitsprüfer sofort.

Versuch 7:

Durchführung:

Man verbindet eine gelbe Buchse über ein Kabel mit einem Stift des Steckers bzw. einem der seitlichen Metallbügel, die andere mit einem der drei Kabelenden.

Beobachtung:

Die LED leuchtet, wenn die Elektroden entweder mit dem linken/rechten Steckerstift und dem blauen/braunen Kabel verbunden sind oder umgekehrt. Benutzt man die seitlichen Metallbügel des Steckers, so brennt die LED nur, wenn man das gelbgrüne Kabel an die zweite Elektrode anschließt.

Erklärung:

Das braune Kabel nennt man die Phase, das blaue den Nullleiter. Sie sind mit je einem der beiden Steckerstiften verbunden und schließen den Stromkreis des Gerätes mit den Polen der Steckdose. Das gelbgrüne Kabel ist der Schutzleiter. Er verhindert, dass ein Gerät bei einem Kurzschluss unter Spannung steht.

Versuch 8:

Durchführung:

Man prüft z.B. folgende Stoffe auf ihre Leitfähigkeit:

- a) Gegenstände aus verschiedenen Metallen,
- b) Bleistiftmine,
- c) trockenes/nasses Holz, Papier, Kreidestück, Textilgewebe,
- d) Gegenstände aus Plastik.

Die Zusammenstellung lässt sich beliebig erweitern.

Beobachtung:

Die LED leuchtet bei Metallgegenständen und der Bleistiftmine, nicht dagegen bei Plastikgegenständen, trockenem Holz, Papier, Kreide oder Textilgewebe. Im nassen Zustand brennt die LED

meist schwach, wenn der Abstand der Elektroden nicht zu groß ist.

Erklärung:

Metalle enthalten frei bewegliche Elektronen, die den Strom sehr gut leiten. Plastik, Holz, Papier und Textilgewebe bestehen aus organischen Stoffen mit geringen Mengen eingelagerter Mineralien. Im trockenen Zustand sind die Ionen der Mineralien gebunden, also nicht beweglich. Im nassen Zustand lösen sie sich und können sich dann frei bewegen. Die Stoffe leiten. Kreide ist chemisch gesehen ein Salz. Seine Ionen sitzen fest und werden nur im gelösten oder geschmolzenen Zustand beweglich (vgl. Versuch 2) und 3)).

3. Strom/Spannungswandler

3.1 Funktion der Schaltung

Damit die Schaltung ihren Zweck erfüllen kann, muss man drei Punkte beachten:

- 1) Leitfähigkeitsuntersuchungen werden mit Wechselstrom durchgeführt.
- 2) Ein x/t-Schreiber kann jedoch nur Gleichspannungen verarbeiten.
- 3) Der Messwiderstand der Schaltung muss möglichst klein sein gegen den Widerstand der untersuchten Lösung, damit er die Messung nicht verfälscht.

Man benötigt also eine Elektronik, die einen Wechselstrom zunächst in eine Wechselspannung und anschließend in eine zu ihr proportionale Gleichspannung umwandelt. Das gelingt mit der in Abb. 1 dargestellten Schaltung.

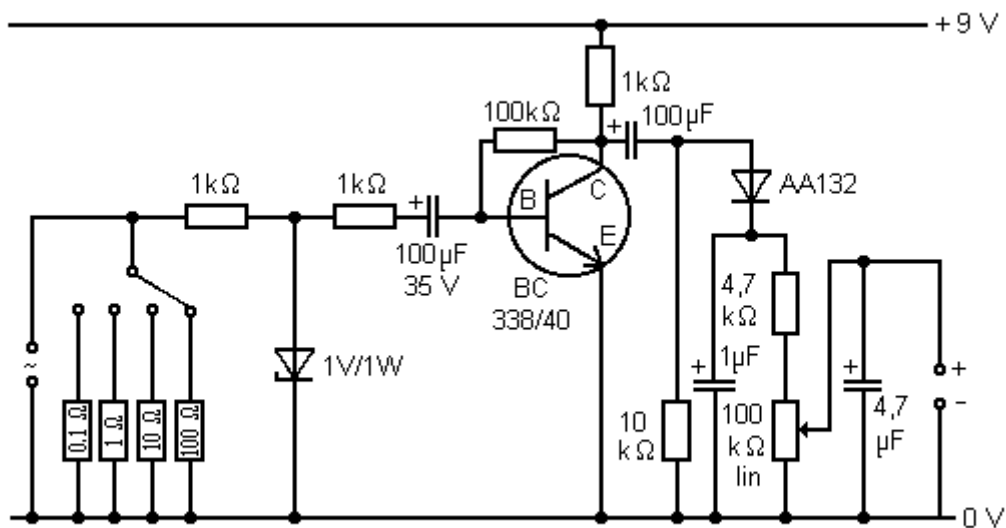


Abb.1: Schaltplan

Um eine genügend gute Proportionalität zwischen dem Wechselstrom und der Gleichspannung zu gewährleisten, wird die am Messwiderstand anfallende kleine Wechselspannung zunächst mit einem Transistor verstärkt und dann mit einer Diode gleichgerichtet. Die Verstärkung wurde so eingestellt, dass in jedem Strommessbereich bei Vollaustastung eine Gleichspannung von ca. 2V anfällt. Mit Hilfe des Potentiometers lässt sich die vom Schreiber aufgezeichnete Spannung dann von 0 - 2 V beliebig variieren. Über vier verschiedene Messwiderstände können die am häufigsten benötigten Strommessbereiche 0,001 A, 0,01 A, 0,1 A und 1 A angewählt werden. Mit anderen Messwiderständen kann man jedoch auch andere Messbereiche einstellen. Umgeschaltet wird zwischen den Bereichen über einen Drehschalter mit vier Schaltkontakten. Die Zenerdiode dient lediglich zum

Schutz des Transistors vor zu hohen Spannungen, die beim Umschalten der Messbereiche kurzzeitig auftreten können. Als Spannungsquelle für die Schaltung dient eine 9 V Blockbatterie. Ein kleiner Mikroschalter erlaubt das Ein und Ausschalten des Wandlers, damit die Batterie nicht unnötig belastet wird, wenn auch der benötigte Strom insgesamt sehr gering ist.

3.2 Aufbau der Schaltung

Schneiden Sie sich zunächst die Platine mit einer kleinen Metallsäge auf die in Abb. 2 angegebenen Maße zurecht. Dann verlöten Sie die Bauteile nach dem Verschaltungsplan der Abb. 3.

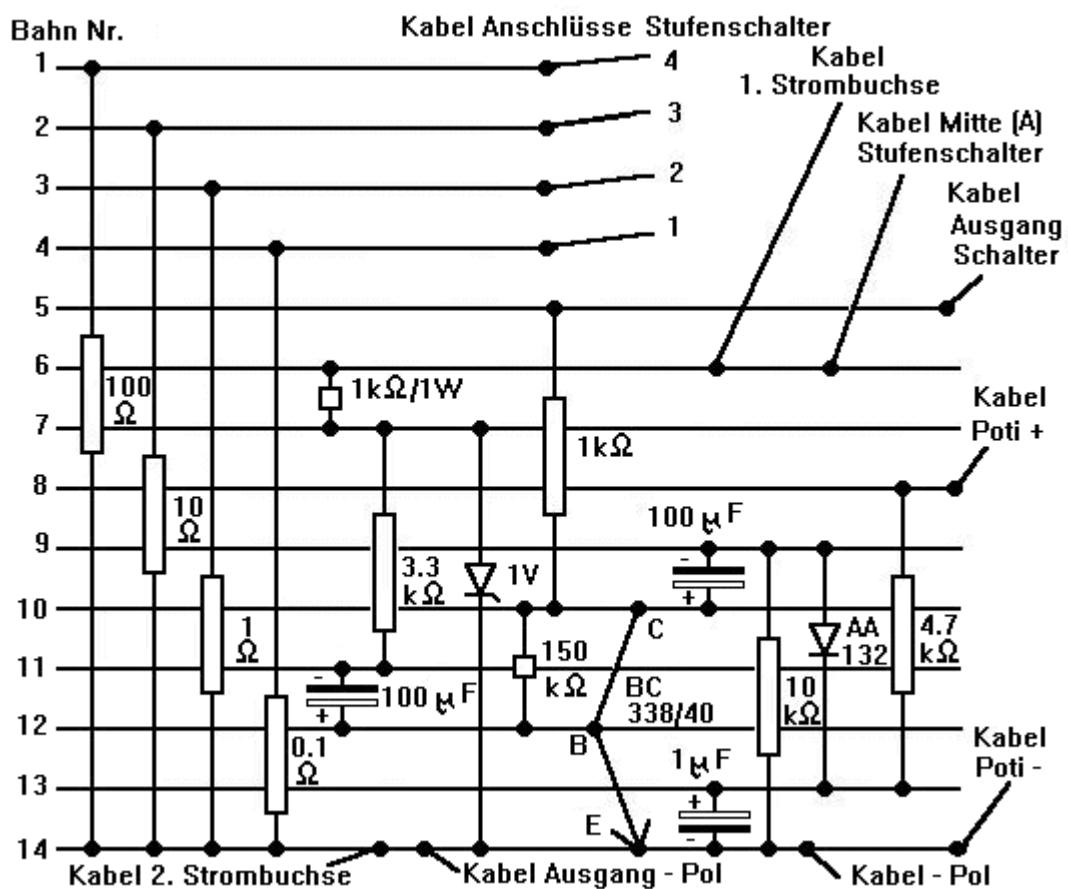


Abb.3: Platinenlayout

Dabei entspricht die Bahn Nr.1 der 5. Bahn von oben auf der Platine. Beim Verlöten sollten Sie folgende Punkte beachten:

1) Packen Sie die Bauteile auf der Platine möglichst dicht, damit Sie sie alle auf der recht kleinen Platine unterbringen können.

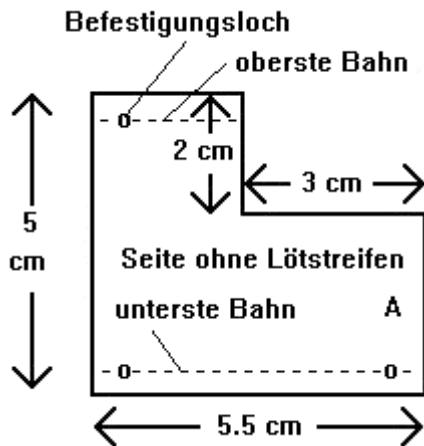
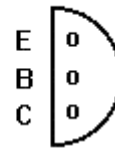


Abb. 2: **Platine**



**Anschlüsse des Transistors
BC 338/40
(von unten gesehen)**

Abb. 4: **Transistor**

- 2) Halten Sie mit den Bauteilen einen Abstand von mindestens 1 cm vom rechten Rand der Platine (Kante A in Abb. 2) ein, da im Gehäuse in diesem Bereich der Ein/Aus-Schalter liegt.
- 3) Als Kabel zum Minuspol der Batterie verwenden Sie das Minuspolkabel am Batterieclip.
- 4) Die Anschlüsse des Transistor zeigt Abb. 4.

Die Löcher für die am Gehäuse befestigten Teile können Sie mit einem Holzbohrer in die Frontseite des Gehäusedeckels bohren, das Loch für den Ein/Aus-Schalter in die rechte Seite des Deckels. Beachten Sie dabei die Vorgaben in Abb.5.

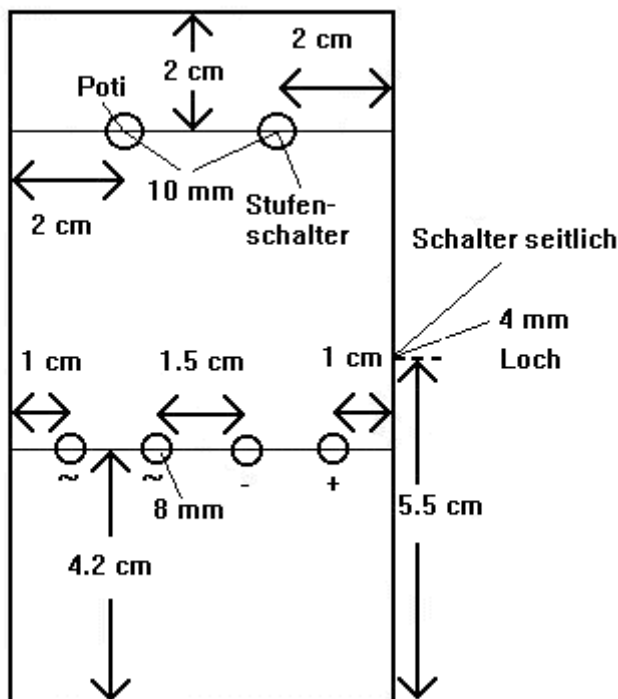


Abb.5: **Gehäuse**

Anschließend verschrauben Sie das Potentiometer, den Stufenschalter, die vier Buchsen und den Ein/Aus-Schalter im Deckel. Vorher sollten Sie jedoch den Sperring des Stufenschalters so einstellen, dass nur die Bereiche 1-4 des Schalters angewählt werden können. Außerdem müssen Sie sich für den Haltepin des Stufenschalters auf der Innenseite des Gehäusedeckels ein kleines Loch anbohren und die Achsen des Potentiometers und des Stufenschalters auf eine Länge von ca. 1 cm

kürzen, damit die Messgerätekнопfe passen. Setzen Sie danach die fertig verlötete Platine in den Boden des Gehäuses ein und befestigen Sie sie mit drei kleinen Holzschrauben. Verlöten Sie die Kabel der Platine mit den entsprechenden Anschlüssen der Bauteile. Achten Sie darauf, dass Sie keine Kabel vertauschen. Zum Schluss verbinden Sie das Pluspolkabel des Batterieclips noch mit dem Eingang des Ein/Aus-Schalters, verlegen ein Kabel von der Mitte des Potis zur roten Buchse und verlöten, richtig gepolt, parallel zum Ausgang des Gerätes an die rote und die schwarze Buchse den $4,7 \mu\text{F}$ Kondensator. Alle Kabel sollten eine Länge von ca. 5 cm haben, damit Sie bei einem Defekt das Gehäuse problemlos wieder öffnen können. Als Stromquelle dient eine 9 V Blockbatterie. Bevor Sie das fertige Gerät einsetzen können, müssen Sie es eichen. Beschriften Sie dazu zunächst die Stellungen 1 - 4 des Stufenschalters auf dem Gehäuse mit den Aufschriften 1 A, 0,1 A, 0,01 A bzw. 0,001 A. Anschließend bauen Sie die Schaltung in Abb. 6 auf. Mit Hilfe eines Widerstandes von $1 \text{ k}\Omega$ und einer Wechselspannung von ca. 5 V erzeugen Sie damit einen Eichstrom von 0,005 A. Der Stufenschalter muss dabei in der Stellung 0,01 A stehen. Drehen Sie das Potentiometer voll auf, so muss das hochohmige Gleichspannungsvoltmeter in Abb. 6 eine Spannung zwischen 1 V und 1,5 V anzeigen.

