

# Versuch 52

## Dichte und Leitfähigkeit eines Elektrolyten

### 1 Einleitung<sup>1</sup>

#### 1.1 Dichte von Wasser

Wasser ist nicht nur die wichtigste Flüssigkeit in der Geosphäre es besitzt auch mehrere einzigartige physikalische Eigenschaften, welche es von anderen Flüssigkeiten unterscheidet.

Dazu gehört, dass beim Phasenübergang flüssig/fest, d.h. beim Gefrieren von Wasser, die Dichte abnimmt. Eis ist um 8.3% leichter als Wasser und schwimmt daher an der Oberfläche. Eine weitere Besonderheit hat mit der Veränderung der Dichte in Abhängigkeit der Temperatur zu tun: Während normalerweise die Dichte von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern mit wachsender Temperatur sinkt, erreicht Wasser seine höchste Dichte bei 3.98°C.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  ist ein Mass für die Dichteänderung in Abhängigkeit der Temperatur. Bei der Temperatur des erwähnten Dichtemaximums ist  $\alpha$  null, d.h. infinitesimale Temperaturänderungen lassen dort die Dichte unverändert. In der Umgebung des Dichtemaximums ist  $\alpha$  ziemlich klein.

Gelöste Salze verändern die Dichte des Wassers. Die Salzionen verdrängen eine gewisse Anzahl von Wassermolekülen, welche meistens insgesamt leichter sind als das verdrängende Salzion, so dass die Dichte des Salz-Wasser-Gemisches mit wachsendem Salzgehalt steigt. Die Volumenverdrängung durch die Ionen hängt vom Hydrationsgrad und der Art des Salzes (insbesondere von dessen Ionenradius und -ladung) ab. Bei kleinen Salzkonzentrationen wächst die Dichte praktisch linear mit dem Salzgehalt. Gelöste Salze verringern überdies die Temperatur maximaler Dichte sowie die Schmelztemperatur  $T_{SP}$ . Bei einer Salinität von 24.8‰ (def.: kg Salz/kg Salzlösung) sinkt die Temperatur maximaler Dichte unter die Schmelztemperatur.

Meerwasser (mittlere Salinität 35‰) ist eine "normale Flüssigkeit", d.h. die Dichte wird grösser bis hinunter zum Schmelzpunkt. Allerdings bleibt die Dichte von Eis weiterhin kleiner als diejenige des Meerwassers beim Schmelzpunkt.

*Süsswasserseen*, welche in einer Klimazone liegen, wo im Laufe des Jahres die mittlere Wassertemperatur sowohl Werte oberhalb als auch unterhalb von 4°C erreichen kann, besitzen in ihrem Tiefenwasser Temperaturen von etwa 4°C. Dies hängt damit zusammen, dass die vertikale Wasserzirkulation sowohl im Sommer (Fig. 0, A: wärmeres und damit leichteres Wasser schwimmt auf schwerem, kaltem Tiefenwasser) als auch im Winter (Fig. 0, C: kälteres Wasser oder Eis schwimmt auf wärmerem Tiefenwasser) stark gedämpft ist und "Vollzirkulation" nur beim Übergang (Herbst, Frühling) vorkommen kann, also dann, wenn der See überall ungefähr 4°C warm ist (Fig. 0, B).

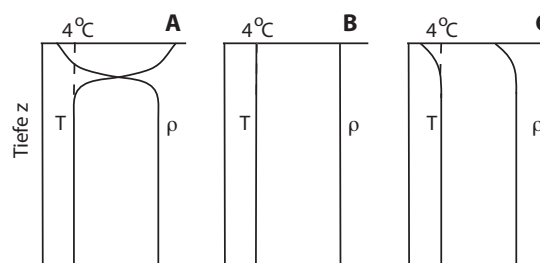


Fig. 0

Die *Seen in Zentraleuropa*, insbesondere auch im Alpenraum, gehören zu diesem Typ. Daher hängt die Dichte im Tiefenwasser nur schwach von der Temperatur ab; andere Einflüsse wie beispielsweise chemische Inhaltstoffe können leicht einen grösseren Einfluss auf die Wasserdichte haben als die Temperatur. Die Dichteschichtung (Stratifikation) im Tiefenwasser solcher Seen wird oft von

<sup>1</sup>**Hinweis:** Die Abschnitte 1.1 und 1.2 geben Hintergrundinformationen. Sie sind für die Durchführung selbst nicht wesentlich.

