

## Computergestützter Chemieunterricht

### Teil 2: Schwerpunkt Laborunterricht, **Leitfähigkeitsmessung**

### Teil 3: Schwerpunkt Datenanalyse, **pH-Wert und Maßanalyse**

### Teil 4: Spezielle Sensoren, Wireless Technologie, **Photometrie und Kinetik**

#### 1. Fachliche und technische Grundlagen der Leitfähigkeitsmessung

Auf den ersten Blick sieht der Vorgang der Leitfähigkeitsmessung sehr einfach aus- eine an 2 inerte Elektroden angelegte Spannung führt (basierend auf dem Ohm'schen Gesetz  $U = R \cdot I$ ) zu einem Strom und einer messbaren Stromstärke, deren Höhe von der Zahl der in der Elektrolytlösung vorhandenen beweglichen Ionen abhängt. Auf den zweiten Blick stellt sich die Theorie der elektrolytischen Stromleitung als durchaus knifflig heraus. In Abhängigkeit vom Dissoziationswillen der gelösten Ionenverbindungen unterscheidet man starke (vollständige Dissoziation) und schwache Elektrolyte (unvollständige Dissoziation). Dazu kommt, dass bei konzentrierten Lösungen die (hydratisierten) Ionen einander in ihrer Beweglichkeit erheblich behindern können und auch die Temperatur der Lösung eine wichtige Rolle spielt.

In der schulischen Praxis muss man auf diese Komplikationen in der Regel nicht genauer eingehen und kann sich mit einem sehr einfachen Modell Leitung begnügen, da bei vielen Versuchen der Vergleich oder die Änderungstendenz der Leitwerte und nicht ihr Absolutwert von Interesse sind und zudem bei niedrigen Konzentrationen gearbeitet wird.

#### 2. Hardware und Sensoren

Der Leitwertsensor von Vernier hat eine Zellkonstante von  $1,0 \text{ cm}^{-1}$  (das entspricht zwei Elektroden mit einer Fläche von je  $1 \text{ cm}^2$  im Abstand von  $1 \text{ cm}$ ) und kann zwischen 3 Messbereichen ( $0 - 200 \mu\text{S}$ ,  $0 - 2000 \mu\text{S}$  und  $0 - 20000 \mu\text{S}$ ) umgeschaltet werden (allerdings nicht während der Messung). Gemessen wird mit robusten Graphitelektroden und hochfrequenter Wechselfeldspannung im kHz-Bereich um Polarisation und Ablagerungen durch Reduktionsprozesse zu verhindern. Die Temperaturkompensation arbeitet im Bereich von  $5$  bis  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der Sensor ist vorkalibriert und muss nur für präzise Messungen mit einem geeigneten Standard geeicht werden. Die Handhabung des Sensors ist einfach, es muss allerdings immer darauf geachtet werden, dass die gesamte Messzelle vollständig in die Lösung eintaucht. Mit manchen anderen Sensoren (z.B. pH-Elektroden) kann es im gleichen Medium zu gegenseitigen Störungen kommen, sodass eine parallele Messung dieser Größen in einem Gefäß nicht möglich ist.



Abb. 1: Für Versuche zur elektrischen Leitfähigkeit eignet sich besonders der Leitwertsensor mit 3 umschaltbaren Messbereichen, für Titrations- und kinetische Experimente empfiehlt sich die Rührstation samt Tropfenzähler.

#### 3. Didaktische Grundlagen für den Einsatz im Laborunterricht der SEK I und II

Im Laborunterricht ist der Einsatz von Datenloggern besonders im Zusammenspiel mit dem Konzept des dafür vom Autor angepassten Phasenmodells (siehe Abb. 2) sehr lohnenswert. Dieser Ansatz schaltet dem eigentlichen Experi-

ment eine präexperimentelle Phase voran und setzt sich auch zum Ziel, in der postexperimentellen Phase die Versuchsergebnisse auszuwerten und abzusichern. In der ersten Phase wird angestrebt durch gezielte Fragen und Beobachtungen an einfachen Vorexperimenten das Vorwissen zu aktivieren und die Schüler/innen zusehends zu einer eigenständigen Planung von Experimenten zu führen. Besonders in der Ausführungsphase spielen die Messsysteme ihre Vorzüge aus: Das oft mühsame Ablesen und Protokollieren der Messwerte fällt weg, den Ausführenden bleibt mehr Zeit, sich auf das eigentliche Experiment und dessen Beobachtung zu konzentrieren. Nicht nur die Messwerte sondern auch ihr Verlauf können gut sichtbar dargestellt werden und erleichtern die Auswertung. Zudem lassen sich Varianten durch Anpassung des Messsetups rasch realisieren, erproben und vergleichen.