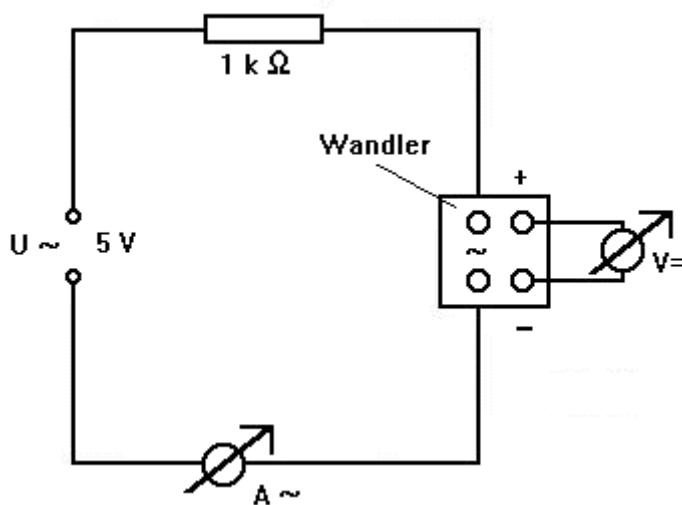


Abb. 6: Eichschaltung

Sollte die Spannung kleiner als 1 V sein, so ersetzen Sie auf der Platine den $150 \text{ k}\Omega$ Widerstand durch einen $220 \text{ k}\Omega$ Widerstand, da die Verstärkung des Transistors zu klein ist. Ist sie größer als 1,5 V, so verwenden Sie statt der $150 \text{ k}\Omega$ einen Widerstand von $100 \text{ k}\Omega$. Sie können den $150 \text{ k}\Omega$ Widerstand auch gegen ein Trimpoti von $470 \text{ k}\Omega$ austauschen, an dem

Sie dann den Verstärkungsfaktor des Transistors beliebig einstellen können. Das ist aber aus Platzmangel nicht unbedingt empfehlenswert. Danach müssen Sie noch den Ausgang des Wandlers eichen. Benutzen Sie auch dazu die Schaltung in Abb. 6. Ersetzen Sie das Voltmeter durch einen Schreiber, dessen Messbereich auf 1 V bei Vollausschlag eingestellt ist. Stellen Sie das Potentiometer nun so ein, dass die am Schreiber angezeigte Spannung 0,25 V, 0,5 V bzw. 1 V beträgt. Die betreffenden Stellungen des Potentiometers werden auf dem Gehäuse markiert und mit den Aufschriften $\times 0,5$, $\times 1$ bzw. $\times 2$ versehen. Die Eichung kann in einem anderen Messbereich, z. B. 0,001 A wiederholt werden, wobei man einen Eichstrom von 0,5 mA benötigt. In

aller Regel genügt aber die Eichung in einem Messbereich, da das Gerät in allen Messbereichen über die Messwiderstände mit gleichen Wechselspannungen angesteuert wird und die Messwiderstände nur eine geringe Toleranz aufweisen.

3.3 Bauteile

In der folgenden Tabelle habe ich die Bauteile zusammengestellt, die man für ein Exemplar der Schaltung benötigt. Sie sind z. B. im Versandhandel bei der Firma

Conrad-Electronic
Klaus Conrad Str. 1
92240 Hirschau

oder in jedem Elektronikladen erhältlich, da es sich durchweg um gängige Elektronikbauteile handelt. Der Preis pro Exemplar beläuft sich auf ca. 40 DM.

Benötigte Bauteile:

- 1 Widerstand 10 k Ω /0,25 W
(Farbcode: braun schwarz orange braun)
- 1 Widerstand 1 k Ω /0,25 W
(Farbcode: braun schwarz rot braun)
- 1 Widerstand 1 k Ω /1 W
(Farbcode: braun schwarz rot braun)
- 1 Widerstand 150 k Ω /0,25 W
(Farbcode: braun grün gelb braun)
- 1 Widerstand 100 k Ω /0,25 W
(Farbcode: braun schwarz gelb braun)
- 1 Widerstand 220 k Ω /0,25 W
(Farbcode: rot rot gelb braun)
- 1 Widerstand 4,7 k Ω /0,25 W
(Farbcode: gelb violett rot braun)
- 1 Widerstand 3,3 k Ω /0,25 W
(Farbcode: orange orange rot braun)
- 1 Widerstand 0,1 Ω /4 W/5%
(Farbcode: keiner, braune Oberfläche)*
- 1 Widerstand 1 Ω /1 W/1%
(Farbcode: braun schwarz gold braun)
- 1 Widerstand 10 Ω /1 W/1%
(Farbcode: braun schwarz schwarz braun)
- 1 Widerstand 100 Ω /1 W/1%
(Farbcode: braun schwarz braun braun)
- 2 Elektrolytkondensatoren 100 μ F/16 V
- 1 Tantalkondensator 1 μ F/35 V
- 1 Tantalkondensator 4,7 μ F/35 V
- 1 Zenerdiode ZPY 1 V/1 W

1 Diode AA 132
1 Transistor BC 338/40
1 Potentiometer 100 k Ω lin
1 Stufendrehschalter 1x12 mit verstellbarem Anschlag
1 Plastikgehäuse mit Batteriefach, Größe: 115x65x26 mm)
1 Batterieclip für 9 V Batterie
1 Mikrominiaturschalter 1 polig ein/aus
1 Lötstreifenplatine 5x9 cm RM 2,54
2 gelbe Buchsen 4 mm vollisoliert
1 schwarze Buchse 4 mm vollisoliert
1 rote Buchse 4 mm vollisoliert
2 Messgeräteknöpfe, passend zur Achse des Potentiometers und
des Stufendrehschalters
3 Holzschrauben, Durchmesser: 2 mm Länge: 6,5 mm
etwas Schaltlitze und die üblichen Lötmaterialien

* Falls Sie in einem Elektronikladen einen 0,1 Ω /1 W Widerstand erhalten können, ist der aus Platzgründen natürlich noch besser geeignet. Er sollte allerdings maximal eine Toleranz von 5% aufweisen, optimal sind 1%.

3.4 Versuche

3.4.1 Allgemeiner Versuchsaufbau

Die in allen Versuchen benötigte Messschaltung zeigt Abb.7.

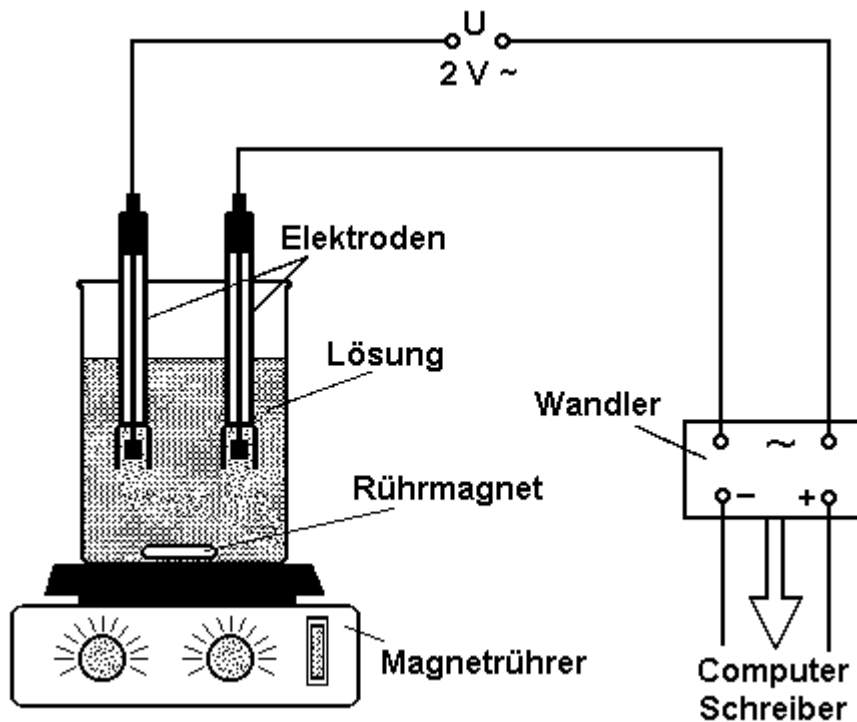


Abb. 7: **Allgemeiner Versuchsaufbau**

Der Wandler wird also wie ein normales Amperemeter in den Stromkreis eingebaut. Sie können bei allen Versuchen zusätzlich noch ein Amperemeter mit großer Anzeige in den Stromkreis schalten, so dass die Schüler die Aufnahme der Messkurve besser verfolgen können. Wie aus der Abb.7 zu entnehmen ist, benötigt man außer dem Wandler und einem Schreiber bzw. Computer noch folgende Geräte:

- 1) ein Becherglas von 1 l bzw. 250 ml Inhalt,
- 2) einen Magnetrührer,
- 3) eine Wechselspannungsquelle von 2 V,
- 4) zwei Platinelektroden, etwa aus einem Hoffmann-Apparat,
- 5) 5 Kabel und
- 6) entsprechendes Stativmaterial.

Diese Geräte sollten eigentlich in jeder Chemiesammlung zu finden sein. Statt eines Magnetrührers können sie natürlich auch einen mit Pressluft betriebenen Rührer benutzen. Er sollte nur gewährleisten, dass die Elektroden beim Rühren stets ganz umspült werden.

3.4.2 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

Für die Versuche dieses Kapitels braucht man zusätzlich zu den Geräten für die allgemeine Messanordnung aus Kapitel 3.1 noch eine Bürette. Man geht wie folgt vor. Zunächst baut man die Schaltung nach Abb. 7 auf. Die Elektroden sollten einen Abstand von 3-4 cm haben, was man am besten dadurch erreicht, dass man zwischen sie einen kleinen Styroporklotz klemmt. Dann füllt man die Bürette mit der Titerlösung und stellt die Tropfzahl so ein, dass in etwa 10-15 s 1 ml Lösung ausläuft. Die Bürette wird dann mit einem Stopfen verschlossen. Man pipettiert die Elektrolytlösung ins Becherglas, bringt die Bürette mit dem Ausfluss über das Becherglas, wählt den passenden Messbereich am Wandler, schaltet den Rührer, die Spannungsquelle und den Schreiber bzw. Computer ein und entfernt aus der Bürette den Stopfen. Nach Zufluss der gewünschten Titermenge schließt man den Hahn der Bürette, lässt den Schreiber noch kurz laufen und stoppt dann den Papiervorschub. Der Schreiber/Computer sollte bei allen Versuchen wie folgt eingestellt sein:

- a) Spannung: 1 V bei Vollausschlag
- b) Papiervorschub (sofern nicht eigens vermerkt): 5 cm /min.

Am Computer muss man die Spannungs- und Zeitmessbereiche entsprechend wählen. Die Menge der titrierten Lösung sollte so bemessen sein, dass man maximal 10 ml Titerlösung benötigt, da sonst die Tropfzahl der Bürette während der Messung wegen des sinkenden Flüssigkeitsstandes nicht genügend konstant bleibt, es sei denn, man nennt eine Steady-flow-Bürette sein eigen. In der beschriebenen Art und Weise wurden die folgenden Versuche durchgeführt.

Die wiedergegebenen Kurven entsprechen den Originalschreiberkurven, die ich mit einem Scanner eingelesen habe. Der besseren Übersichtlichkeit wegen habe ich sie lediglich mit Hilfe eines Grafikprogramms jeweils mit einem neuen Koordinatensystem versehen, da die Kurven beim Aufnehmen mit einem Schreiber meist nicht exakt auf einer Zeitlinie des Papiers beginnen. So genau kann man nämlich die Zugabe des Titers und den Start des Schreibers nur sehr schwer steuern. Ferner habe ich die Zeitachse bei den Kurven über die Konzentrationsuntersuchungen und die Leitfähigkeitstitrationsen gleich in chemisch sinnvollere Volumenabschnitte unterteilt. Mit dem neuen Koordinatensystem lassen sich dann die Kurven einfacher und schneller auswerten, in dem man z.B. direkt das Volumen der zugegebenen Titermenge ablesen kann. Als Kopien eignen sich die so nachbereiteten Kurven hervorragend als Schülerübungsmaterial z.B. für Übungen oder Klausuren.

