

1. Konduktometrische Titeration einer starken Säure



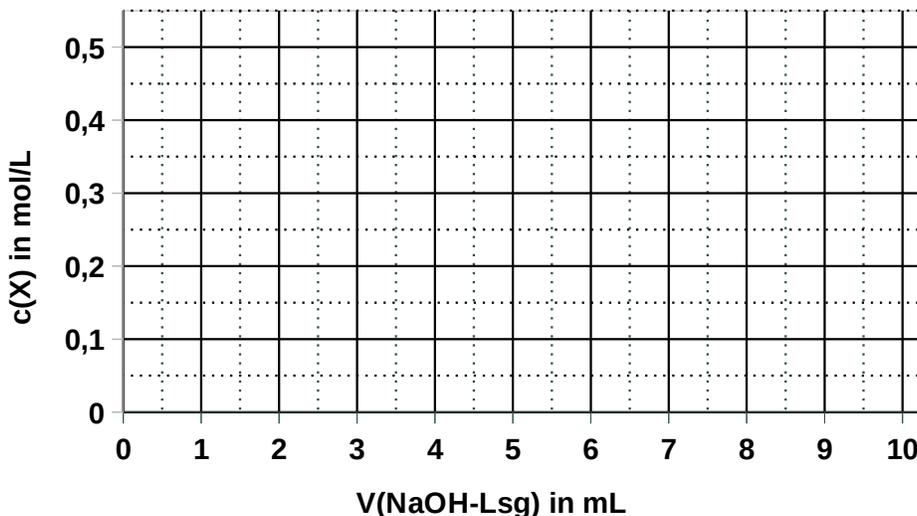
Zu Abschnitten 1 und 2 gibt es ein Lernvideo: [https://youtu.be/h-S-66\\_v-Cc](https://youtu.be/h-S-66_v-Cc)

Die Unabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit und der Ionenleitfähigkeiten lässt sich für analytische Zwecke nutzen. So kann man aus der Leitfähigkeitsänderung während einer Titeration auf den Endpunkt schließen. Durch solche Leitfähigkeitstiterationen lassen sich auch dann Reaktionen für volumetrische Bestimmungen verwenden, wenn keine geeigneten Indikatoren zur Erkennung des Endpunktes bekannt sind.

Betrachten wir die Titeration von Salzsäure mit Natronlauge. Als eigentliche Neutralisationsreaktion läuft dabei ab :



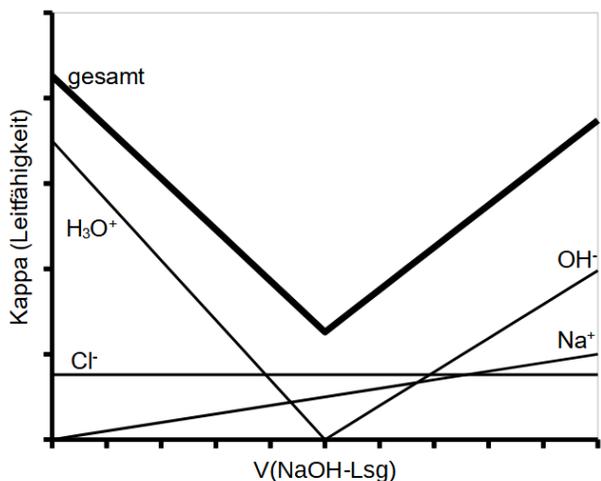
1. Zeichnen Sie die Konzentrationsverlauf aller Ionen (....., ....., ..... und ..... )während einer Titeration von 50 mL 0,5 M-HCl mit 5-M-NaOH ein. Die Volumenzunahme der Vorlage während der Titeration kann vernachlässigt werden.



Gesamtreaktionsgleichung:

Platz für Rechnungen

Jedes Ion besitzt eine unterschiedliche Leitfähigkeit. Trägt man statt den Konzentrationen, die individuellen Leitfähigkeiten der Ionen in der Lösung auf, so kommt man näherungsweise zu den in Abb. 1.1 wiedergegebenen auftragen. Tatsächlich lässt sich mit dem Konduktometer allerdings nur die **Gesamtleitfähigkeit** messen. Sie entspricht der Summe aller Ionenleitfähigkeiten.