Nach dem Experiment stehen die Messdaten digital zur Verfügung und können vielfältig ausgewertet und analysiert werden. Auch die Weiterverarbeitung der Messdaten z.B. in einer Tabellenkalkulation und der Austausch und Vergleich der Daten zwischen den Laborgruppen wird ermöglicht. Das erleichtert das Ziehen der richtigen Schlüsse bzw. das Verifizieren der zuvor aufgestellten Hypothesen und steigert den Ertrag einer Laborübung. Wie dieses Konzept in der Praxis umgesetzt werden kann, soll der 1. Versuch im Praxisteil zeigen.

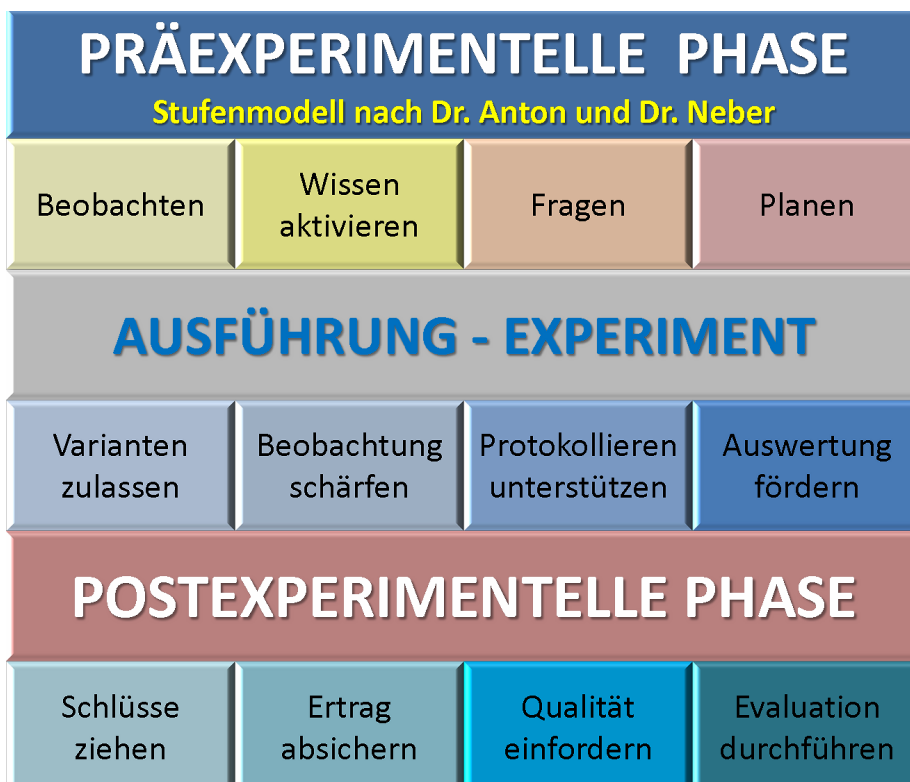


Abb. 2: Experimentierphasenmodell angepasst für den Laborbetrieb in der Sekundarstufe I und II

#### 4. Versuche zur Leitfähigkeitsmessung

##### V1: Schülerlabor Leitfähigkeit:

###### Präexperimentelle Phase:

Als guter Einstieg in die Thematik kann folgendes Beobachtungsexperiment dienen: Etwa gleiche Mengen von Kalk, Kochsalz (ideal geeignet ist ein Stück Haselgebirge oder ersatzweise Vihsalz) und Zucker (Würfelzucker) werden in destilliertem Wasser aufgelöst und die Veränderung der Leitfähigkeit beobachtet.

*Geräte:* 3 Bechergläser 150 mL, 3 Leitwertensoren, Mensur 100 mL

*Chemikalien:* Kalkstein, Kochsalz, Würfelzucker

*Durchführung:* In den Bechergläsern werden etwa gleiche Mengen (orientiert an einem Stück Würfelzucker) der Stoffe mit 100 ml destilliertem Wasser übergossen und möglichst parallel der Verlauf der Leitfähigkeit aufgezeichnet. Der Versuch kann ohne und mit Rühren durchgeführt werden und sollte als Impuls von der Lehrperson vorgezeigt werden, wobei die Anzeige für die Schüler/innen projiziert wird (exemplarisches Ergebnis siehe Abb. 3)