Versuch 1: Abhängigkeit der Leitfähigkeit starker Elektrolyte von der Konzentration

Vorlage im Becherglas: $V = 500$ ml destilliertes Wasser

Titerlösung: $V = 10$ ml Natriumchloridlösung mit $c = 5$ mol/l

Messbereich: $0,1$ A x 2

Ergebnis: s. Abb. 8

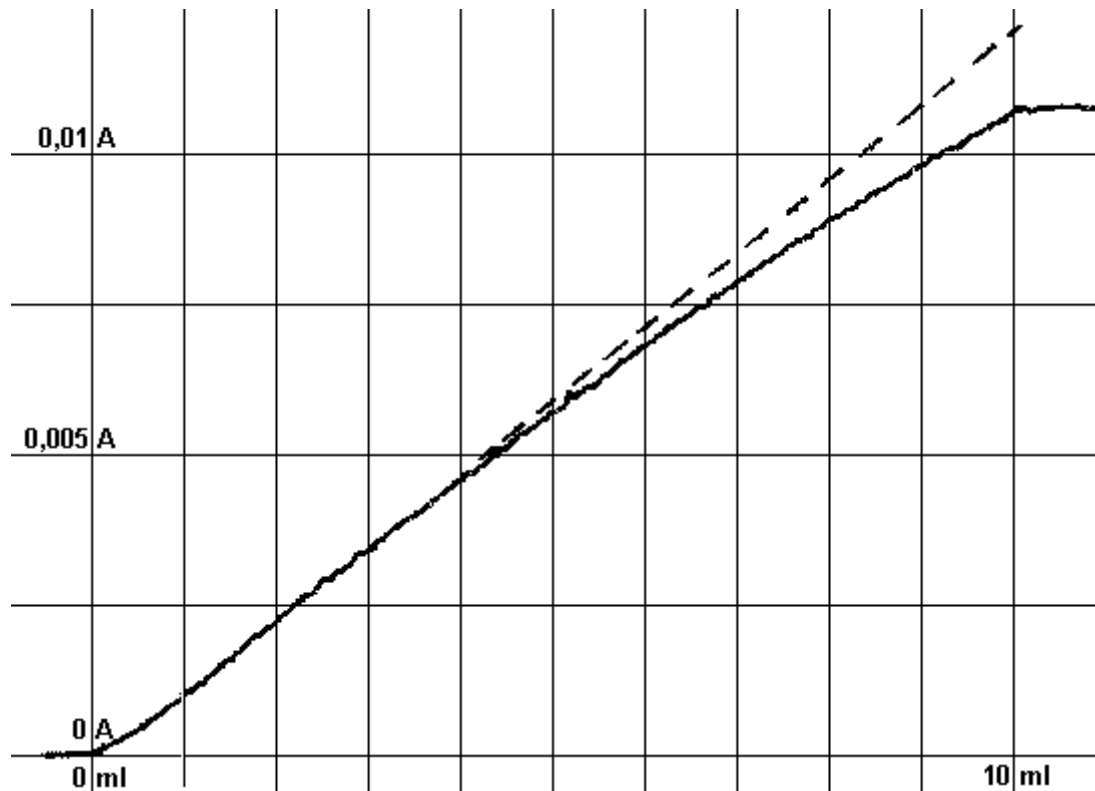


Abb. 8: Leitfähigkeit starker Elektrolyte

Auswertung:

Deutlich erkennt man an der Kurve, dass die Leitfähigkeit starker Elektrolyte fast proportional mit der Konzentration ansteigt. Die gestrichelte Linie deutet an, wie die Kurve bei exakt proportionalen Verlauf aussehen müsste. Offensichtlich nimmt der Anstieg der Kurve bei höheren Konzentrationen etwas ab, da sich die Ionen in ihrem Leitwert behindern und daher der Anstieg nicht mehr zur Konzentration proportional ist (Debye-Hückel-Theorie). Diese Theorie könnte man mit den Messwerten auch quantitativ überprüfen, wenn man die Elektrodenanordnung zuvor eichen würde. Man benötigt in diesem Falle nämlich die spezifischen Leitfähigkeiten. Das aber würde meiner Meinung nach den Rahmen einer Unterrichtsreihe zum Thema Leitfähigkeit sprengen.

Anmerkung: Statt Natriumchloridlösung kann man auch Salzsäurelösung (c , stark ätzend) der gleichen Konzentration verwenden. Dann muss man am Wandler den Messbereich $0,1$ A x $0,5$ einstellen.

Versuch 2: Abhängigkeit der Leitfähigkeit schwacher Elektrolyte von der Konzentration

Vorlage im Becherglas: $V = 500$ ml destilliertes Wasser

Titerlösung: $V = 10$ ml Essigsäure-Lösung (c , ätzend) mit $c = 5$ mol/l.

Messbereich: $0,001$ A \times $0,5$

Ergebnis: s. Abb. 9

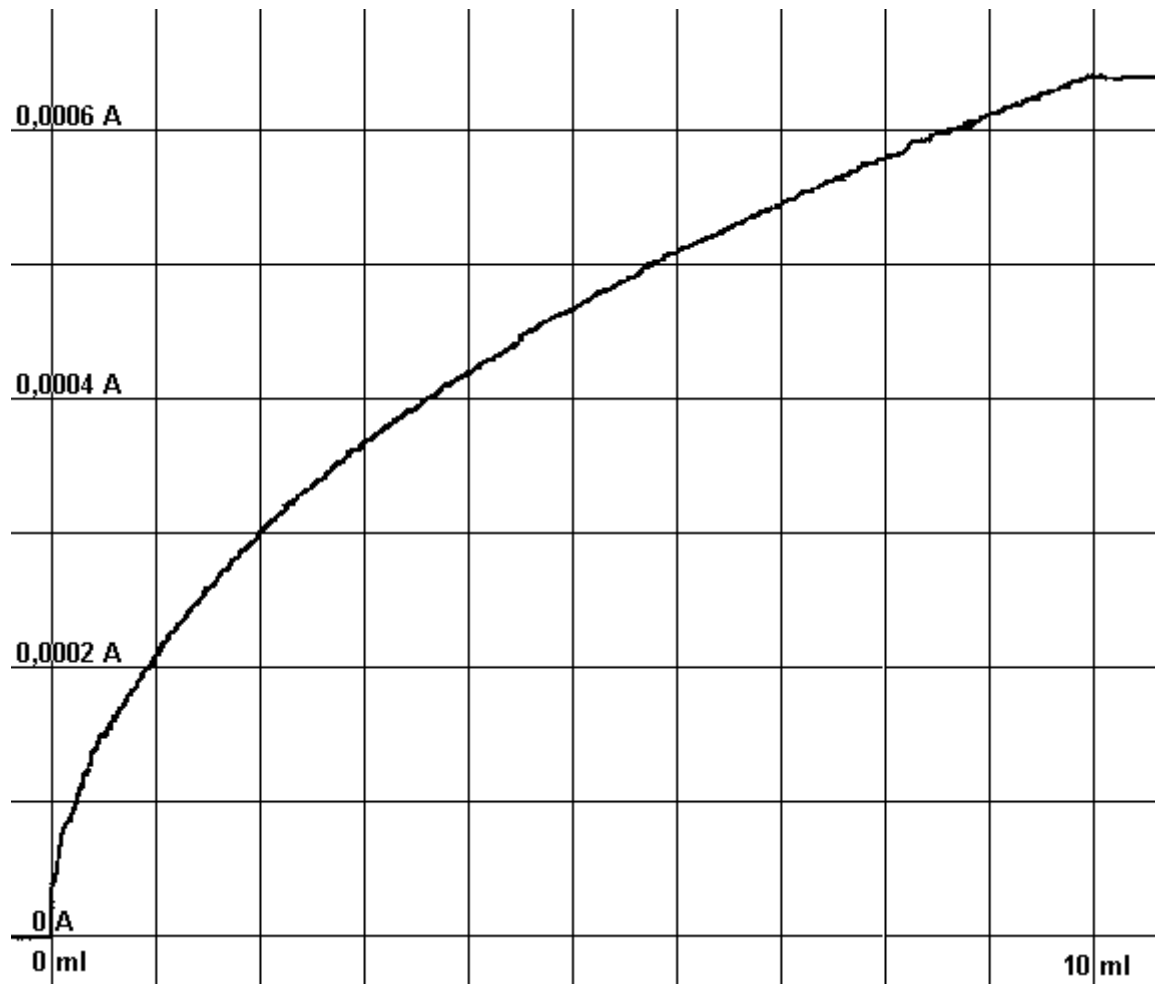


Abb. 9: Leitfähigkeit schwacher Elektrolyte

Auswertung:

Deutlich erkennt man an der Kurve, dass die Leitfähigkeit schwacher Elektrolyte keineswegs proportional zur Konzentration ist. Vielmehr steigt bei starken Verdünnungen die Leitfähigkeit erheblich stärker an als bei hohen Konzentrationen. Das liegt an der stärkeren Dissoziation des Elektrolyten bei geringen Konzentrationen, wie sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes zeigen lässt (Ostwaldsches Verdünnungsgesetz). Nach diesem Gesetz besteht zwischen der Leitfähigkeit und der Konzentration eine Wurzelfunktion, was offensichtlich mit dem Kurvenverlauf in Abb. 9 übereinstimmt. Eine quantitative Überprüfung des Gesetzes wäre auch möglich, wenn man die Elektrodenanordnung mit KCl-Lösung eichen würde (s. Versuch 1).

3.4.3 Leitfähigkeitstitrationen

Man benutzt den gleichen Versuchsaufbau wie in Kapitel 3.2

Versuch 1: Titration von Essigsäure mit Natronlauge

Vorlage im Becherglas: $V = 5$ ml Essigsäure-Lösung mit $c \approx 0,1$ mol/l mit dest. Wasser auf $V = 100$ ml aufgefüllt

Titerlösung: $V = 10$ ml Natronlauge (c , ätzend) mit $c = 0,1$ mol/l

Messbereich: $0,01$ A $\times 2$

Ergebnis: s. Abb. 10

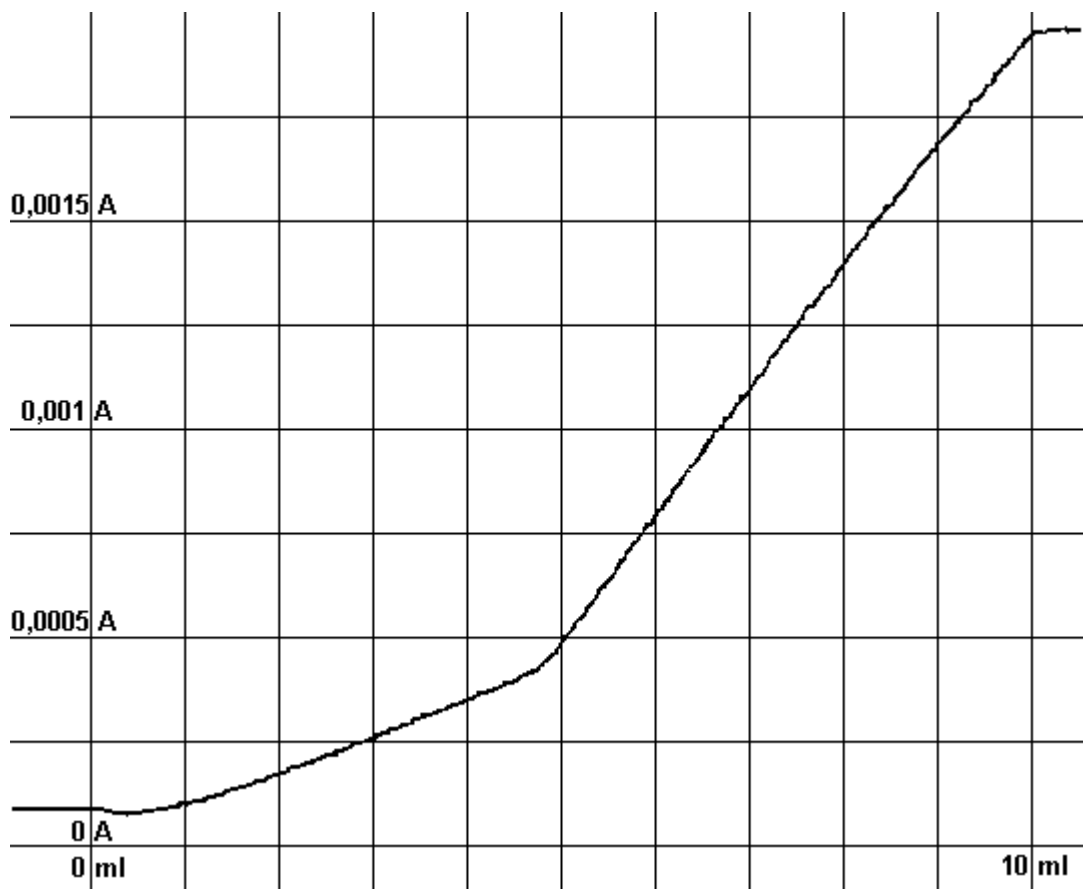


Abb.10: **Titration von Essigsäure mit Natronlauge**

Auswertung:

Zu Beginn ist die Leitfähigkeit der Lösung gering. Es liegen nur wenige Acetat-Ionen und H^+ -Ionen vor, da die Essigsäure als schwache Säure nur wenig dissoziiert. Während der Titration werden zunächst immer mehr Acetat-Ionen freigesetzt, da die H^+ -Ionen der Säure von den OH^- -Ionen der Lauge gebunden werden. Außerdem kommen die Na^+ -Ionen der Lauge hinzu. Beide Ionenarten bleiben in Lösung, da Natriumacetat sehr gut wasserlöslich ist. Die Leitfähigkeit steigt also an. Ab dem Äquivalenzpunkt werden die zugesetzten OH^- -Ionen nicht mehr verbraucht. Da sie sehr viel besser leiten als Acetationen, steigt ab dem Umschlagspunkt die Leitfähigkeit noch steiler an.

Versuch 2: Titration von Salzsäure mit Natronlauge

Vorlage im Becherglas: $V = 5 \text{ ml}$ Salzsäure (c , ätzend) mit $c \approx 0,1 \text{ mol/l}$ mit det. Wasser auf $V = 100 \text{ ml}$ aufgefüllt

Titerlösung: $V = 10 \text{ ml}$ Natronlauge (c , ätzend) mit $c = 0,1 \text{ mol/l}$

Messbereich: $0,01 \text{ A} \times 1$

Ergebnis: s. Abb. 11

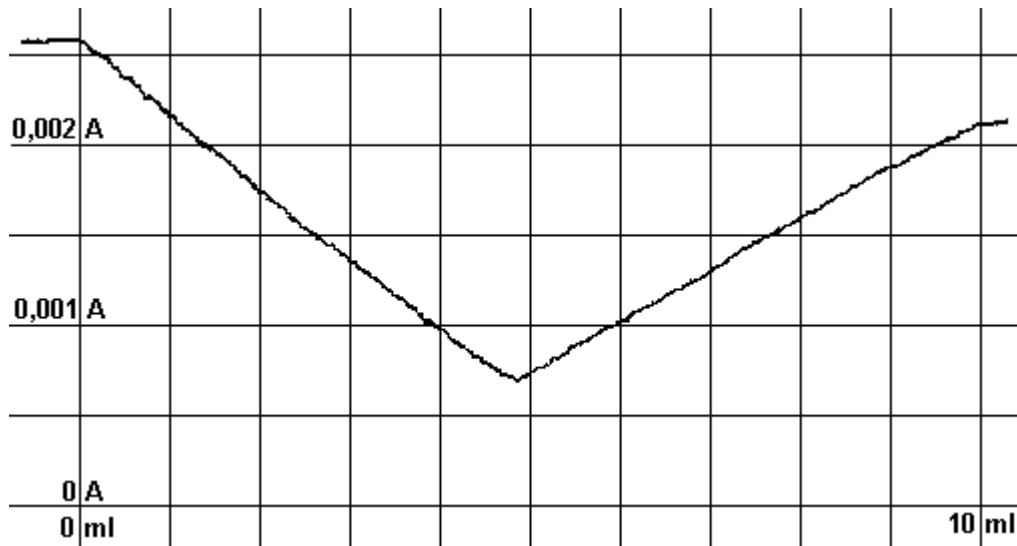


Abb. 11: **Titration von Salzsäure mit Natronlauge**

Auswertung:

Zu Beginn ist die Leitfähigkeit sehr hoch, da die Salzsäure als starke Säure praktisch vollständig dissoziiert ist. Es liegen daher Cl^- -Ionen und gut leitende H^+ -Ionen in der Lösung vor. Durch die Zugabe der Natronlauge werden die H^+ -Ionen von den OH^- -Ionen zu neutralem nicht leitenden Wasser gebunden. An ihre Stelle treten schlechter leitende Na^+ -Ionen. Die Leitfähigkeit sinkt. Ab dem Äquivalenzpunkt steigt die Zahl der vorhandenen Ionen an, da die OH^- -Ionen nicht mehr durch H^+ -Ionen abgefangen werden. Folglich erhöht sich die Leitfähigkeit kontinuierlich. Die Leitfähigkeit sinkt am Umschlagspunkt nicht auf Null, da das gebildete Salz NaCl wasserlöslich ist und damit leitet. Diese Beobachtung können die Schüler besser verfolgen, wenn man zusätzlich zum Wandler ein Amperemeter mit in den Stromkreis einbaut.