Bei konduktometrischen Titerationen erkennt Äquivalenzpunkte als Knicke. Wie aus *Abb. 1.1* ersichtlich, erhält man in der Regel vor und nach dem Äquivalenzpunkt einen linearen Bereich. Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden zeigt auf der x-Achse (Abszisse) den Verbrauch von Maßlösung bis zum Äquivalenzpunkt an. Im Gegensatz zu einer Titeration mit Indikatoren ist es also nicht notwendig, während des eigentlichen Titrationsvorganges selbst, den Endpunkt genau zu erfassen. Man gibt vielmehr das Reagenz in regelmäßigen Anteilen zu, muss aber auch über den Endpunkt hinaus titrieren, um auf dem zweiten linearen Abschnitt genügend Messpunkte zu erhalten. Wir haben gesehen, hängt die Leitfähigkeit einer Lösung ganz allgemein von den Ionenkonzentrationen ab.

**Abb. 1.1:** Idealierte konduktometrische Titeration einer starken Säure mit NaOH. (Quelle: eigenes Werk)

Durch die Zugabe von Maßlösung kommt es in der Realität zu Verdünnungseffekten, die man aber durch Einsatz einer relativ konzentrierten Lösung zu minimieren versucht! Weiterhin sind in der Realität die Ionenleitfähigkeiten nicht konstant, sondern selbst auch konzentrationsabhängig. Beide Effekte führen dazu, dass in der Realität der Knickpunkt häufig nicht so deutlich und scharf hervortritt, sondern, wie auch die Linien etwas gekrümmt bzw. rundlich verläuft.

2. Konduktometrische Titrationskurve einer schwachen Säure und einer starken Säure im Vergleich

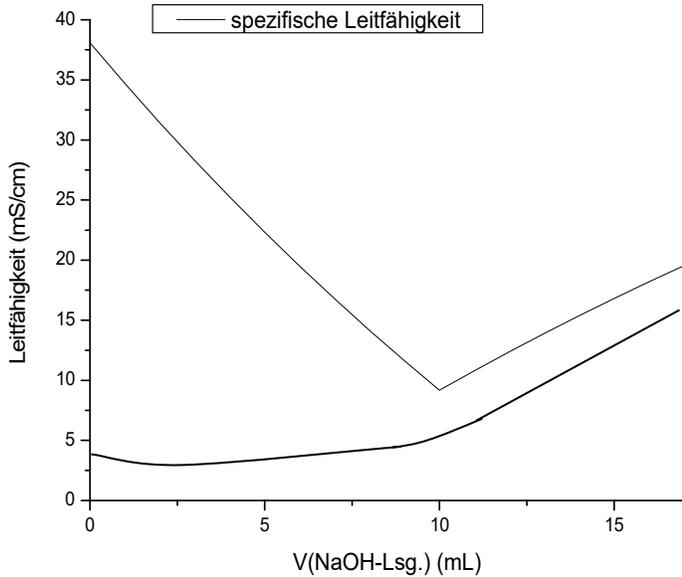
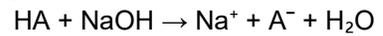


Abb. 2.1: Titrationskurven einer starken (oben) und schwachen Säure (unten) mit einer starken Base im Vergleich. (Quelle: eigenes Werk)

Aufgrund des geringen Protolysegrads ist die Leitfähigkeit einer schwachen Säure schon zu Beginn deutlich niedriger als bei der starken Säure. Falls vorhanden, werden die wenigen zu Beginn vorhandenen  $H_3O^+$ -Ionen auch hier anfänglich neutralisiert, weshalb es dann anfangs auch zu einer Abnahme der Leitfähigkeit kommt. Hintergrund ist, dass die vernichteten  $H_3O^+$  leitfähiger sind als die hinzukommenden  $Na^+$ -Ionen. Ob nennenswerte  $H_3O^+$ -Mengen zu Beginn vorhanden sind, hängt vom genauen  $pK_S$ -Wert der schwachen Säure und von deren Konzentration ab.