der Seechemie dominiert und nicht von der Thermik. Zur Berechnung der Dichte des Seewassers wären somit nicht nur die Wassertemperatur, sondern auch eine Reihe chemischer Inhaltsstoffe zu bestimmen. Zur Vereinfachung dieses aufwändigen Vorgehens wird oft von der Annahme ausgegangen, das wichtigste Ionenpaar sei  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{HCO}_3^{3-}$ . Die Konzentration der Kalziumkarbonat-Ionen kann über die Messung der *elektrischen Leitfähigkeit*  $\sigma$  abgeschätzt werden. Damit wird  $\sigma$  (neben der Wassertemperatur) wichtigster Parameter zur Berechnung der Wasserdichte. Im Falle von Meerwasser übernimmt die Salinität die Rolle des Kalziumkarbonats; auch die Salinität wird üblicherweise über die elektrische Leitfähigkeit gemessen.

## 1.2 Ionenleitung

Ein elektrischer Strom kommt stets durch den Transport elektrischer Ladungsträger zustande. Dies sind entweder Elektronen oder Ionen mit positiver oder negativer Ladung. In Metallen und Halbleitern wird der Strom ausschliesslich durch Elektronen gebildet. Beim Stromdurchgang in Gasen treten häufig Elektronen sowie positive und negative Ionen gleichzeitig auf. Reine Ionenleitung zeigen die sogenannten *Elektrolyte*. Das sind Lösungen oder Schmelzen von Säuren, Basen oder Salzen.

Ionenleitung kann bei hinreichend hohen Temperaturen auch in kristallinen Stoffen auftreten. Sie ist jedoch häufig von einer Elektronenleitung überlagert. Ein neutrales Salz wie z.B. Kochsalz ( $\text{NaCl}$ ) ist in kristallinem Zustand bei hinreichend tiefen Temperaturen praktisch ein Nichtleiter. Es enthält daher keine frei beweglichen Ladungsträger. Wird  $\text{NaCl}$  z.B. in Wasser gelöst, so zeigt die Lösung eine beträchtliche Ionenleitfähigkeit. Es zeigt sich, dass der  $\text{NaCl}$ -Kristall beim Lösen in positive  $\text{Na}^+$ -Ionen und negative  $\text{Cl}^-$ -Ionen zerfallen ist. Man nennt diesen Vorgang *Dissoziation*.

Es ist nun nicht etwa so, dass das  $\text{Na}^+$ -Ion bzw. das  $\text{Cl}^-$ -Ion erst bei der Dissoziation durch Abspaltung bzw. Anlagerung eines Elektrons gebildet wird, sondern schon der  $\text{NaCl}$ -Kristall ist aus Ionen aufgebaut. Die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte sind massgebend für die Stabilität eines bestimmten *Kristallgitters*. Beim Lösen eines Kristalls zerfällt das Gitter; die Ionen werden frei und können sich unter dem Einfluss eines äusseren elektrischen Feldes zwischen den Molekülen des Lösungsmittels hindurchbewegen. Die positiven Ionen, die sog. *Kationen*, wandern zum negativen Pol, der *Kathode*, die negativen Ionen, die sog. *Anionen*, zum positiven Pol, der *Anode*. Die elektrolytische Stromleitung besteht also meist in der Wanderung von Ionen beiderlei Vorzeichens.

Für den Vorgang der Dissoziation ist die sog. *Dielektrizitätskonstante*  $\epsilon$  des Lösungsmittels von grosser Bedeu-

tung. Die elektrostatische Anziehungskraft zwischen zwei ungleichnamig geladenen Ionen ist nämlich proportional  $\frac{1}{\epsilon}$  (Coulomb'sches Gesetz). Sie wird also durch ein Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante (z.B. Wasser  $\epsilon = 81$ ) stark herabgesetzt, wodurch der Zerfall des Kristallgitters beim Einbringen in das Lösungsmittel zum Teil seine Erklärung findet.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes bei der elektrolytischen Stromleitung

Bei kleinen und mittleren Feldstärken folgt die elektrolytische Stromleitung dem Ohm'schen Gesetz  $U = R \cdot I$  sehr genau, d.h. es besteht Proportionalität zwischen angelegter Spannung und durchfliessendem Strom. Voraussetzung hierbei ist, dass die Temperatur des Elektrolyten konstant bleibt. Bei sehr hohen Feldstärken (Grössenordnung  $10^7 \text{ Vm}^{-1}$ ) treten Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz auf: mit wachsender Feldstärke nimmt die Leitfähigkeit zu.