Versuch 3: Titration von Ba(OH)₂-Lösung mit Schwefelsäure

Vorlage im Becherglas: V = 5 ml Ba(OH)₂-Lösung (Xn, mindergiftig) mit c = 0,1 mol/l mit dest. Wasser auf V = 100 ml aufgefüllt und 2-3 Tropfen Phenolphthalein

Titerlösung: V = 10 ml Schwefelsäurelösung (c, ätzend) mit c = 0,1 mol/l

Messbereich: 0,01 A x 1

Ergebnis: s. Abb. 12

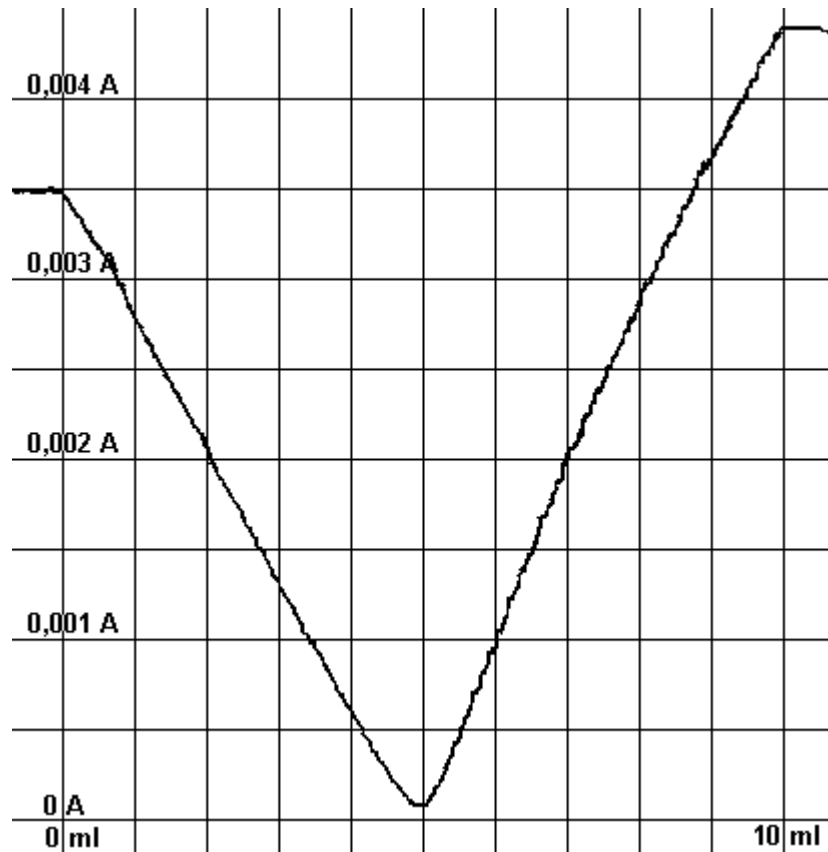


Abb. 12: Titration von Ba(OH)₂-Lösung mit Schwefelsäure

Auswertung:

Die Kurve verläuft ähnlich wie in Versuch 3. Ba(OH)₂ ist zu Beginn vollständig dissoziiert und leitet daher gut. Während der Titration werden die Ba²⁺-Ionen durch zugegebene SO₄²⁻-Ionen gebunden, ebenso die OH⁻-Ionen durch H⁺-Ionen. Die Zahl der vorhandenen Ionen sinkt und damit die Leitfähigkeit. Nur fällt sie diesmal am Äquivalenzpunkt auf Null, da das gebildete Salz Bariumsulfat wasserunlöslich ist und somit keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert. Ab dem Umschlagspunkt werden der Lösung durch die Schwefelsäure überschüssige Ionen zugeführt, die nicht mehr abgefangen werden. Die Leitfähigkeit steigt wieder. Auch in diesem Falle sollte man zusätzlich ein Amperemeter einbauen, damit deutlich wird, dass die Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt tatsächlich auf Null sinkt. Dieser Versuch eignet sich besonders gut, um die Vorgänge zu klären, die sich bei einer Neutralisation abspielen. Zugleich wird die Bedeutung eines Indikators bei der Titration aufgezeigt.

Versuch 4: Titration einer Mischung aus Salzsäure und Essigsäure mit Natronlauge

Vorlage im Becherglas: $V = 2,5$ ml Essigsäurelösung und $V = 2,5$ ml Salzsäurelösung (c , ätzend) jeweils mit $c = 0,1$ mol/l mit dest. Wasser auf $V = 100$ ml aufgefüllt

Titerlösung: $V = 7,5$ ml Natronlauge (c , ätzend) mit $c = 0,1$ mol/l.

Messbereich: $0,01$ A x 2

Ergebnis: s. Abb. 13

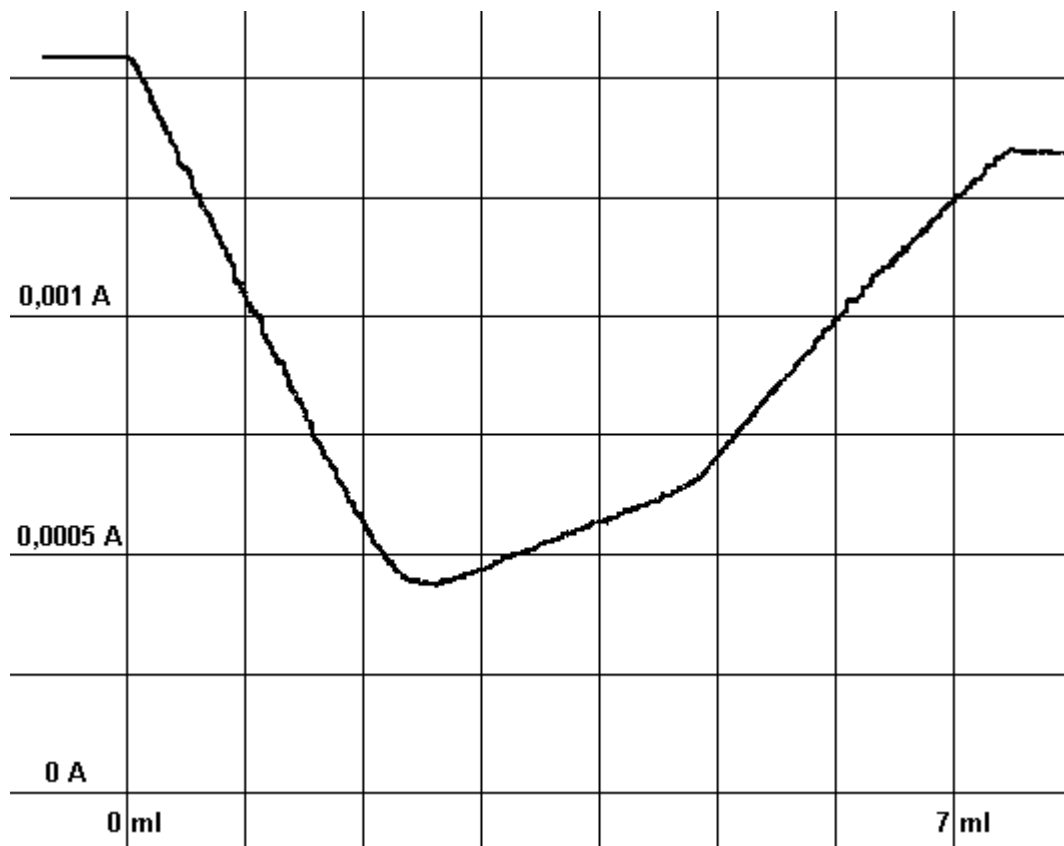


Abb. 13: **Titration von Salzsäure/Essigsäure mit Natronlauge**

Auswertung:

Offensichtlich setzt sich in diesem Falle die Kurve aus den Kurven der Abbildungen 10 und 11 zusammen. Dabei wird zunächst die Salzsäure neutralisiert, da sie als stärkere Säure bereits dissoziiert ist. Danach erst wird auch die Essigsäure neutralisiert. Das diese Deutung richtig ist, beweist der nächste Versuch.

Versuch 5: Titration von Oxalsäure mit Natronlauge

Vorlage im Becherglas: $V = 2,5$ ml Oxalsäurelösung (c , ätzend) mit $c = 0,1$ mol/l mit dest. Wasser auf $V = 100$ ml aufgefüllt.
Titerlösung: $V = 7,5$ ml Natronlauge (c , ätzend) mit $c = 0,1$ mol/l.

Messbereich: $0,01$ A $\times 2$

Ergebnis: s. Abb. 14

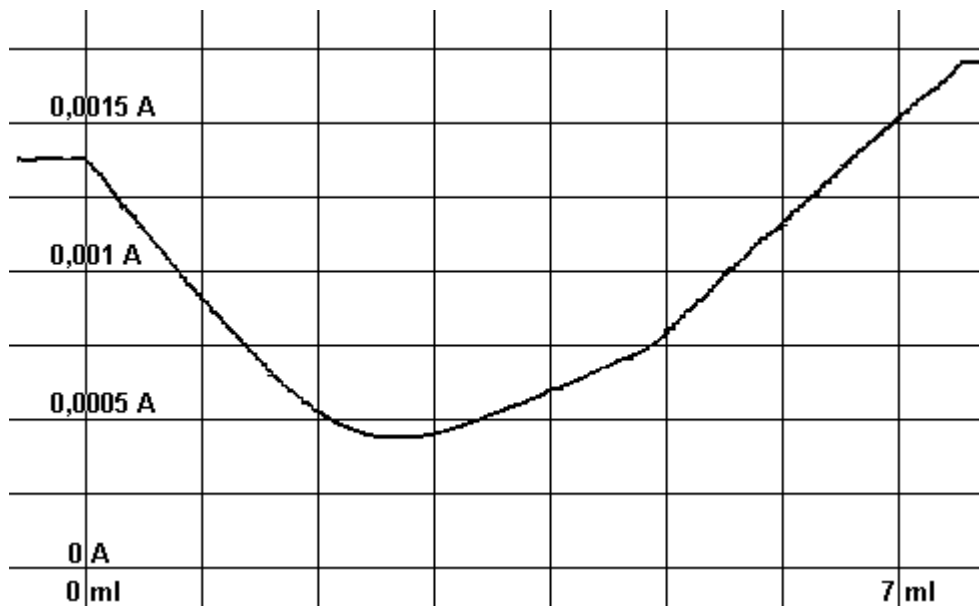


Abb. 14: **Titration von Oxalsäure mit Natronlauge**

Auswertung:

Bei einer zweiprotonigen Säure wie Oxalsäure besitzen beide Dissoziationsstufen unterschiedliche pK_s -Werte, genau wie bei der Salzsäure und der Essigsäure. Deshalb erhält man in diesem Falle einen fast identischen Kurvenverlauf zu Versuch 4.

Die bisher vorgestellten Versuche demonstrierten mehr die grundlegenden chemischen Vorgänge, die sich bei Leitfähigkeitstitrations abspielen. Diese Titrationsart hat jedoch auch einen praktischen Nutzen. Sie wird dann eingesetzt, wenn sich der Äquivalenzpunkt mit Hilfe eines Indikators nur schlecht erkennen lässt, weil entweder die titrierte Lösung selbst intensiv gefärbt ist oder der Umschlag des benötigten Indikators nicht besonders deutlich ausfällt. Hier bieten sich zwei klassische Beispiele aus der Lebensmittelchemie an:

- 1) die Bestimmung des Säuregehaltes von Cola und
- 2) die Bestimmung des Hydrogencarbonatgehaltes im Sprudel.

Versuch 6: Bestimmung des Säuregehaltes von Cola

Vorlage im Becherglas: $V = 100 \text{ ml}$ Cola

Titerlösung: 10 ml Natronlauge(c, ätzend) mit $c = 0,1 \text{ mol/l}$

Messbereich: $0,001 \text{ A} \times 0,5$

Ergebnis: s. Abb. 15

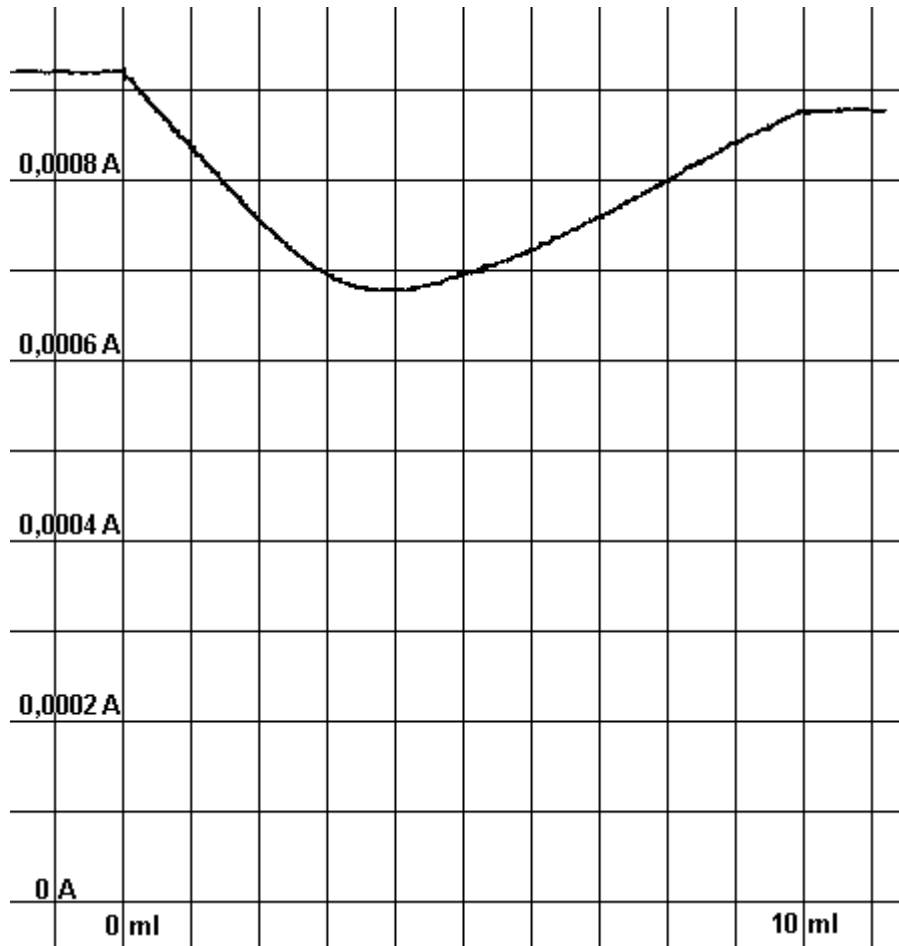


Abb. 15: Bestimmung des Säuregehaltes von Cola

Auswertung:

Aus der Kurve ermittelt man den Äquivalenzpunkt bei $V(\text{NaOH}) = 3,9 \text{ ml}$. Daraus errechnet sich ein H^+ -Ionen Gehalt der Cola von $c = 0,0039 \text{ mol/l}$. Diese H^+ -Ionen liegen jedoch keineswegs in freier Form vor, da der Säuregehalt der Cola vor allem von den beiden schwachen Säuren Phosphorsäure und Zitronensäure verursacht wird. Bezieht man den Säuregehalt ausschließlich auf Phosphorsäure, so erhält man einen Phosphorsäuregehalt von ca. 107 mg/l .

Anmerkung: Vor der Titration sollte man die Cola mindestens 10 Minuten kräftig rühren, um die Kohlensäure zu vertreiben.

Versuch 7: Bestimmung des Hydrogencarbonatgehaltes von Sprudel
 Vorlage im Becherglas: 20 ml Gerolsteiner Sprudel mit dest. Wasser auf $V = 100$ ml aufgefüllt
 Titerlösung: 10 ml Salzsäure (c, ätzend) mit $c = 0,1$ mol/l
 Messbereich: $0,01$ A x 1
 Ergebnis: s. Abb. 16

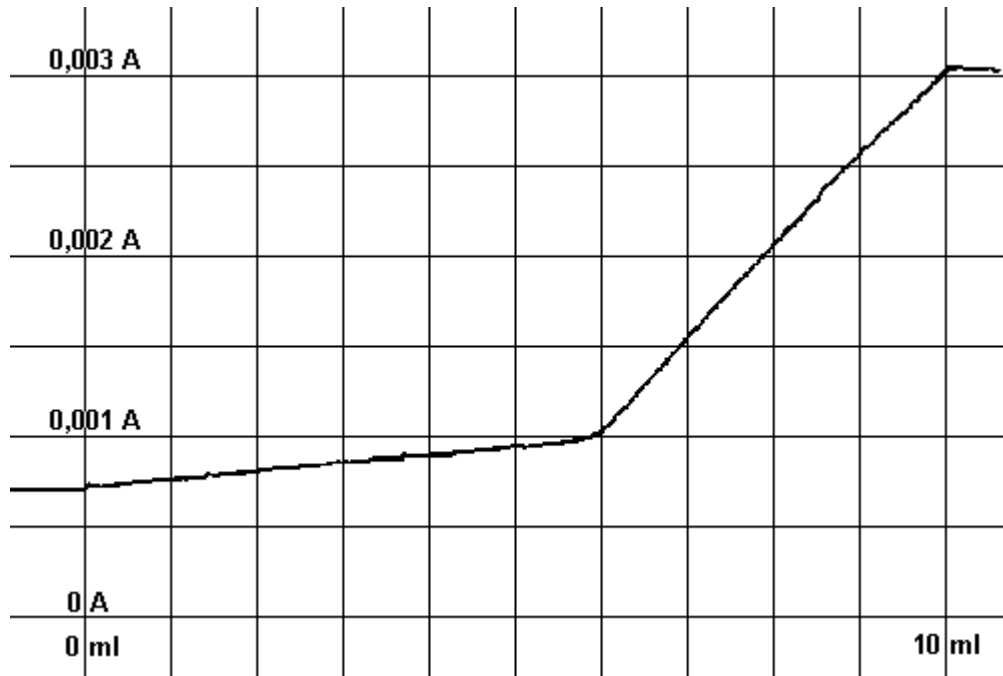


Abb. 16: **Bestimmung des Hydrogencarbonatgehaltes von Sprudel**

Auswertung:

Aus der Kurve ermittelt man den Äquivalenzpunkt bei $V(\text{HCl}) = 6$ ml. Daraus errechnet sich ein Hydrogencarbonatgehalt von $c = 0,03$ mol/l oder $1,830$ g/l. Die Flasche trägt die Aufschrift $1,816$ g/l.

3.4.4 Reaktionskinetische Untersuchungen

Für die Versuche zur Reaktionskinetik benötigt man den allgemeinen Versuchsaufbau, der in Kapitel 3.1 vorgestellt wurde. Eine Bürette ist nicht unbedingt erforderlich, da man die zweite Reaktionslösung auch mit einem Messzylinder oder einer Pipette abmessen und der Vorlage zusetzen kann.

Versuch 1: Verseifung von Essigsäureethylester mit Natronlauge

Vorlage im Becherglas: 25 ml NaOH mit $c = 0,1 \text{ mol/l}$ mit dest. Wasser auf $V = 100 \text{ ml}$ aufgefüllt

Zugesetzter Stoff: 0,25 ml oder 0,22 g Essigsäureethylester

Messbereich: 0,01 A x1

Papiervorschub: 0,33 cm/min

Durchführung:

Nach dem Einschalten aller Geräte gießt man den Ester rasch in die Vorlage. Nach ca. 1/2 Stunde stoppt man den Papiervorschub des Schreibers, lässt jedoch den Rührer bis zum nächsten Tag laufen. Der Endwert der Leitfähigkeit stellt sich nämlich erst nach längerer Reaktionszeit ein.

Ergebnis: s. Abb. 17a

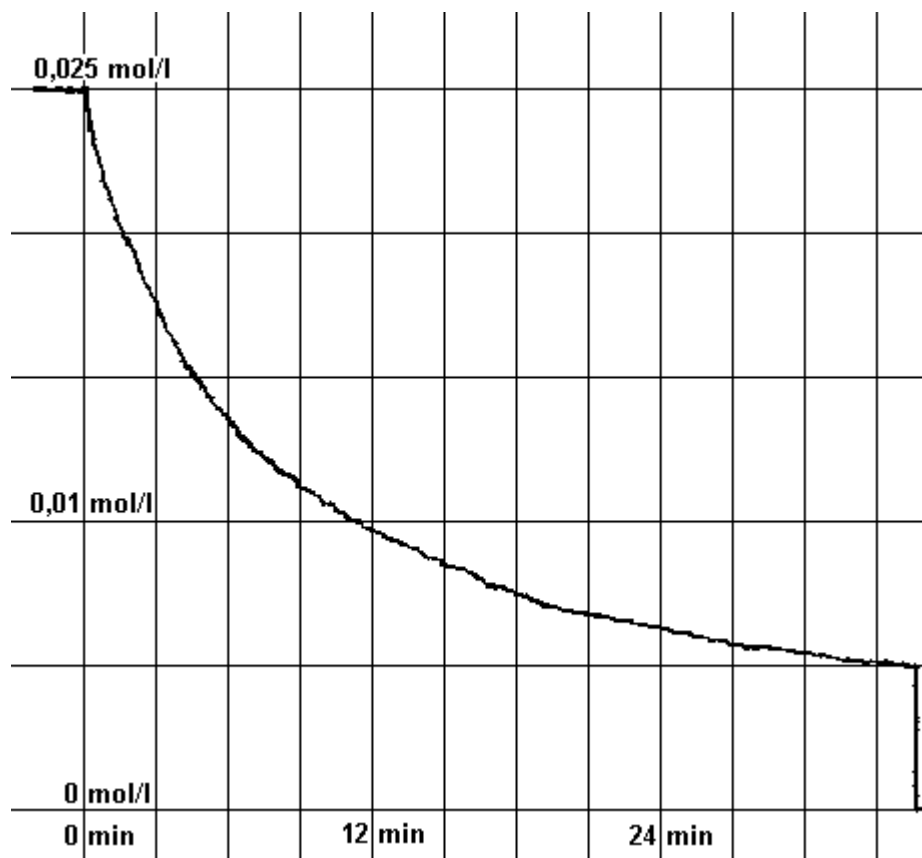


Abb. 17a: **Verseifung von Essigsäureethylester mit NaOH**

Auswertung:

Die angezeigte Leitfähigkeit ist ein Maß für die noch vorhandene Natronlauge und zugleich für die noch vorhandene Konzentration des Esters, da beide im Verhältnis 1:1 miteinander reagieren und zu Beginn in der gleichen Konzentration vorliegen. Wertet man die Kurve etwa durch graphische Differenzierung aus, so findet man die Tabelle 1. Darin ist c die Konzentration an noch vorhandener Natronlauge bzw. an noch nicht umgesetzten Ester, v die Reaktionsgeschwindigkeit und k die Geschwindigkeitskonstante.

c [mol/l]	v [mol/l*s]	$k = v/c^2$ [l/mol*s]
0,0075	$5,13 \cdot 10^{-6}$	0,091
0,0100	$8,07 \cdot 10^{-6}$	0,081
0,0125	$1,33 \cdot 10^{-5}$	0,085
0,0150	$2,01 \cdot 10^{-5}$	0,089
0,0175	$2,78 \cdot 10^{-5}$	0,091
0,0200	$3,33 \cdot 10^{-5}$	0,083

Tabelle 1: **Verseifung von Essigsäureethylester mit NaOH**

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Geschwindigkeit proportional zum Quadrat der noch vorhandenen Natronlauge oder besser proportional zur Konzentration der Natronlauge und des Esters ist. Insgesamt liegt also eine Reaktion zweiter Ordnung vor mit einer Geschwindigkeitskonstanten

$$k = 0,0867 \text{ l/(mol*s)}.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird offenbar bestimmt vom ersten Reaktionsschritt, indem ein OH^- -Ion und ein Estermolekül zusammenstoßen. Das gebildete Zwischenion zerfällt dann schnell in zwei Teile. Der erste Schritt ist erschwert, da das OH^- -Ion das relativ unpolare Estermolekül in der Mitte angreifen muss.

Man kann die Kurve auch mit einem Tabellenkalkulationsprogramm auswerten. Dazu erstellt man aus Abb. 17a zunächst eine Konzentrations-Zeit-Tabelle für die Esterkonzentrationen. Die Momentangeschwindigkeiten zu einem bestimmten Zeitpunkt nähert man an, in dem man mit den benachbarten Wertepaaren die Intervallgeschwindigkeit errechnet (vgl. Beispiel Versuch 2). Mathematisch stimmen beide umso mehr überein, je näher die beiden Messpaare dem Zeitpunkt der Momentangeschwindigkeit liegen. Man erhält so mit Excel insgesamt Tabelle 2. Anhand der letzten Spalte erkennt man, dass es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt. Beide Auswertungsverfahren liefern fast den gleichen Mittelwert für die Geschwindigkeitskonstante. Aus den c/t -Wertepaaren erhält man mit Excel das c/t -Diagramm in Abb. 17b. Es stimmt fast exakt mit der Originalmesskurve in Abb. 17a überein.

t[min]	c[mol/l]	v[mol/(l*s)]	v/c ² [l/(mol*s)]
0	0,025		
1,5	0,0205	4,17E-05	0,0991
3	0,0175	2,89E-05	0,0943
4,5	0,0153	2,22E-05	0,0949
6	0,0135	1,72E-05	0,0945
7,5	0,0122	1,33E-05	0,0896
9	0,0111	1,00E-05	0,0812
12	0,0095	7,78E-06	0,0862
15	0,0083	5,83E-06	0,0847
18	0,0074	4,44E-06	0,0812
21	0,0067	3,89E-06	0,0866
24	0,006		

0,0892

Tabelle 2: Auswertung mit Excel

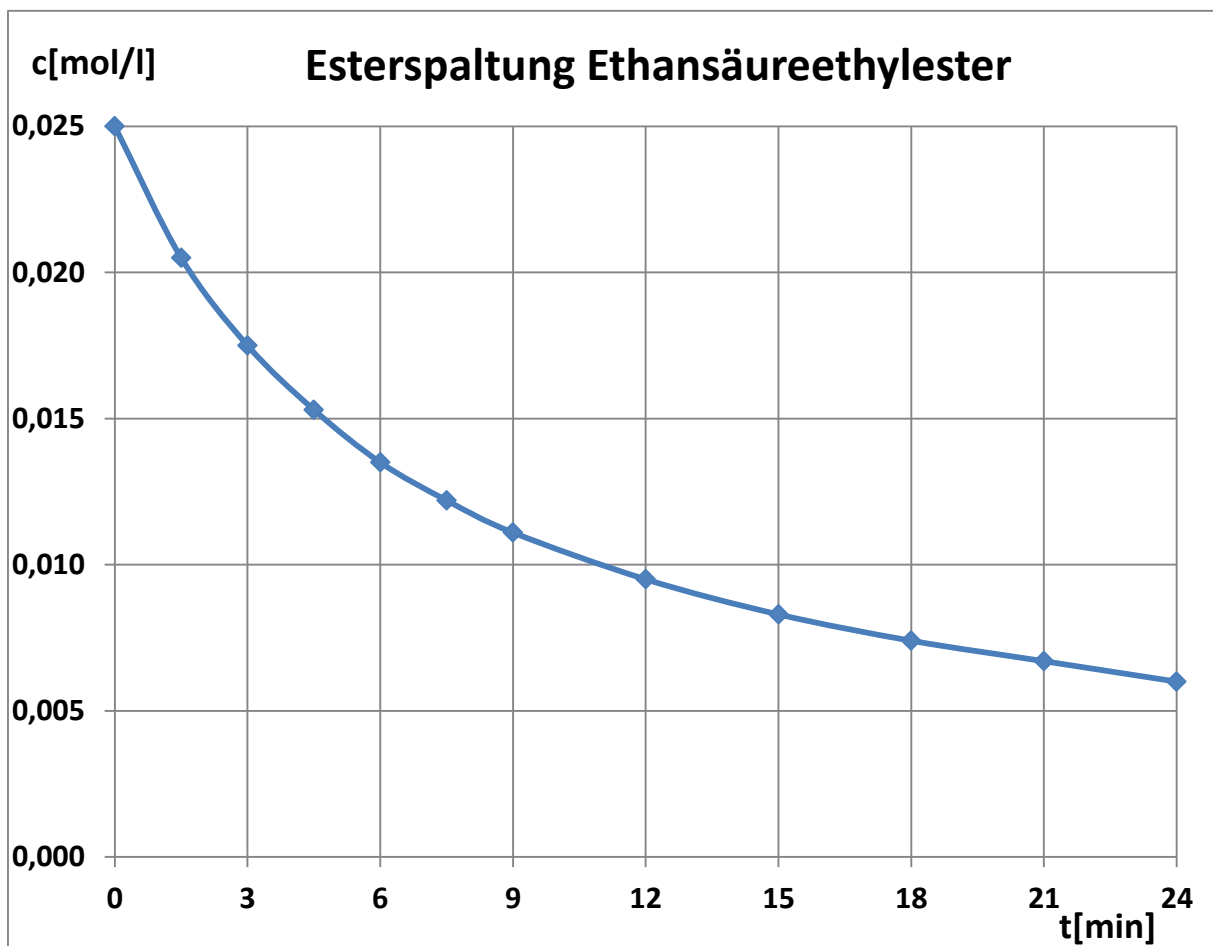


Abb. 17b: Konzentration/Zeit-Diagramm mit Excel

Versuch 2: Verseifung von tert. Butylbromid mit Wasser

Vorlage im Becherglas: 60 ml Wasser und 40 ml Aceton

Zugesetzte Lösung: 2 ml tert. Butylbromidlösung in Aceton mit $c = 0,1 \text{ mol/l}$

Messbereich: $0,001 \text{ A} \times 1$

Papiervorschub: 10 cm/min

Durchführung:

Nach dem Einschalten aller Geräte setzt man die tert. Butylbromidlösung der Vorlage rasch zu.