Wenn nicht schon von Beginn an, so führt spätestens ab diesem Punkt die weitere Zugabe von NaOH zu einer direkten Deprotonierung undissoziierter Moleküle:



Mit jedem Tropfen NaOH-Zugabe erhöht man die  $Na^+$ - und die  $A^-$ -Konzentration. Es kommt deshalb zum Anstieg der Kurve, wie steil der Anstieg verläuft hängt von den molaren Leitfähigkeiten von  $A^-$  und  $Na^+$  ab. In jedem Fall ist die Zunahme aufgrund der deutlich niedrigeren Leitfähigkeit von  $Na^+$  und  $A^-$  relativ gering. Erst ab dem ÄP (hier bei 10 mL), bleiben auch die mit der NaOH zugetropften  $OH^-$ -Ionen bestehen und führen ab diesem Punkt zu einem starken anstieg der Kurve.

3. Titrationskurven schwacher Basen mit starken Säuren

Zu Abschnitten 3 - 6 gibt es ein Lernvideo: <https://youtu.be/3rmSV5ZLB2c>



3.1 Ergänzen Sie den Lückentext zur Titration von Natriumacetat mit Salzsäure rechts mit den richtigen Begriffen, Symbolen oder Zahlenwerten. Beschriften Sie die dargestellten Verläufe sinnvoll.

Reaktionsgleichung:.....

Beispiel: Titration von Natriumacetat mit Salzsäure

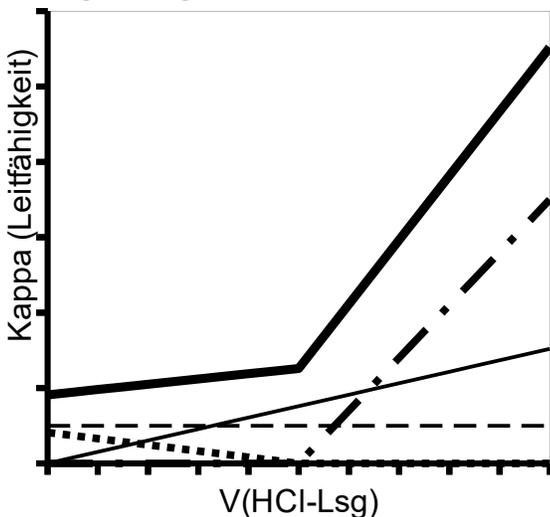


Abb. 3.1: Titrationsdiagramm von NaAc + HCl, leicht idealisiert. (Quelle: eigenes Werk)

Schon von Beginn an enthält die Vorlage .....-Ionen.  
 Vernachlässigt man ..... durch Zutropfen von Maßlösung, ist deren Konzentration und damit auch deren ..... konstant.  
 Mit jedem Tropfen Maßlösung gelangen .....- und .....-Ionen in die Vorlage. Die .....-Ionen bleiben erhalten, so dass die Konzentration und deren Leitfähigkeit von Beginn an ständig kontinuierlich ..... Da die zugetropften ..... -Ionen sofort mit den ..... reagieren, nimmt ihr Gehalt erst ab dem ..... zu. Die ..... molare Leitfähigkeit dieser Ionensorte sorgt für den starken Anstieg der Kurve und den Knick nach oben.  
 Auch der linke Ast ist leicht ..... Hintergrund ist, dass die .....-Ionen durch Protonierung neutralisiert werden, so dass deren Leitfähigkeit ständig ..... Da aber die molare Leitfähigkeit der mit jedem Tropfen hinzukommenden .....-Ionen größer ist, ..... die Leitfähigkeit auch hier zu.

Auch der linke Ast ist leicht ..... Hintergrund ist, dass die .....-Ionen durch Protonierung neutralisiert werden, so dass deren Leitfähigkeit ständig ..... Da aber die molare Leitfähigkeit der mit jedem Tropfen hinzukommenden .....-Ionen größer ist, ..... die Leitfähigkeit auch hier zu.



## 6. Die Konduktometrie beschränkt sich nicht nur auf Säure-Base-Reaktionen

Auch bei anderen Titrationsarten kann die Äquivalenzpunktbestimmung konduktometrisch erfolgen.

Bei der argentometrischen Chloridbestimmung in einer NaCl-Probe mit Silbernitrat als Maßreagenz kommt man zu dem Diagramm rechts.