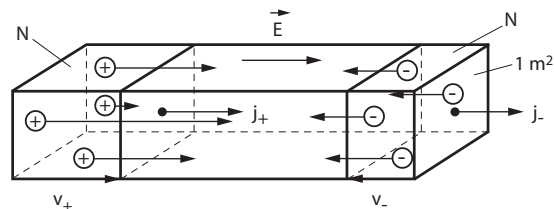


Fig.1

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  bzw. der *spezifische Widerstand*  $\rho = \frac{1}{\sigma}$  eines Elektrolyten lässt sich unter vereinfachenden Annahmen leicht berechnen (Fig. 1). Die Zahl der Ionen eines Vorzeichens pro Volumeneinheit sei  $N$  (d.h. das Einheitsvolumen enthält  $N$  positive und  $N$  negative Ionen). Die Geschwindigkeit der unter dem Einfluss des angelegten elektrischen Feldes  $E$  sich bewegenden positiven Ionen sei  $v_+$ , die der negativen  $v_-$ . Bezeichnet man mit  $z$  den *Valenzwert* der Ionen (d.h. die Anzahl Elementarladungen, die es trägt)

und mit  $e$  die Elementarladung<sup>2</sup>, so beträgt die *Stromdichte*  $j$ , d.h. die pro Zeit durch eine Einheitsfläche hindurchtretende Ladung

$$j = j_+ + j_- = zNe(v_+ + v_-)$$

Der Gesamtstrom  $I$  ergibt sich dann als das Integral der Stromdichte  $j$  über den ganzen Querschnitt  $S$  des elektrolytischen Leiters:

$$I = \int \int_S j dS$$

oder wenn die Stromdichte  $j$  über den ganzen Querschnitt  $S$  konstant ist (bei den meisten Versuchsbedingungen ist dies der Fall):

$$I = jS$$

Man hat nun noch  $v_+$  und  $v_-$  zu berechnen. Auf ein  $z$ -wertiges Ion wirkt einerseits die Kraft des elektrischen Feldes

$$F = zeE$$

Fasst man das Ion als eine kleine Kugel auf, die sich in einer zähen Flüssigkeit bewegt, so wirkt die durch das Stokes'sche Gesetz gegebene Reibungskraft der elektrischen Kraft entgegen:

$$W = -6\pi\eta av \quad (1)$$

- $\eta$  Koeffizient der inneren Reibung  
des Lösungsmittels  
 $a$  Radius des Ions

Das Ion wird unter dem Einfluss von  $F$  so lange beschleunigt, bis die Reibungskraft  $W$  die elektrische Kraft kompensiert. Es stellt sich also nach kurzer Zeit eine stationäre Geschwindigkeit ein. Für diese stationäre Geschwindigkeit erhält man aus  $F + W = 0$

$$v = \frac{zeE}{6\pi\eta a}$$

$$^2e = 1.6021892 \cdot 10^{-19} \text{ A}\cdot\text{s} = 1.6021892 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Es ist zweckmässig, anstelle von  $v$  die sog. *Beweglichkeit*  $u$  einzuführen.  $u$  ist definiert als die Geschwindigkeit pro Feldstärke:

$$u = \frac{v}{E} = \frac{ze}{6\pi\eta a} \quad (2)$$

$u$  ist nun, wie man aus (2) ersieht, eine lediglich vom Lösungsmittel ( $\eta$ ) und von der Art der Ionen ( $z$ ,  $a$ ) abhängige Grösse. Da die Radien der negativen und positiven Ionen meist nicht gleich sind, braucht  $u_+$  nicht gleich  $u_-$  zu sein. Aus (2) findet man für die Stromdichte  $j$ :

$$j = zNe(u_+ + u_-)E \quad (3)$$

Die Gleichung (3) stellt nun in der Tat das Ohm'sche Gesetz dar, denn die Stromdichte  $j$  ist zur Feldstärke  $E$  proportional (vgl. Versuch 28). Setzt man das Ohm'sche Gesetz in der Form an:

$$j = \sigma E$$

so ergibt sich für die Leitfähigkeit  $\sigma$  [ $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ]:

$$\sigma = zNe(u_+ + u_-) \quad (4)$$

## 2.2 Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration

Die Beziehung (4) sagt aus, dass die Leitfähigkeit  $\sigma$  eines Elektrolyten proportional ist zum Produkt aus der Konzentration  $N$  der Ionen und deren Wertigkeit  $z$ , d.h. zur Zahl der bewegten Ladungen pro Volumeneinheit. Die Anzahl Ionen pro Volumeneinheit  $N$  ergibt sich einfach aus der molaren Konzentration  $c = \frac{n}{V}$  ( $n$ : