

## Elektrolytische Dissoziation

Mit dem Demogerät Elektrochemie

Zeitbedarf: 30 min

### Versuchsziele

- Erkennen, dass sich Salze in Lösung in Ionen auftrennen.
- Leitfähigkeit von Ionen in Lösung bestimmen
- Messen, dass die Leitfähigkeit von der Konzentration abhängt.
- Den Zusammenhang zwischen Konzentration und Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyten bestimmen
- Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz und Ostwald'sches Verdünnungsgesetz.

### Grundlagen

Ein gelöstes Salz liegt in Lösung, dem Elektrolyten, in Anionen und Kationen getrennt vor. Es dissoziiert nach dem folgenden Schema.



Die Gleichung beschreibt die Zersetzung der Stoffe in wässriger Lösung in ihre Ionen, also ihre Dissoziation. Die Leitfähigkeit einer verdünnten Elektrolytlösung ist abhängig von vielen Faktoren. Darunter ist auch die Anzahl der Ionen in Lösung. Die Stärke eines Elektrolyten hängt nun davon ab, in welchem Maße die Moleküle einer chemischen Verbindung in der Lösung in Ionen dissoziiert sind, d.h. wie groß die Anzahl der Ionen in Lösung ist. Die Dissoziation eines Salzes wird mit dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  dargestellt.

$$\alpha = \frac{\text{Zahl der dissoziierten Moleküle}}{\text{Gesamtzahl der Moleküle}}$$

Für schwache Elektrolyten gilt:  $\alpha \ll 1$ ; für starke Elektrolyten:  $\alpha \approx 1$ . Beispielhaft ist  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ . Ein starker Elektrolyt, weil es vollständig dissoziiert vorliegt. Hingegen ist Essigsäure ein schwacher Elektrolyt, der nicht vollständig dissoziiert vorliegt.

Der folgende Versuch zeigt, dass der Dissoziationsgrad  $\alpha$  konzentrationsabhängig ist, besonders für kleine  $\alpha$ -Werte (schwache Elektrolyten). Somit ist der Dissoziationsgrad eine Funktion der Konzentration  $\alpha = f(c)$ . Dies ist daran zu erkennen, dass die Leitfähigkeit  $G$  mit sinkender Konzentration zunächst zunimmt. Eine größere Leitfähigkeit deutet darauf hin, dass mehr Ionen nun in Lösung vorliegen.

Da die Leitfähigkeit von vielen Faktoren abhängig ist, wird, um vergleichbare Werte zu erhalten, die spezifische Leitfähigkeit eingeführt. Diese kann über die gemessene Stromstärke  $I$  und Elektrodenquerschnitt  $q$  und Abstand  $A$ , sowie mit Hilfe des Flüssigkeitsvolumen  $V$  aus der gemessenen Leitfähigkeit berechnet werden. ermittelt werden.

$$\kappa = \frac{G \cdot A \cdot l}{V}$$

Für die Leitfähigkeit  $G$  gilt nach dem Ohm'schen Gesetz.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

Dieses Phänomen der Dissoziation und Leitfähigkeitsverhalten wurde erstmals um 1900 von Friedrich Kohlrausch, einen deutschen Physikochemiker beschrieben. Dieses Phänomen ist nach ihm benannt und ist als Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz in die Literatur eingegangen. Dieses beschreibt nur starke Elektrolyte, aber nicht schwache wie Essigsäure. Aber auch hier wurden Versuche unternommen und letztendlich vom deutschen Chemiker und Philosophen Wilhelm Ostwald aufgeklärt. Das Gesetz ist als Ostwald'sches Verdünnungsgesetz in die Literatur eingegangen.

In diesem Versuch wird die Leitfähigkeit von Essigsäure bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Aus den Messergebnissen soll dann die spez. Leitfähigkeit berechnet werden.

### Gefährdungsbeurteilung

**ACHTUNG!** Konz. Essigsäure ist ätzend. Schutzbrille und Schutzhandschuhe tragen!



Abb. 1: Versuchsaufbau und Materialien.

<b>Konzentrierte Essigsäure</b>	
	<p><b>Gefahrenhinweise</b></p> <p>H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar.</p> <p>H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.</p> <p>H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.</p>
	<p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P280 Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.</p> <p>P301+P330+P331 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.</p> <p>P307+P310 BEI Exposition: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.</p> <p>P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p>
<p><b>Signalwort:</b> <b>Achtung</b></p>	

notieren. Bei Zugabe von etwa 180 – 200 mL dest. Wasser Messung beenden.

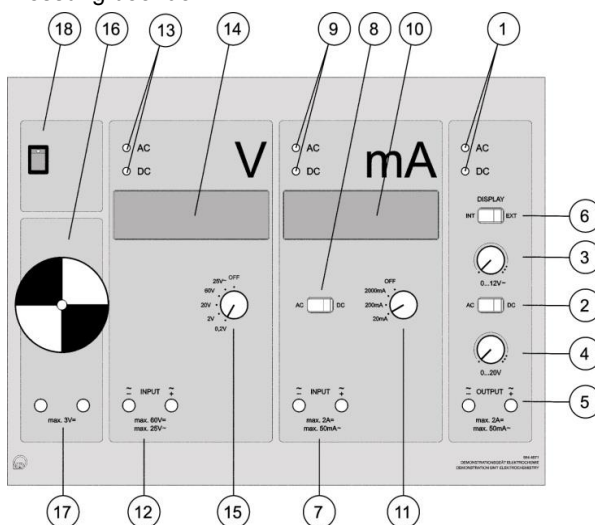


Abb. 2: Skizze des Demonstrationsgeräts.

**Geräte und Chemikalien**

- 1 Demonstrationsgerät Elektrochemie ..... 664 4071
- 1 Profiltrahmen C50 ..... 666 425
- 1 Tisch zur Elektrochemie, CPS ..... 666 472
- 1 Elektrochemie-Zubehör-Set ..... 664 401
- 1 Zelltroge ..... aus 664 401
- 2 Abgreifklemmen ..... aus 664 401
- 2 Nickel-Elektroden ..... aus 664 401
- 2 Experimentierkabel ..... aus 664 401
- 1 Auffangschale ..... aus 664 401
- 1 Messzylinder, 25 ml ..... 665 752
- 1 Glasrührstab ..... aus 665212ET10
- 1 Konz. Essigsäure, 250 ml ..... 671 9500
- 1 Wasser, rein, 1l ..... 675 3400

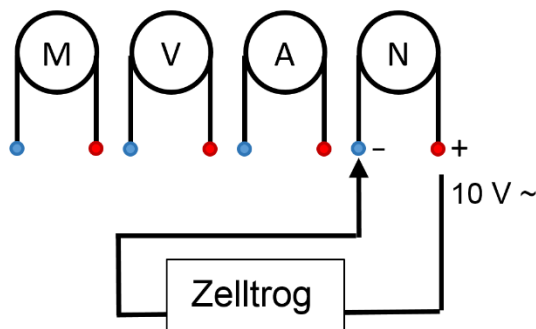


Abb. 3: Schaltung des Versuchs.

**Versuchsaufbau und -vorbereitung**

**Versuchsvorbereitung**

Zwei Halbzellenblöcke zu einem Zelltroge zusammensetzen. In die beiden äußersten Nuten je eine Nickel-Elektrode einsetzen. Anschließend den so vorbereiteten Zelltroge mit der Auffangschale auf das Tablett des Demonstrationsgerätes setzen (siehe Abb. 1).

Je eine Ausgangsbuchse des Netzteils (5) über eine Abgreifklemme mit einer Nickel-Elektrode verbinden. Am Netzteil Kippschalter (2) in Stellung Wechselstrom AC bringen, ebenso den Kippschalter am Messgerät (8). Die Messanzeige des Netzteils einschalten (Umschalter (6)) (vgl. Abb. 2 und 3).

**Versuchsdurchführung**

Mit Hilfe des Drehreglers (3) (siehe Abb. 2) am Netzteil eine Wechselspannung von 10 V einstellen. Vor jedem Ablesen der Stromstärke die Spannung ggf. auf 10 V nachregulieren.

Zunächst 20 ml konz. Essigsäure in den Troge vorlegen und die angezeigte Stromstärke ablesen sowie tabellieren. Im weiteren Verlauf jeweils 20 ml dest. Wasser zusetzen, mit dem Glasrührstab gut vermischen, und erneut – nach eventuellem Nachregulieren der Spannung – die Stromstärke ablesen und

**Beobachtung**

Zunächst nimmt die Leitfähigkeit mit sinkender Konzentration der Essigsäure zu. Ab einem gewissen Punkt scheint die Leitfähigkeit wieder abzunehmen.

Nachfolgende Tabelle enthält die experimentell erhaltenen Daten und Volumina. Vol%. der Essigsäure wurde berechnet.

Tab. 1: Messergebnisse aus der konzentrationsabhängigen Messung.

Nr.	Vol. Essigsäure (ml)	Vol. H <sub>2</sub> O (ml)	Stromstärke (mA)-	Vol.-% Essigsäure
1	20	0	0,15	100
2	20	20	2,65	50
3	20	40	6,40	25
4	20	60	10,05	12,5
5	20	80	13,35	6,25
6	20	100	16,25	3,125
7	20	120	19,00	1,563
8	20	140	20,70	0,781
9	20	160	22,90	0,39
10	20	180	24,70	0,195
11	20	200	26,20	0,098

## Auswertung

Aus den ermittelten Stromstärken muss – um die Zunahme der Leitfähigkeit aufgrund des zunehmenden Elektrodenquerschnitts durch steigende Füllhöhe auszuschließen – die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  errechnet werden.

Hierbei gilt zunächst

$$\kappa = \frac{G \cdot A}{q} = \frac{G \cdot A \cdot l}{V}$$

Wobei der Elektrodenquerschnitt  $q$  gegeben ist durch

$$q = \frac{V}{l}$$

Da Elektrodenabstand  $A$  und Länge  $L$  des Zelltrogs konstant bleiben, sowie jeweils 20 ml zugesetzt werden, kann die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  einfach berechnet werden. Einsetzen für die erste Messung liefert demnach

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{0,015}{20 \text{ mL}} \cdot 9 \text{ cm} \cdot 11 \text{ cm} & G &= \text{Leitfähigkeit (Leitwert, S)} \\ &= 0,074 \frac{\text{mS}}{\text{cm}} & \kappa &= \text{spez. Leitfähigkeit (S/cm)} \end{aligned}$$

Leitfähigkeit  $G$  ist gegeben zu:  $I = \text{Stromstärke (mA)}$

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} = \frac{0,15}{10} = 0,015 \text{ mS} \quad U = \text{Spannung (V)}$$

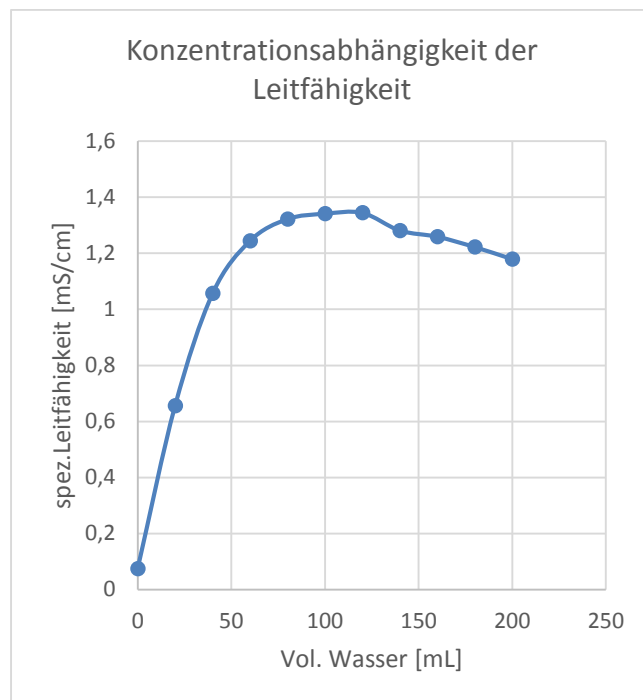
Für die restlichen Messungen wird analog vorgegangen. Alle Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

**Tab. 2:** Berechnete Leitfähigkeit und spez. Leitfähigkeit des Versuchs.

Nr.	Leitfähigkeit $G$ (mS)	spez. Leitfähigkeit $\kappa$ (mS/cm)
1	0,015	0,074
2	0,265	0,656
3	0,640	1,056
4	1,005	1,244
5	1,335	1,322
6	1,625	1,341
7	1,900	1,344
8	2,070	1,281
9	2,290	1,259
10	2,470	1,222
11	2,620	1,179

## Ergebnis

Wird die spezifische Leitfähigkeit der Essigsäurelösungen in Abhängigkeit von der Konzentration grafisch dargestellt, ergibt sich der nachfolgende Kurvenverlauf in Abbildung 4.



**Abb. 4:** Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Wie die Graphik in Abbildung 4 zeigt, nimmt zunächst trotz zunehmender Verdünnung die spezifische Leitfähigkeit der Essigsäure zu. Dies ist auf die stärkere Dissoziation (Erhöhung des Dissoziationsgrades  $\alpha$ ) zurückzuführen.

Der größtmögliche Dissoziationsgrad wird hier bei Zugabe von 120 ml Wasser erreicht ( $c(\text{Essigsäure}) \leq 3,125 \text{ Vol.}\%$ ).

Die später abfallende Leitfähigkeitskurve ist auf den Verdünnungseffekt durch das zugesetzte Wasser zurückzuführen, der nun nicht mehr durch eine weitere Erhöhung des Dissoziationsgrades ausgeglichen wird.

Ähnliche Kurven kann man auch für andere Säuren erhalten. So liegt z.B. das Leitfähigkeitsmaximum einer Schwefelsäure bei einer Konzentration von ca. 30 %.

## Entsorgung

Essigsäurelösung kann mit viel Wasser im Ausguss entsorgt werden. Trog und Elektroden gründlich abspülen und trocknen.