### 6.1. Beispiel einer Fällungstiteration

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
- b) Ordnen Sie den dargestellten Leitfähigkeiten das jeweils zugrundeliegende Ion und den Begriff „gemessene Leitfähigkeit“ begründet zu!
- c) Schreiben Sie einen erklärenden Text zur Gesamtleitfähigkeit.

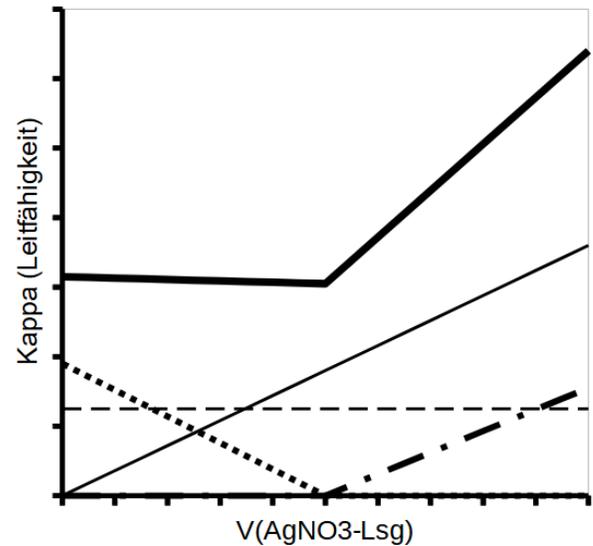
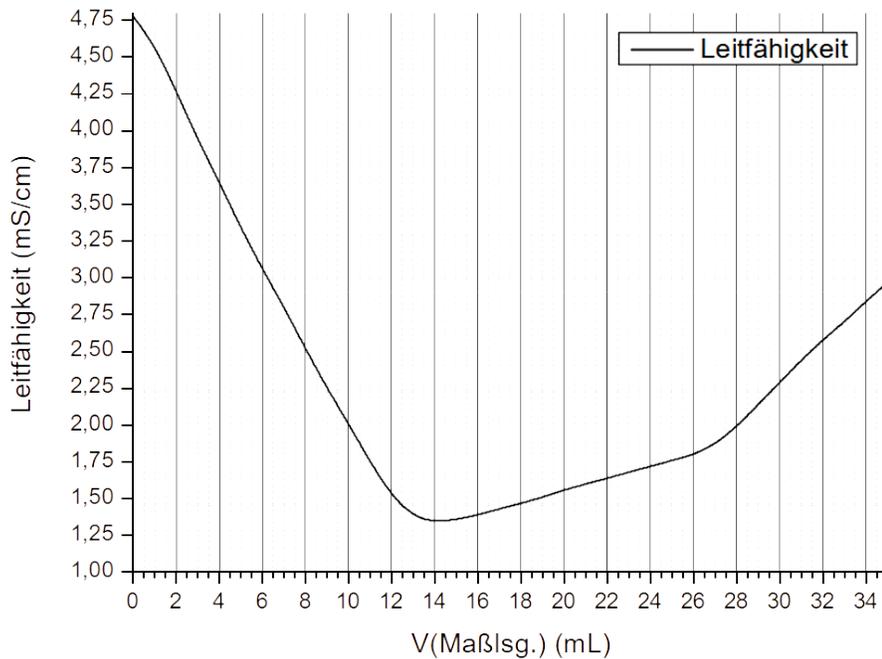


Abb. 5.1: Idealisierter Verlauf der Leitfähigkeit bei der Fällungstiteration. (Quelle: eigenes Werk)

**Musterlösungen**

## Abschnitt 5



Zu Beginn wird das besonders leitfähige  $\text{H}_3\text{O}^+$  der starken Säure neutralisiert. Da es durch eine deutlich schlechter leitfähige Ionensorte (z.B.  $\text{Na}^+$ ) ersetzt wird, nimmt  $\kappa$  ab. Am ÄP1 ist die Neutralisation der starken Säure gerade abgeschlossen. Es schließt sich die Umsetzung der schwachen Säure an. Kurvenverlauf ab hier: *siehe Abschnitt 2*. Am ÄP2 ist die Reaktion gerade abgeschlossen