Basierend auf den Beobachtungen und zur Aktivierung des Vorwissens wird von den Laborgruppen ein Fragebogen erarbeitet, dessen Inhalt wie folgt aussehen kann:

- Was ist ein Elektrolyt und wie unterscheidet er sich von Nicht – Elektrolyten?
- Erkläre die Begriffe „das Gelöste“, „Lösungsmittel“ und „Lösung“ mit eigenen Worten
- Beschreibe den Lösungsvorgang von ionischen Verbindungen mit eigenen Worten
- Wie unterscheidet sich der elektrische Strom in einem Elektrolyten von jenem in einem Metall?
- Wie viele Ionen entstehen beim Lösen von NaCl, MgBr<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>?
- Wie wirkt sich eine Änderung der Konzentration eines bestimmten Elektrolyten auf die Leitfähigkeit aus?
- Welches der vorher genannten Salze wird bei gleicher Konzentration eine höhere Leitfähigkeit hervorrufen?

**Experiment:**

Geräte: Bechergläser 100 mL, Leitwertsensor samt Halterung, Mensur 100 mL, Rührstäbe

Chemikalien: Lösungen jeweils 0,1 M von NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Saccharose und 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Tropfflaschen

**Teil 1: Elektrolyte vs. Nicht-Elektrolyte**

- Messapparatur und Auswertungssoftware werden laut Anleitung aufgebaut und eingerichtet
- Für jede Probe wird ein Becherglas mit 50 ml dest. Wasser vorbereitet, zum Rühren werden PP – Einwegrührstäbchen verwendet
- Die Leitfähigkeit des dest. Wassers wird in einer Probe kontrolliert und notiert
- In jedes Becherglas wird 1 Tropfen der vorbereiteten Lösungen gegeben, gut umgerührt und der Leitwert (Messbereich 0 – 200 µS) bestimmt, zwischen den einzelnen Messungen die Sonde gut spülen

**Teil 2: Einfluss der Konzentration der Elektrolyte**

- Dieser Versuchsteil wird nur mit den Elektrolytlösungen durchgeführt
- Die Software (Logger Pro) wird in den Modus „Ereignisse mit Tastatureingabe“ gebracht
- Die Probenvorbereitung erfolgt wie in Teil 1 beschrieben – nach Zugabe je eines Tropfens des Elektrolyten wird die Leitfähigkeit bestimmt (Sonde so in die Probe eintauchen, dass die Messzelle vollständig umspült wird, leicht rühren und auf stabilen Messwert warten) – der Messwert wird per Tastendruck übernommen und die aktuelle Tropfenzahl manuell eingegeben
- Dieser Vorgang wird bis zu einem Total von 8 Tropfen wiederholt, der Sensor wird zwischen den einzelnen Messungen nicht gespült und muss auch nicht aus der Probe entfernt werden
- Zur Ermittlung der Steigung der entstandenen Messkurve wird eine lineare Anpassung durchgeführt und die Serie zum Vergleich mit den weiteren Elektrolyten gespeichert
- Das ganze Procedere wird mit allen vorgegebenen Elektrolyten wiederholt (Sensor zwischen den Messserien gewissenhaft spülen) und die Durchgänge jeweils gespeichert
- Die Graphen können entweder direkt ausgedruckt, oder für eine erweiterte Auswertung in eine Tabellenkalkulation exportiert werden

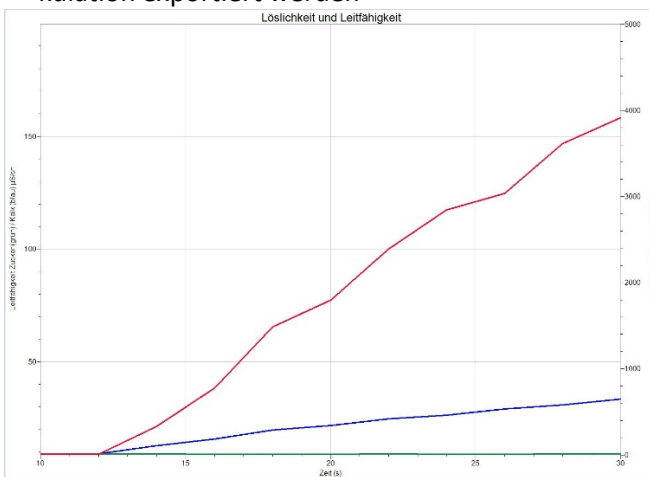


Abb. 3: Leitfähigkeit von Zucker, Kalk und Kochsalz

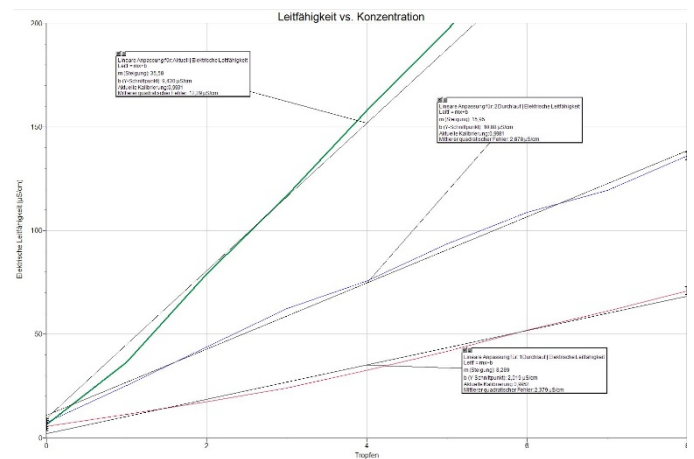


Abb. 4: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Konzentration

**Auswertung und Postexperimentelle Phase:**

- Erstelle eine Tabelle der in Teil 1 erfassten Messwerte und versuche das Datenmuster mit Hilfe der chemischen Formeln der untersuchten Substanzen zu erklären
- Erkläre, warum einige Substanzen effektiv keine Leitfähigkeit zeigen

- Warum zeigen manche Stoffe eine höhere Leitfähigkeit, obwohl von allen die gleiche (molare) Menge zugesetzt worden sind?
- Wie hängt die Leitfähigkeit einer Lösung mit der Konzentration der Ionen in ihr zusammen?
- Vergleiche die Anstiege der Graphen und versuche den Unterschied zu erklären, obwohl alle Messungen mit der gleichen Ausgangskonzentration gestartet wurden.

### Erweiterungen:

Die vorgestellte Laboreinheit für die Sekundarstufe I ist mit einigen Anpassungen und Erweiterungen auch für die SEK II geeignet. Das Experiment kann um saure und basische Lösungen und damit um schwache Elektrolyte erweitert werden. Die halbquantitative Herangehensweise mit dem schrittweisen Zutropfen der Lösungen kann durch Verdünnungsreihen ausgehend von einer Stammlösung und genau bekannte Konzentrationen ersetzt werden.

### V2: Löslichkeitsprodukt von Gips

Die Bestimmungsmethode beruht auf der vergleichenden Messung der elektrischen Leitfähigkeit in Lösungen von Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Dabei wird der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit einer noch vollständig löslichen Stoffportion je einer gesättigten Lösung gegenübergestellt. Der didaktische „Gewinn“ dieser Anordnung liegt darin, dass der Lösungsvorgang über den Anstieg der Leitfähigkeit gut beobachtet und an Hand der unterschiedlich hohen Endwerte ein Konzentrationsvergleich angestellt werden kann. Eine genaue Eichung des Sensors ist nicht notwendig, da es sich um eine vergleichende Messung handelt.

**Geräte:** Magnetrührer und Rührstäbchen, Becherglas 250 mL, Leitwertsensor, Mensur 200 mL, Uhrglas, Waage

**Chemikalien:** Calciumsulfat Dihydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

**Durchführung:** Im Becherglas werden 200 mL destilliertes Wasser vorbereitet, das Rührstäbchen hinzugefügt und der Leitwertsensor justiert. Der Sensor wird auf den mittleren Messbereich (0 – 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) eingestellt und darauf geachtet, dass die Messzelle an der Spitze des Sensors vollständig in die Lösung eintaucht. **Einstellungen für die Datenerfassung:** Modus – zeitgesteuert, Dauer 8 Minuten, Abtastrate 1 Punkt/Sekunde.

**Versuchsteil 1:** Eine Spatelspitze Gipspulver (die Portion darf sich nicht vollständig lösen, damit eine gesättigte Lösung sichergestellt ist) wird zugegeben und gleichzeitig die Messung gestartet. Der Verlauf der Leitfähigkeit wird beobachtet und die Messung bei annähernd konstanten Werten gestoppt (im Beispiel  $\sigma_1 = 1385 \mu\text{S}/\text{cm}$ ).