Ergebnis: s. Abb. 18a

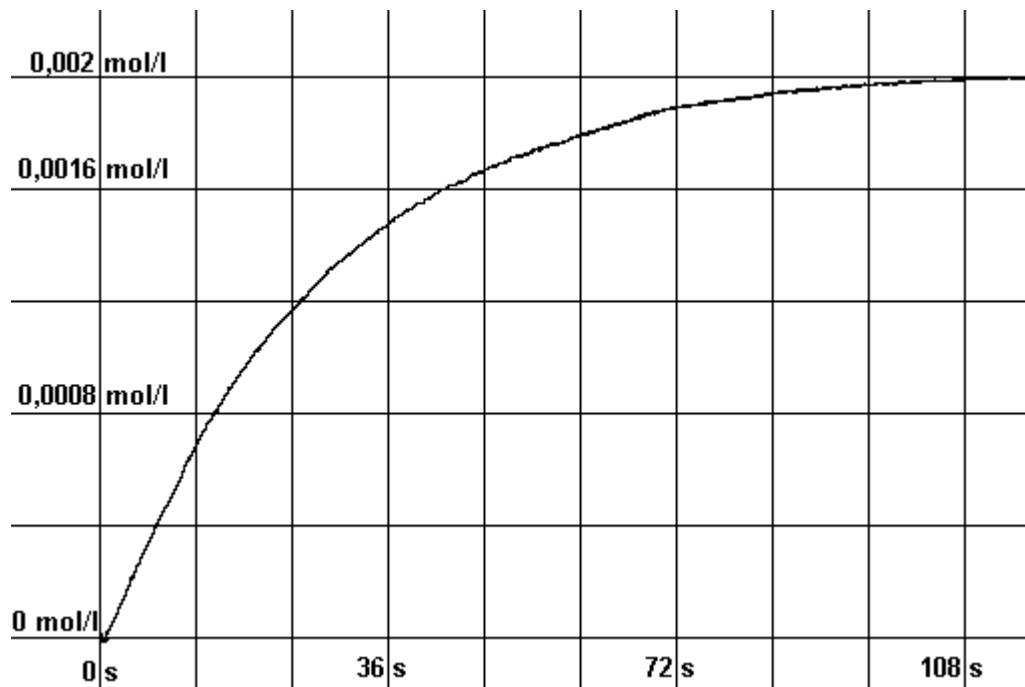


Abb. 18a: **Verseifung von tert. Butylbromid mit Wasser**

Auswertung:

Die angezeigte Leitfähigkeit wird durch das bei der Reaktion gebildete HBr verursacht. Sie ist ebenso ein Maß für das bereits verseifte tert. Butylbromid. Wertet man die Kurve durch grafische Differenzierung aus, so erhält man die Tabelle 1. Darin ist c die Konzentration an noch vorhandenem tert. Butylbromid, v die Reaktionsgeschwindigkeit und k die Geschwindigkeitskonstante.

c [mol/l]	v [mol/l*s]	$k = v/c$ [1/s]
$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	0,042
$8,0 \cdot 10^{-4}$	$3,13 \cdot 10^{-5}$	0,039
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,96 \cdot 10^{-5}$	0,040
$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	0,042
$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,04 \cdot 10^{-5}$	0,038

Tabelle 1: **Verseifung von tert. Butylbromid mit Wasser**

Aus der Tabelle ergibt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur noch vorhandenen Konzentration an tert. Butylbromid ist. Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten beträgt

$$k = 0,0402 \text{ 1/s.}$$

Es liegt also eine Reaktion 1. Ordnung vor. Die Reaktion muss folglich in zwei Teilschritten ablaufen. Im ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zerfällt das tert. Butylbromid in ein Carbeniumion und ein Br^- -Ion. In einem zweiten Schritt reagiert dann das gebildete Carbeniumion relativ schnell mit einem Wassermolekül, wobei anschließend aus dem entstandenen Zwischenion ein H^+ -Ion abgespalten wird. Der erste Reaktionsschritt ist behindert, da Brom nicht so sehr viel elektronegativer ist als Kohlenstoff. Es kann also nicht so einfach als Ion abgespalten werden. Andererseits ist das gebildete Carbeniumion durch einen +I-Effekt der Methylgruppen stabilisiert, so dass die Abspaltung des Br^- -Ions dennoch möglich wird.

Alternativ kann man die Kurve auch mit einem Tabellenkalkulationsprogramm auswerten. Dazu erstellt man aus Abb. 18a zunächst eine Konzentrations-Zeit-Tabelle für die Konzentration $c(\text{tBb})$ an noch vorhandenem tert. Butylbromid bzw. $c(\text{HBr})$ für das schon gebildete HBr. Die Momentangeschwindigkeiten zu einem bestimmten Zeitpunkt nähert man an, in dem man mit den benachbarten Wertepaaren die Intervallgeschwindigkeit bestimmt. Ein Beispiel soll die Überlegungen verdeutlichen. Um einen Näherungswert für die Momentangeschwindigkeit $v(18\text{s})$ zum Zeitpunkt $t = 18 \text{ s}$ zu erhalten, stellt man folgende Rechnung an

$$\begin{aligned} v(18\text{s}) &= \frac{c(\text{tBb})(12\text{s}) - c(\text{tBb})(24\text{s})}{24\text{s} - 12\text{s}} \\ &= \frac{(0,00134 - 0,00086)\text{mol/l}}{12\text{s}} \\ &= 4 * 10^{-5} \text{mol/(l * s)}. \end{aligned}$$

Man erhält so mit Excel insgesamt Tabelle 2. Man erkennt in der letzten Spalte, dass es sich um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten ist ein wenig kleiner als der nach der grafischen Differenzierungsmethode ermittelte Wert. Aus den c/t -Wertepaaren des gebildeten HBr erhält man mit Excel das c/t -Diagramm in Abb. 18b. Es stimmt fast exakt mit der Originalmesskurve in Abb. 18a überein.

t[s]	c(tBb)[mol/l]	c(HBr)[mol/l]	v[mol/(l*s)]	v/c[1/s]
0	0,00200	0,00000		
6	0,00165	0,00035	5,50E-05	0,0333
12	0,00134	0,00066	4,67E-05	0,0348
18	0,00109	0,00091	4,00E-05	0,0367
24	0,00086	0,00114	3,33E-05	0,0388
30	0,00069	0,00131	2,67E-05	0,0386
36	0,00054	0,00146	2,25E-05	0,0417
42	0,00042	0,00158	1,67E-05	0,0397
48	0,00034	0,00166	1,11E-05	0,0327
60	0,00022	0,00178	8,75E-06	0,0398
72	0,00013	0,00187	5,83E-06	0,0449
84	0,00008	0,00192		0,0370

Tabelle 2: Auswertung mit Excel

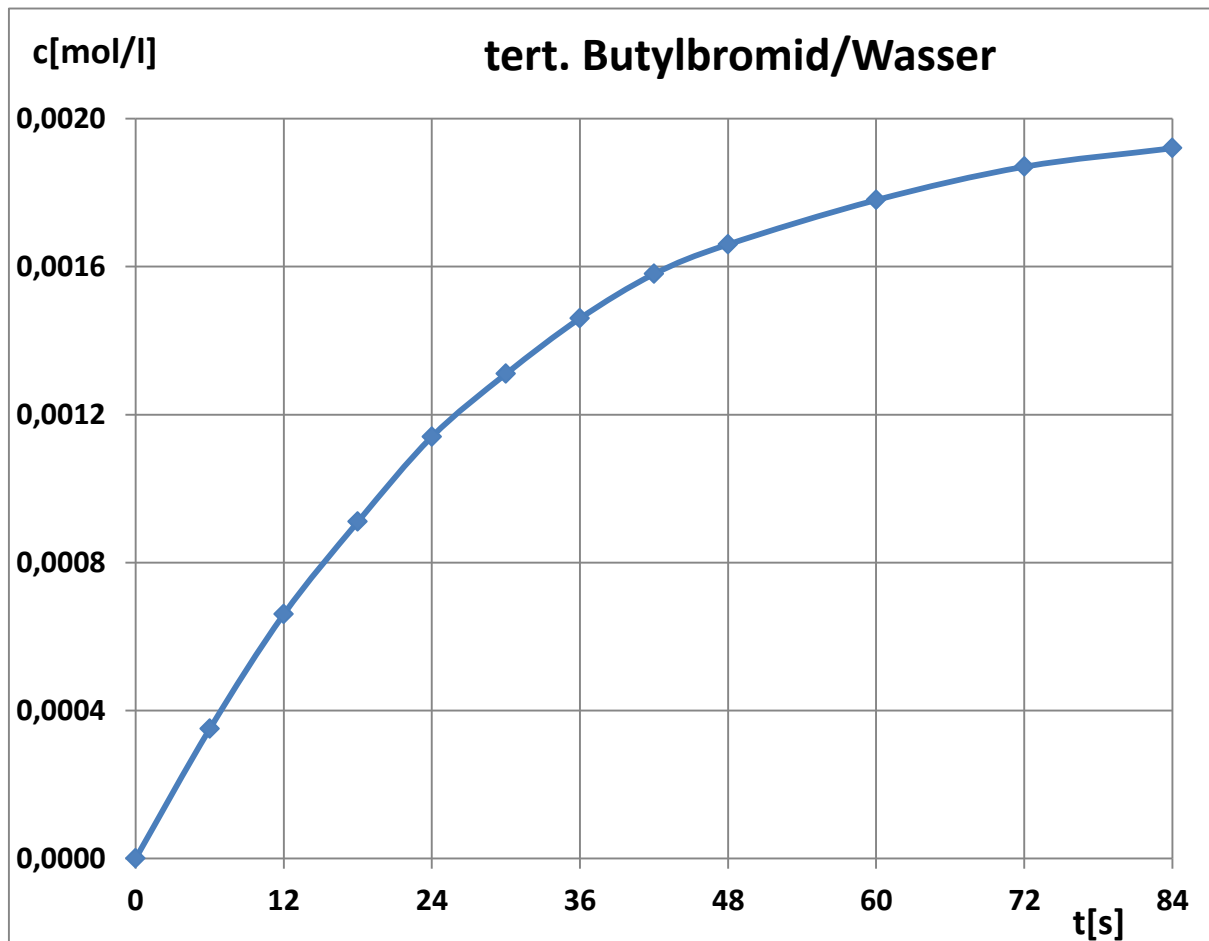


Abb. 18b: Konzentration/Zeit-Diagramm mit Excel

Versuch 3: Reaktion eines Ionenaustauschers mit NaOH

Vorlage im Becherglas: 100 ml Natronlauge mit $c = 0,02 \text{ mol/l}$
Zugesetzter Stoff: 1 Teelöffel Ionenaustauscher III v. Merck
(basischer Ionenaustauscher als Chloridsalz)

Messbereich: $0,01 \text{ A} \times 1$
Papiervorschub: 10 cm/min

Durchführung:

Nach dem Einschalten aller Geräte gibt man den Ionenaustauscher in die Vorlage.

Ergebnis: s. Abb. 19a

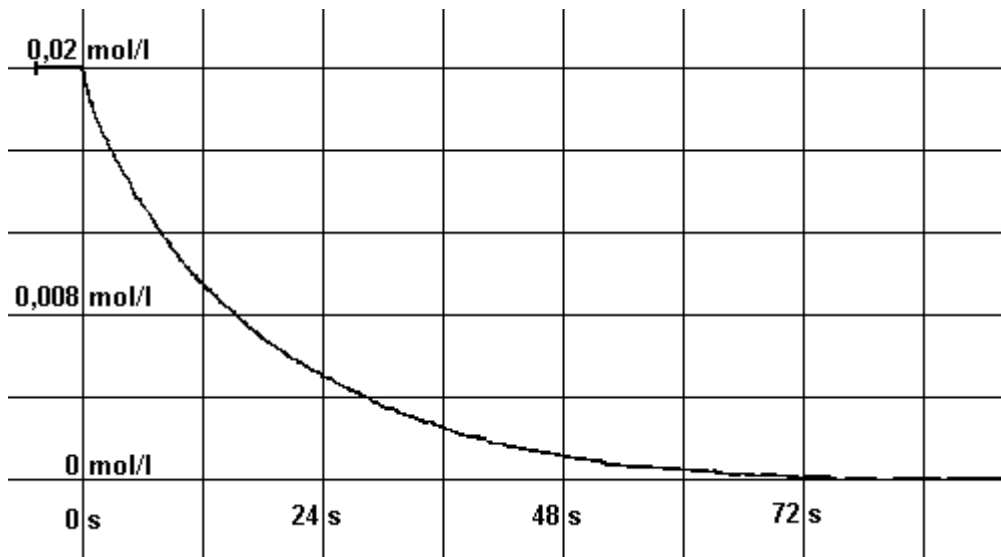


Abb. 19a: **Reaktion eines Ionenaustauscher mit Natronlauge**

Auswertung:

Die aufgezeichnete Leitfähigkeit ist ein Maß für die noch vorhandene Natronlauge. Wertet man die Kurve durch grafische Differenzierung aus, so findet man die Tabelle 1. Darin ist c die Konzentration an noch nicht umgesetzter Natronlauge, v die Reaktionsgeschwindigkeit und k die Geschwindigkeitskonstante.

c [mol/l]	v [mol/l*s]	$k = v/c$ [1/s]
$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-4}$	0,057
$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,37 \cdot 10^{-4}$	0,055
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,52 \cdot 10^{-4}$	0,055
$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6,80 \cdot 10^{-4}$	0,057
$1,6 \cdot 10^{-2}$	$9,25 \cdot 10^{-4}$	0,058

Tabelle 1: **Reaktion eines Ionenaustauschers mit NaOH**

Aus der Tabelle kann man ablesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur noch vorhandenen Konzentration der Natronlauge ist. Es liegt also bezogen auf die Natronlauge eine Reaktion 1. Ordnung vor. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt:

$k = 0,0564 \text{ 1/s.}$

Der Ionenaustauscher ist im Überschuss vorhanden, so dass seine Konzentration nicht ins Geschwindigkeitsgesetz eingeht. In diesem Falle ist also die Anlagerung des OH^- -Ions geschwindigkeitsbestimmend.

