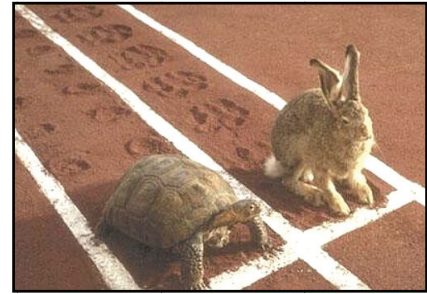




Wettlauf der Ionen – Welche Ionensorte gewinnt?

In durch Farbstoffe gefärbten Lösungen wie z.B. Coca Cola oder Fruchtsäften ist bei einer Titration der Umschlagspunkt eines Indikators wegen der Farbüberlagerung nicht erkennbar. Zur Bestimmung der Konzentration geht die chemische Analytik einen anderen Weg: sie verwendet eine Leitfähigkeitstitration. Diese physikalische Analyseverfahren nutzt die elektrische Leitfähigkeit einer flüssigen Probe zur Bestimmung ihrer Inhaltsstoffe und deren Konzentration.

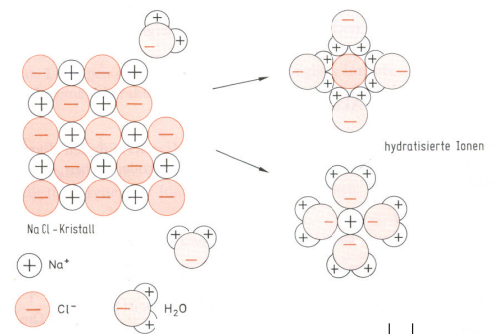


Sofern in einem Medium bewegliche Ladungsträger vorhanden sind, vermögen diese einen elektrischen Strom zu leiten. In Lösungen übernehmen Ionen den Stromfluss. Beim Anlegen einer Spannung wandern positive Ionen zur negativen Elektrode und umgekehrt. Die Leitfähigkeit ergibt sich als Summe der Ladungstransporte durch die Kationen und Anionen der Probe.

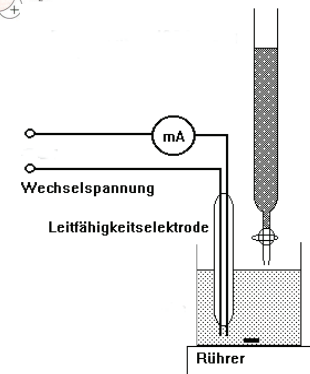
Warum leiten Lösungen den elektrischen Strom?

In wässrigen Lösungen kommt es zu einer Dissoziation der gelösten Stoffe. Geladene Teilchen (Ionen) wandern im elektrischen Feld in Abhängigkeit von der:

- Anzahl der Ionen (Konzentration)
- Anzahl der Elementarteilchen pro Ion (Ladung)
- Wanderungsgeschwindigkeit (Natur der Ionen, Größe der Solvathülle, Viskosität des Lösungsmittels, Feldstärke des elektrischen Feldes – verursacht durch die angelegte Spannung)
- Temperatur



Der Versuchsaufbau ähnelt dem einer normalen Titration. Aus einer Bürette wird in unserem Falle die Lauge in die saure Cola-Lösung getropft. In bestimmten Schritten (z. B. nach 0,1 mL) wird die Leitfähigkeit gemessen. Dazu werden zwei Elektroden mit einem festen Abstand zueinander in die Probelösung getaucht. Eine relativ kleine Wechselspannung (4-10 V) führt zu einem Stromfluss, der mit einem Amperemeter gemessen wird.



Als Leitfähigkeitsprüfer wird ein low-cost-Leitfähigkeitsprüfer eingesetzt, der eigenständig aufzubauen ist.

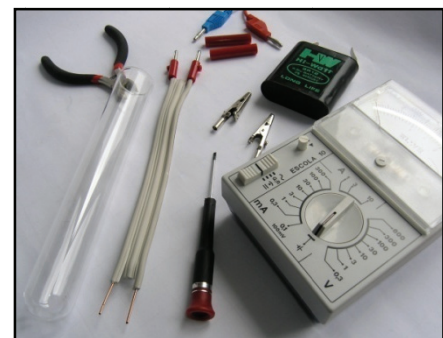
Hinweis:

Das abgebildete Reagenzglas und die Batterie werden für diesen Versuch nicht benötigt. Die Wechselspannung wird über einen Trafo zugeführt.

Wer gewinnt den Wettlauf der Ionen?

Die folgende Tabelle zeigt die Ionenleitfähigkeit der wichtigsten Ionen:

Ionenleitfähigkeiten ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) in H ₂ O bei 25°C					
H ₃ O ⁺	349,8	Mg ²⁺	53,1	Br ⁻	78,4
Li ⁺	38,7	Ba ²⁺	63,6	I ⁻	76,8
Na ⁺	50,1	Fe ³⁺	68,0	NO ₃ ⁻	71,4
K ⁺	73,5	OH ⁻	198,0	SO ₄ ²⁻	79,8
NH ₄ ⁺	73,4	Cl ⁻	76,3	CO ₃ ²⁻	70,0



Stoff-
Teilchen-
Konzept

Struktur-
Eigenschafts-
Konzept

Donator-
Akzeptor-
Konzept

Gleich-
gewichts-
Konzept

Energie-
Konzept



Cola – Starke Erfrischung mit schwachen Säuren

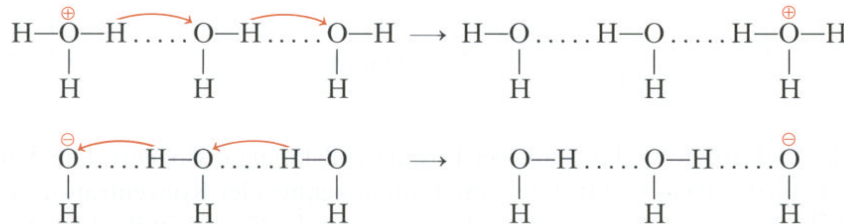
Station 5: Wettlauf der Ionen zur Bestimmung der Konzentration



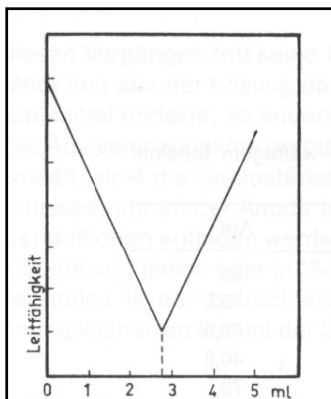
Die ersten beiden Plätze dieses Wettrennens sind also festgelegt. Sieger sind immer die Oxonium-Ionen, die Silbermedaille geht immer an die Hydroxid-Ionen. Weit abgeschlagen liegen alle anderen Ionensorten in einem dichten Verfolgerfeld.

Wie ist diese feste Reihenfolge zu erklären?

Die hohe Ionenleitfähigkeit von H_3O^+ und OH^- kommt dadurch zustande, dass nur Platzwechselvorgänge der Protonen über die Wasserstoffbrücken des Wassers stattfinden (Groth-Mechanismus) und keine echte Wanderung von H_3O^+ und OH^- -Ionen stattfindet.



Innerhalb einer Ladungsklasse sind die Unterschiede klein.



Im Laufe der Titration reagieren die H_3O^+ -Ionen mit den Hydroxid-Ionen der zugesetzten Lauge. Dabei entsteht kaum leitendes Wasser. Außerdem erhöht sich die Konzentration der Na^+ -Ionen in der Lösung. Deren Leitfähigkeit ist jedoch erheblich schlechter als die der H_3O^+ -Ionen, während die Leitfähigkeit der OH^- -Ionen nur wenig schlechter als die der Oxonium-Ionen ist. Also wird im Laufe einer Leitfähigkeitstitration die Leitfähigkeit abnehmen und nach Erreichen des Äquivalenzpunktes (niedrigster Leitfähigkeitswert) wieder zunehmen. Den Äquivalenzpunkt findet man durch Rückschluss aus den Steigungen der Geraden vor und nach dem Äquivalenzpunkt (Verlängern der Geraden mit dem Lineal, der Schnittpunkt ist der gesuchte Äquivalenzpunkt). Aus dem am Äquivalenzpunkt verbrauchten Volumen der Maßlösung lässt sich stöchiometrisch die Konzentration der Probelösung ermitteln.

Beispiel

Zur Ermittlung der Wasserhärte soll die Konzentration an Ca^{2+} -Ionen im Leitungswasser bestimmt werden. Dazu werden 200 mL Leitungswasser (Probelösung) mit Oxalsäure der Konzentration 0,1 mol/L (Maßlösung) titriert.

Die Abbildungen zeigen sichtbare Veränderungen während der Leitfähigkeitstitration:



Stoff-
Teilchen-
Konzept

Struktur-
Eigenschafts-
Konzept

Donator-
Akzeptor-
Konzept

Gleich-
gewichts-
Konzept

Energie-
Konzept

In der nachfolgenden Tabelle sind die Messwerte enthalten.

V(Oxalsäure) in mL	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10
I in mA bei U = 10 V	9,2	8,9	8,5	8,2	7,9	7,5	7,2	6,9	6,5	6,0	5,6	5,3	5,5	6,9	7,8	8,7	9,6	10,4	11,1	11,9	12,8