**Versuchsteil 2 (Vorbereitung wie im 1. Teil):** Nun wird eine Gipsportion ( $m = 0,173 \text{ g} \rightarrow n = 1 \text{ mmol} \rightarrow c = n/V = 5 \text{ mmol/L}$ ) zugefügt, die sich vollständig auflöst und nicht zu knapp an der Sättigung liegt. Nach gleicher Messdauer ergibt sich im Beispiel ein Endwert von  $\sigma_2 = 1053 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

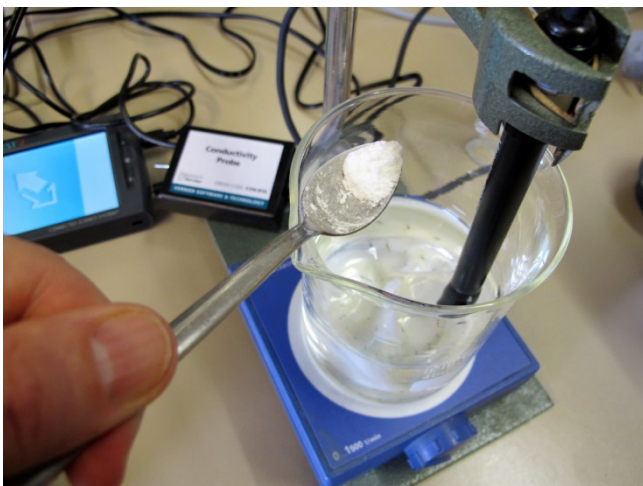


Abb. 5: Leitfähigkeit von Gipslösungen

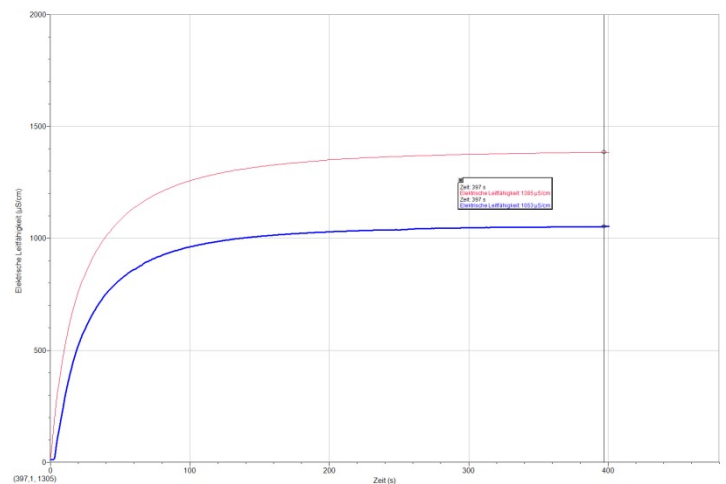


Abb. 46: Leitfähigkeit während des Lösungsvorgangs

**Auswertung:** Das Diagramm zeigt nun 2 Graphen, die Sättigungskurve (Versuchsteil 1) und die Eichkurve (Versuchsteil 2). Aus der nun bekannten Leitfähigkeit der hydratisierten Calcium- und Sulfat - Ionen in der Eichlösung mit  $c = 0,001 \text{ mol/L}$  und der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung, kann deren Konzentration berechnet werden:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{Sättigung}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{Eichung}} \cdot \sigma_1 / \sigma_2 = 0,005 \text{ mol/L} \cdot 1053 / 1385 = 0,00658 \text{ mol/L}$$

Durch Einsetzen in das Löslichkeitsprodukt unter Voraussetzung der Beziehung  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$  ergibt sich:

$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]^2 = (0,00658)^2 = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \rightarrow \text{p}K_L = 4,4$$

In der Literatur [2] findet sich ein Wert von 4,5 was für die Qualität der Messmethode spricht.

Auch dieses Experiment ist sehr gut dazu geeignet die LaborschülerInnen der SEK II in einer präexperimentellen Phase selbst Lösungen für das Problem der Konzentrationsbestimmung der beteiligten Ionen zu finden. Durch den Hinweis, dass keine Titration gemacht werden soll und ein Leitwertsensor zur Verfügung steht, kommt man in der Praxis zu guten Konzepten, bei den Details muss man allerdings ein wenig helfen. Die Messung kann auch mit anderen (nicht zu) schwer löslichen Salzen wie z.B. Silberchlorid oder Bleiiodid durchgeführt werden.

### V3: Konduktometrische Titration

Die Leitfähigkeit zeigt während des Verlaufs einer Neutralisationsreaktion einen charakteristischen Verlauf, der eine sehr einfache Auswertung in Hinblick auf das Auffinden des Äquivalenzpunkts erlaubt. Diese einfach anzuwendende Methode der Endpunktserkennung kann auch bei stark getrübbten oder gefärbten Proben angewandt werden, wo Indikatoren völlig versagen.