Man kann die Kurve auch mit einem Tabellenkalkulationsprogramm auswerten. Dazu erstellt man aus Abb. 19a zunächst eine Konzentrations-Zeit-Tabelle für die noch vorhandene Natronlauge. Die Momentangeschwindigkeiten zu einem bestimmten Zeitpunkt nähert man an, in dem man mit den benachbarten Wertepaaren die Intervallgeschwindigkeit bestimmt (vgl. Beispiel Versuch 2). Man erhält so mit Excel insgesamt Tabelle 2. In der letzten Spalte erkennt man, dass es sich um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Mit beiden Auswertungsverfahren erhält man fast den gleichen Mittelwert für die Geschwindigkeitskonstante. Aus den c/t -Wertepaaren erstellt man mit Excel das c/t -Diagramm in Abb. 19b. Es stimmt fast exakt mit der Originalmesskurve in Abb. 19a überein.

t[s]	c[mol/l]	v[mol/(l*s)]	v/c[1/s]
0	0,0200		
6	0,0140	8,67E-04	0,0619
12	0,0096	6,17E-04	0,0642
18	0,0066	4,00E-04	0,0606
24	0,0048	2,50E-04	0,0521
30	0,0036	1,83E-04	0,0509
36	0,0026	1,50E-04	0,0577
42	0,0018	1,17E-04	0,0648
48	0,0012	7,78E-05	0,0648
60	0,0004		

0,0596

Tabelle 2: Auswertung mit Excel

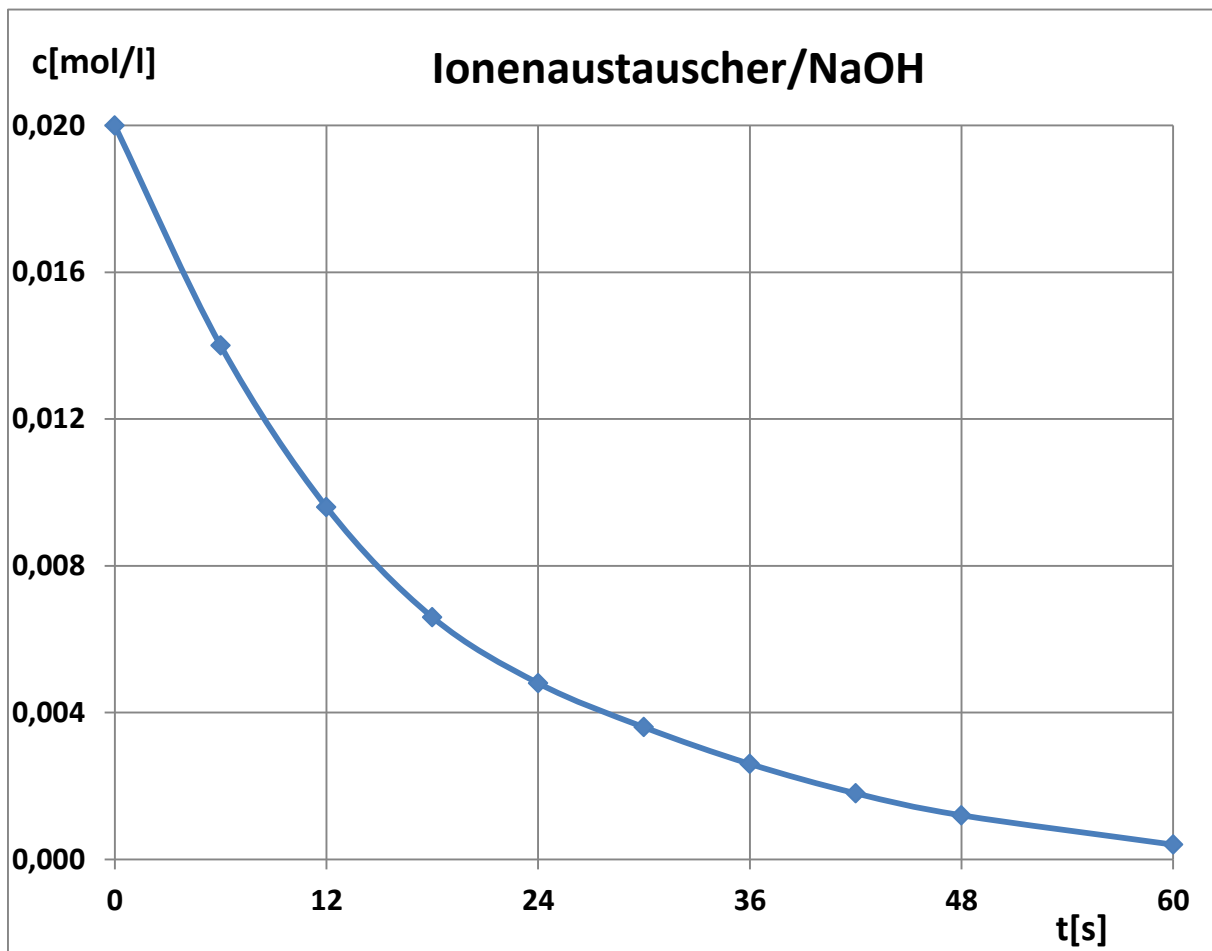


Abb. 19b: Konzentration/Zeit-Diagramm mit Excel

3.4.5 Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Salzen

Man verwendet den Versuchsaufbau nach Abb. 7 aus Kapitel 3.1. Die Messkurven habe ich nachträglich mit einem chemisch sinnvollen Koordinatensystem versehen. Dabei habe ich angenommen, dass in dem betrachteten Konzentrationsintervall die Leitfähigkeit noch proportional zur Salzkonzentration ist. Der dabei begangene Fehler kann jedenfalls nur gering sein (vgl. jeweils Abb. 8 aus Kapitel 3.2).

Die erhaltenen Kurven könnte man auch als Übungsbeispiele für reaktionskinetische Untersuchungen nutzen. Aus der so ermittelten Reaktionsordnung kann man jedoch keine Rückschlüsse ziehen, wie der Lösungsvorgang abgelaufen sein muss. Weitere Untersuchungen zeigten nämlich, dass die Kinetik des Auflösungsprozesses für ein und dasselbe Salz stark von der Rührgeschwindigkeit und dem Zerteilungsgrad des Salzes abhängt.

Versuch 1: Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Vorlage: 200 ml dest. Wasser

Zugesetzter Stoff: 1 Teelöffel bzw. 0,173 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Messbereich: 0,01 A x 2

Durchführung:

Der Versuch läuft in zwei Teilen ab. Man baut zunächst den Versuch nach Abb. 7 auf, füllt das Becherglas mit $V = 200$ ml Wasser und schaltet alle Geräte ein. Im ersten Teil des Versuches setzt man dann einen Teelöffel Calciumsulfat zu. Nach ca. 40 s stoppt man den Papiervorschub (s. Punkt 1 in Abb. 20), rührt noch 10 min weiter, schaltet den Papiervorschub kurz wieder ein, gibt weiteres Salz hinzu (Punkt 2 in Abb. 20) und startet nach ca. 2 min den Papiervorschub für kurze Zeit erneut.

Im zweiten Teil des Versuches verfährt man am Anfang genauso, nur setzt man den 200 ml Wasser diesmal genau 0,173 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu. Dabei wird der Papiervorschub vor der Salzzugabe ausgeschaltet und erst nach Erreichen des Endwertes der Leitfähigkeit für kurze Zeit wieder gestartet. Die so erhaltene Kurve dient als Eichkurve.

Ergebnis: s. Abb. 20

Auswertung:

Lösungsvorgänge sind offensichtlich Gleichgewichtsreaktionen. Obwohl nämlich noch ungelöstes CaSO_4 vorhanden ist, ändert sich nach einiger Zeit die Leitfähigkeit nicht mehr. Die Lösung ist gesättigt. Die Auflösungs geschwindigkeit ist umso größer, je mehr Salz noch gelöst werden kann. Ist der Gleichgewichtszustand erreicht, so wirkt sich eine weitere Zugabe von Salz nur noch sehr geringfügig auf die Leitfähigkeit aus (Punkt 2 in Abb. 20). Das ist eine Besonderheit von Lösungsgleichgewichten. Normalerweise müsste nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration der Produkte, also der Ionen steigen, wenn man die Konzentration der Edukte, also des festen Salzes erhöht. Erklären lässt sich das unnormale Verhalten damit, dass das

festes Salz in einer anderen Phase vorliegt als die Ionen. Daher kann man das MWG für Lösungsvorgänge nur mit Hilfe der Ionen formulieren, denn das Gleichgewicht spielt sich offensichtlich in der wässrigen Phase ab.

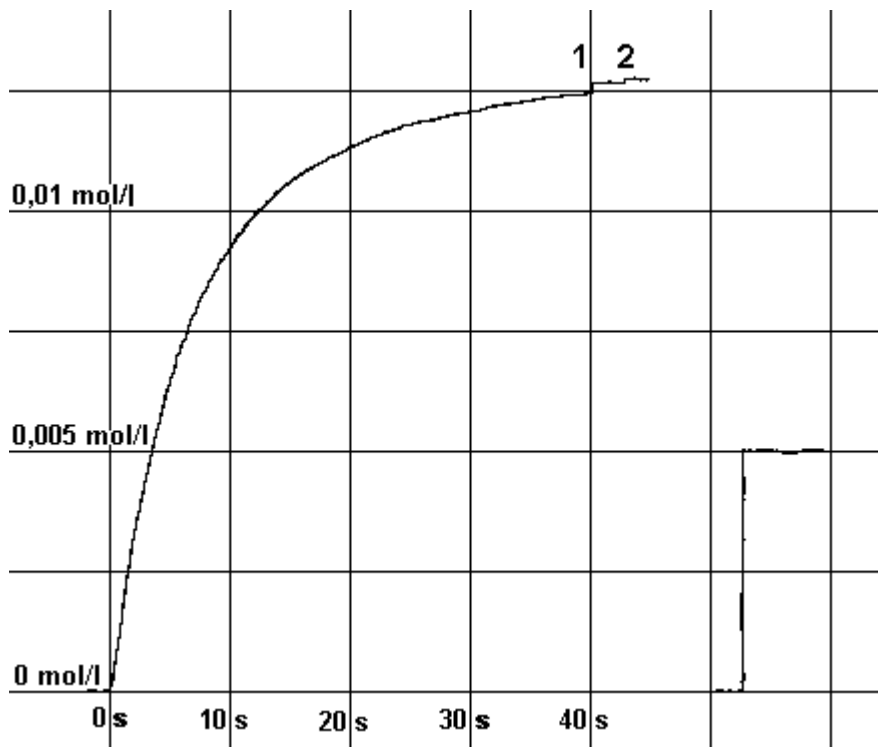


Abb.20: Löslichkeitsprodukt von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Aus der Kurve liest man ab:

$$[\text{CaSO}_4] = 0,0126 \text{ mol/l.}$$

Daraus folgt:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,0126 \text{ mol/l}$$

$$L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/l)}^2$$

$$p_L = -\log(L) = 3,8.$$

Die Angaben in Büchern schwanken zwischen 3,8 und 4,7. Solche Unterschiede in den p_L -Werten sind in der Literatur häufig zu beobachten.

Versuch 2: Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Ag_2SO_4

Vorlage: 200 ml dest. Wasser

Zugesetzter Stoff: 1 Teelöffel bzw. 0,62 g Ag_2SO_4

Messbereich: 0,01 A x 1

Durchführung:

Der Versuch läuft genauso wie Versuch 1 ab, nur kann man sich die weitere Zugabe von Salz nach dem zehnmütigen Rühren sparen.