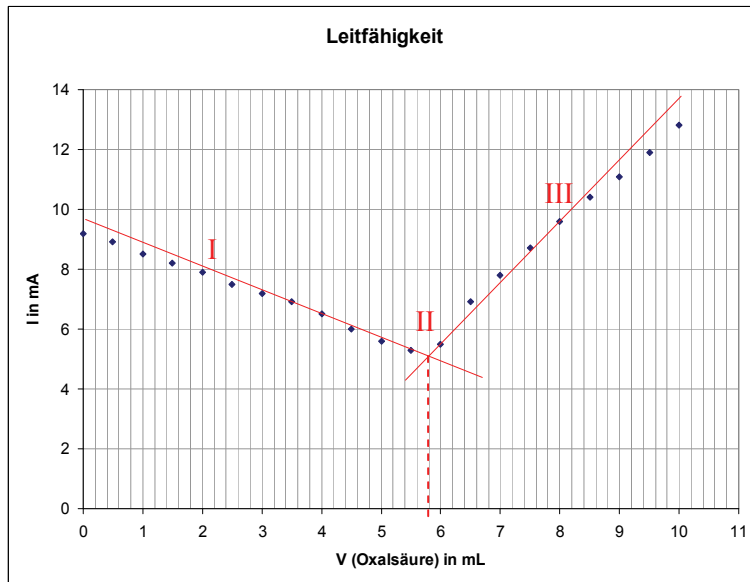


Cola – Starke Erfrischung mit schwachen Säuren

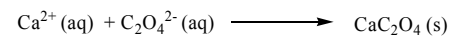
Station 5: Wettlauf der Ionen zur Bestimmung der Konzentration



Die wesentlichen Beobachtungen während der Titration sind (A) eine zunehmende Trübung der Lösung durch Ausfällen eines weißen Feststoffes und (B) eine Veränderung der Leitfähigkeit, die zunächst abnimmt (I) und im weiteren Verlauf des Versuchs wieder ansteigt (III). Diagramm:

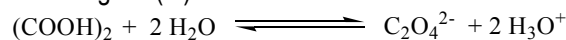


Die Leitfähigkeitsänderung ist auf die Calcium-Ionen zurückzuführen, weil diese im Vergleich zu Hydrogencarbonat-Ionen kleiner – also beweglicher – und doppelt so stark geladen sind. Die in (I) beobachtete Abnahme der Leitfähigkeit beruht auf der Fällungsreaktion von Calcium- und Oxalat-Ionen, wobei der Lösung die beweglichen Calcium-Ionen als Ladungsträger entzogen werden, so dass deren Konzentration sinkt:



Am Äquivalenzpunkt (II) sind sämtliche Calcium-Ionen aufgebraucht und als Calciumoxalat gebunden. Die weitere Zugabe von Oxalsäure bewirkt nun deren Protolyse. In der Folge werden verstärkt

bewegliche Ladungsträger gebildet. Dies führt zu einem Konzentrationsanstieg der elektrisch geladenen Produkte und damit zu einem Anstieg der Leitfähigkeit (III):



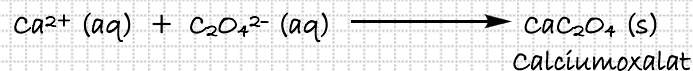
Analyse der gegebenen und ermittelten sowie gesuchten Größen:

Gegeben: $V(\text{Ca}^{2+}) = 200 \text{ mL}$
 $c(\text{Oxalsäure}) = 0,1 \text{ mol/L}$
 $V(\text{Oxalsäure; ÄP}) = 5,8 \text{ mL}$

Gesucht: $c(\text{Ca}^{2+})$

Lösung:

Reaktionsgleichung:



Stoffmengenverhältnis aus der Reaktionsgleichung ableiten:

$$n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1 : 1 \quad | \cdot n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

Stöchiometrisches Rechnen:

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

Es gilt: $n = c \cdot V$ (stöchiometrische Grundgleichung)

Daraus folgt: $n(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+})$ und $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot V(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

$$c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot V(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \quad | : V(\text{Ca}^{2+})$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot V(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{V(\text{Ca}^{2+})}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot 5,8 \text{ mL}}{200 \text{ mL}}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 0,0029 \text{ mol/L}$$

Antwort:

Die Calcium-Ionen-Konzentration des untersuchten Leitungswassers beträgt $0,0029 \text{ mol/L}$.

Stoff-
Teilchen-
Konzept

Struktur-
Eigenschafts-
Konzept

Donator-
Akzeptor-
Konzept

Gleich-
gewichts-
Konzept

Energie-
Konzept



Cola – Starke Erfrischung mit schwachen Säuren

Station 5: Wettlauf der Ionen zur Bestimmung der Konzentration



Aufgabenstellung:

1. Bestimmen Sie die Konzentration der in der Cola enthaltenen Phosphorsäure! Erklären Sie den Verlauf der Titrationskurve in allen Einzelheiten!
2. Formulieren Sie „Je – desto“-Beziehungen für die Abhängigkeiten der Ionenwanderung im elektrischen Feld!

Experiment:

- Zu 1.** Bestimmen Sie durch eine Leitfähigkeitstiteration experimentell die Konzentration der Phosphorsäure in Coca Cola!

Planen Sie Ihr experimentelles Vorgehen in allen Teilschritten.

Hinweis:

Bitte bedenken Sie die in der frischen Cola vorhandene Kohlensäure. Diese ist durch eine Erwärmung der Lösung für 5 min. auf 50°C auszutreiben.

Materialien:

Cola (50 mL) , Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol / L}$), Messzylinder, Bürette, 250 mL Becherglas, low-cost-Leitfähigkeitsprüfer, Trafo, Amperemeter, Kabel, Magnetrührer, Rührmagnet, Trichter, Thermometer, Heizplatte, Schutzbrille, Kittel