*Geräte:* Magnetrührer und Rührstäbchen, Becherglas 250 mL, Leitwertsensor, Pipette oder Bürette

*Chemikalien:* Salzsäurelösung (oder eine beliebige andere saure Lösung), NaOH 0,1M - Maßlösung als Titrator

*Durchführung:* Im Becherglas wird die Probe vorbereitet, das Rührstäbchen hinzugefügt und der Leitwertsensor justiert. Der Sensor wird auf den richtigen Messbereich eingestellt (muss ev. durch einen Vorversuch ermittelt werden).

*Einstellungen für die Datenerfassung:* Modus – Ereignisse mit Tastatureingabe (Einheit: Volumen in mL)

Für diese Bestimmung wird bewusst die einfach durchzuführende Methode der diskontinuierlichen, schrittweisen Zugabe der Maßlösung gewählt. Die Software wird so eingestellt, dass nach Zugabe eines bestimmten Titratorvolumens (im Beispiel jeweils 1 mL per Pipette oder noch einfach mit einer Kunststoffspritze) die Einstellung des Messwertes abgewartet wird und dann das aktuelle Volumen händisch eingetragen wird. Da die Leitfähigkeit vor und nach dem Äquivalenzpunkt annähernd linear verläuft und sich nur die Steigung der Geraden ändert, ist trotz der groben Auflösung der Volumsachse eine genaue Auswertung möglich. Die wesentlich feinere Methode der Volumsmessung mit einem digitalen Tropfenzähler wird im 3. Teil der Serie vorgestellt werden. Da im konkreten Fall die Lösung einer starken Säure (HCl) mit der Lösung einer starken Base (NaOH) umgesetzt wird, sinkt die Leitfähigkeit durch die Neutralisation der Hydroniumionen zuerst stark, am Äquivalenzpunkt wird das Minimum erreicht, danach steigt die Leitfähigkeit durch die überschüssigen Hydroxidionen wieder an. Der Äquivalenzpunkt kann einfach als Schnittpunkt der beiden Äste – festgelegt jeweils durch eine lineare Anpassung – gefunden werden.

Die Methode kann auch für schwache Säuren verwendet werden, dabei verändert sich das Aussehen der Titrationskurven zwar beträchtlich, der Äquivalenzpunkt verrät sich aber immer als „Knick“ im Verlauf des Graphen.

Der Vorzug dieser Methode ist die schnelle Vorbereitung kombiniert mit der einfachen Durchführung. Auch wenn die Zugabevolumina bei jeder Dosierung etwas schwanken, werden die resultierenden Fehler durch die folgende lineare Anpassung geglättet.

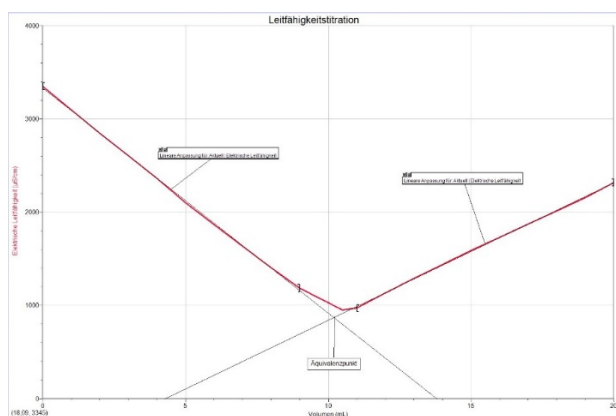


Abb. 7: Konduktometrische Titration von Salzsäurelösung mit Natronlauge

### Zusammenfassung

Die spezifische Leitfähigkeit ist eine Messgröße, die als Summenparameter einfach zu messen ist und damit schnelle Aussagen über den Ionen- bzw. Salzgehalt einer Wasserprobe und das Lösungsverhalten von Stoffen zulässt. Die Eigenschaften von starken und schwachen Elektrolytlösungen sind über einfache Versuche nachvollziehbar, aber auch quantitative Aspekte kommen nicht zu kurz. Das Einsatzspektrum der Leitfähigkeitsmessung reicht bis zur Untersuchung der Kinetik und Reaktionsordnung von Ionenreaktionen, also z.B. der Hydrolyse eines Esters (diese Applikation wird in einer späteren Folge vorgestellt werden).