Ergebnis: s. Abb. 21

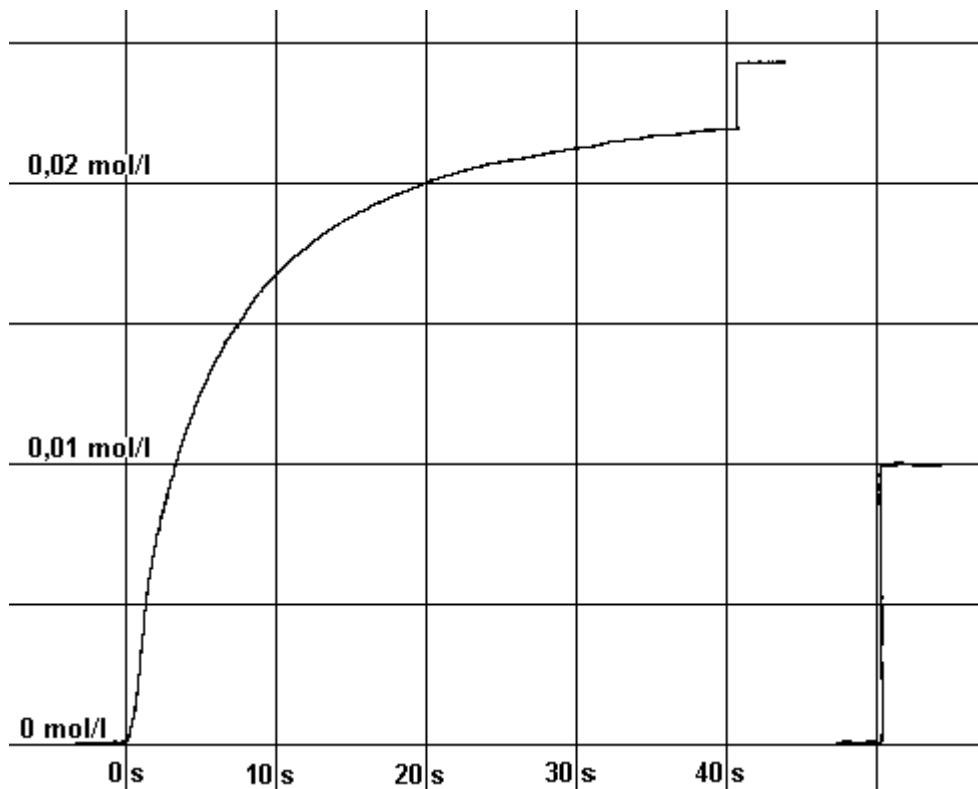


Abb. 21: Löslichkeitsprodukt von Ag_2SO_4

Auswertung:

Aus der Kurve liest man ab:

$$[\text{Ag}_2\text{SO}_4] = 0,024 \text{ mol/l.}$$

Daraus folgt:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,024 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,048 \text{ mol/l}$$

$$L = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 5,53 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)}^3$$

$$p_L = -\log(L) = 4,3.$$

In der Literatur findet man $p_L = 4,1$.

Versuch 3: Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von PbCl_2

Vorlage: 200 ml dest. Wasser

Zugesetzter Stoff: 1 Teelöffel bzw. 0,554 g PbCl_2

Messbereich: 0,01 A x 1

Durchführung: s. Versuch 2

Ergebnis: s. Abb. 22

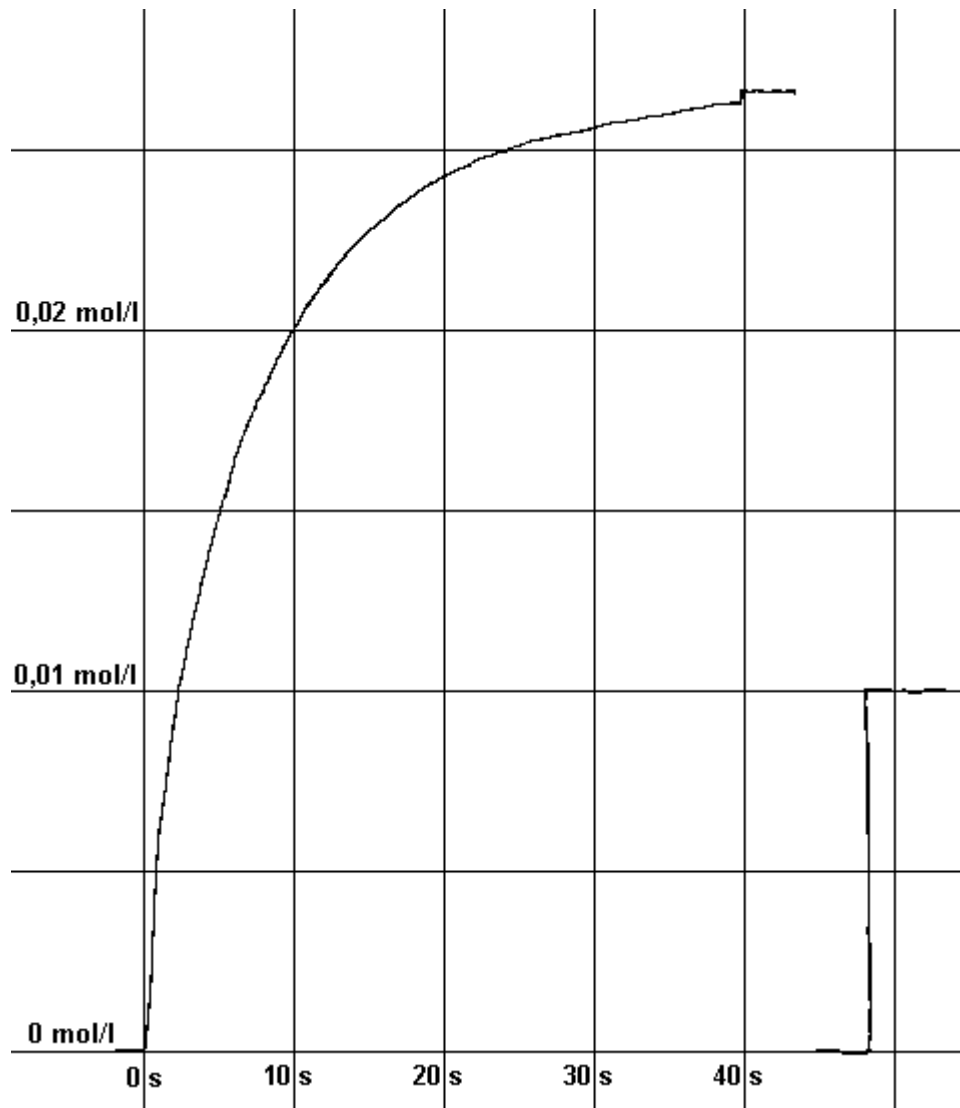


Abb. 22: Löslichkeitsprodukt von PbCl_2

Auswertung:

Aus der Kurve liest man ab:

$$[\text{PbCl}_2] = 0,027 \text{ mol/l.}$$

Daraus folgt:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,027 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,054 \text{ mol/l}$$

$$L = [\text{Pb}^{2+}] * [\text{Cl}^-]^2 = 7,87 * 10^{-5} \text{ (mol/l)}^3$$

$$P_L = -\log(L) = 4,1.$$

Die Literaturangaben schwanken zwischen 3,8 und 4,8. Eine mögliche Erklärung für diese Unstimmigkeiten könnte die Temperatur sein. Denn sie ist nicht immer mit angegeben. Und Salze lösen sich bei verschiedenen Temperaturen nun mal verschieden gut. Außerdem müsste man, um gemäß der Theorie exakte Werte zu erhalten, statt der Konzentrationen die Aktivitäten ins Löslichkeitsprodukt einsetzen.

Versuch 4: Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von PbI_2

Vorlage: 200 ml bzw. 500 ml dest. Wasser

Zugesetzter Stoff: 1 Spatelspitze bzw. 0,115 g PbI_2

Messbereich: 0,001 A x 1

Durchführung:

Der Versuch läuft genauso ab wie Versuch 2, nur muss man in diesem Falle den Papiervorschub nach der Zugabe des Salzes ca. 3 min laufen lassen und danach 30 min rühren, bis der Endwert erreicht ist. Im zweiten Teil wird die angegebene Salzmenge in 500 ml Wasser gelöst. Auch hier muss man 30 min rühren, da sich PbI_2 nur sehr langsam löst.

Ergebnis: s. Abb. 23

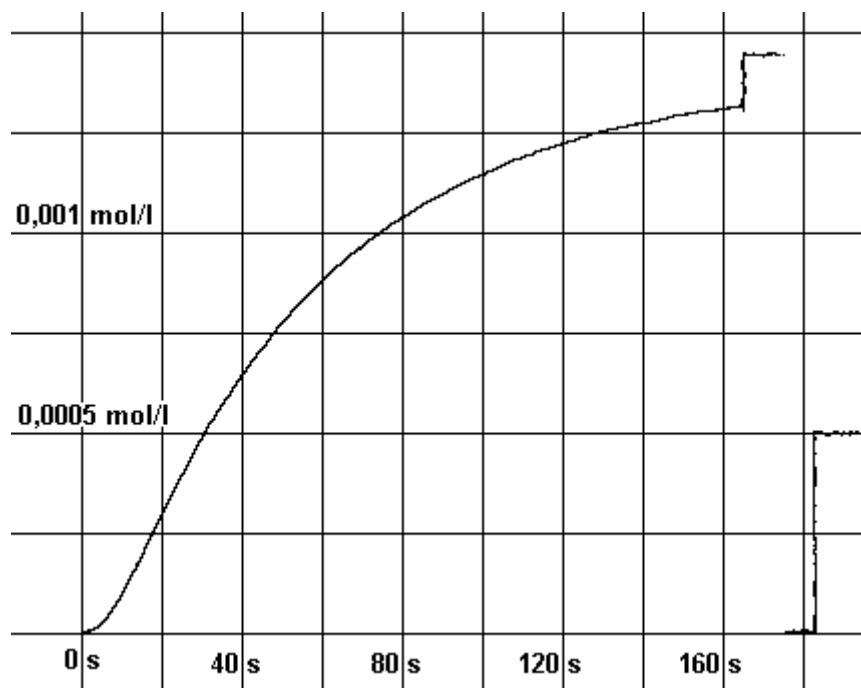


Abb. 23: Löslichkeitsprodukt von PbI_2

Auswertung:

Aus der Kurve liest man ab:

$$[\text{PbI}_2] = 0,00145 \text{ mol/l.}$$

Daraus folgt:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,00145 \text{ mol/l}$$

$$[\text{I}^-] = 0,0029 \text{ mol/l}$$

$$L = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/l)}^3$$

$$P_L = -\log(L) = 7,9.$$

Der Literaturwert beträgt ebenfalls 7,9.

3.4.6 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Zusätzlich zu den Geräten, die in Kapitel 3.1 bereits aufgeführt wurden, benötigt man für diesen Versuch noch einen kleinen Tauchsieder mit einer Leistung von $P = 300 \text{ W}$ und ein elektrisches Thermometer mit $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ Genauigkeit. Beide tauchen gemäß Abb.7 zusammen mit den Elektroden in ein Becherglas mit dem Volumen 1 l ein, das mit $V = 500 \text{ ml}$ Kaliumchloridlösung gefüllt ist.

Versuch: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Vorlage im Becherglas: $V = 500 \text{ ml}$ KCl-Lösung mit $c = 0,01 \text{ mol/l}$

Messbereich: $0,01 \text{ A} \times 1$

Temperaturerhöhung: $15,8 \text{ }^\circ\text{C}$

Durchführung:

Nach dem Aufbau startet man den Rührer und den Schreiber und liest das Thermometer ab. Dann schließt man den Tauchsieder an die Steckdose an und erwärmt die Lösung, bis die Temperatur um ca. $15 \text{ }^\circ\text{C}$ gestiegen ist. Bis zu dieser Temperaturerhöhung verläuft die Erwärmung nahezu linear, da die Wärmeverluste an die Umgebung noch gering sind. Man zieht den Tauchsieder aus der Steckdose und schaltet dann den Papiervorschub ab.

Ergebnis: s. Abb. 24

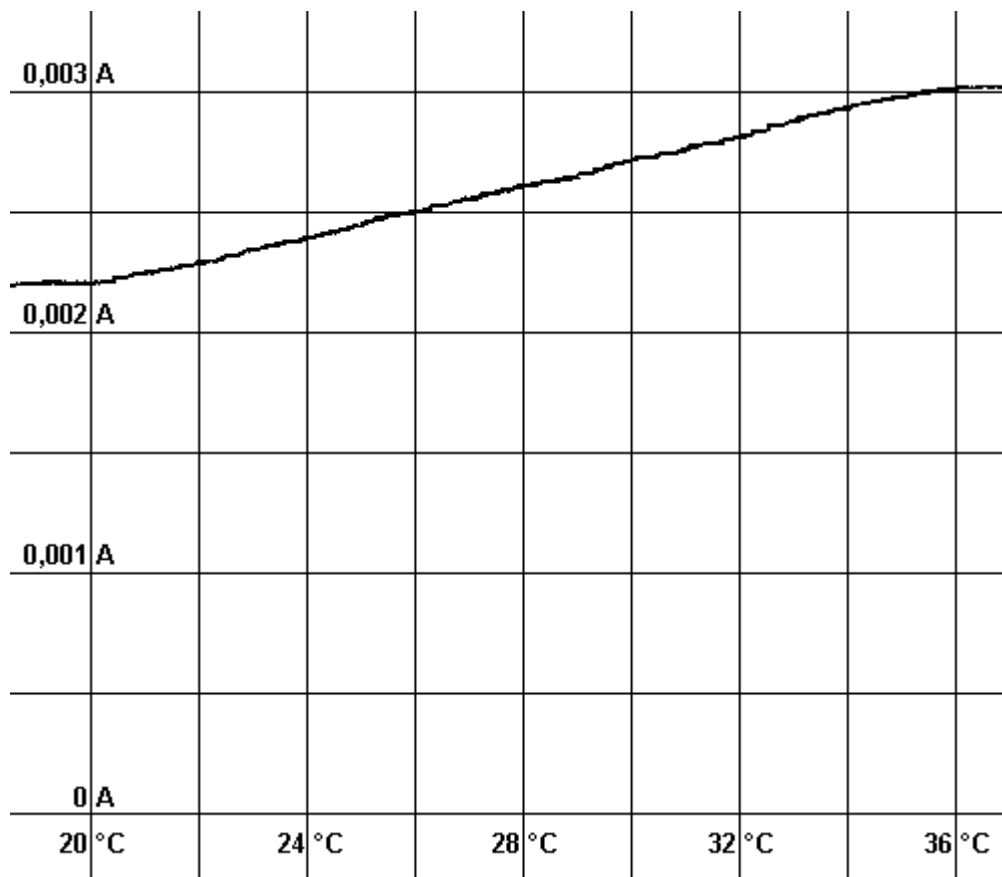


Abb. 24: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Auswertung:

Offensichtlich nimmt die Leitfähigkeit näherungsweise linear mit der Temperatur zu. Aus der Kurve erhält man einen Anstieg der Stromstärke $\Delta I = 0,00081 \text{ A}$ bei einer Temperaturerhöhung von $\Delta T = 15,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Man liest ferner bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Stromstärke von $I = 0,0022 \text{ A}$ ab. Der prozentuale Anstieg bezogen auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt also $2,3 \%$. Bei käuflichen Leitfähigkeitsmessgeräten arbeitet man mit einer Temperaturkompensation von $1,9..2,3 \text{ } \%/^\circ\text{C}$ je nach Konzentration der Lösung. Dabei gilt der größere Wert für kleinere Konzentrationen. Das bestätigt auch eine Wiederholung des Versuches mit einer Lösung der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/l}$ oder $c = 1 \text{ mol/l}$. Dann stellt man nämlich fest, dass der Anstieg auch weiterhin linear verläuft, aber mit steigender Konzentration geringer wird. Die Ionen behindern sich dann offenbar immer stärker in ihrer Wärmebewegung.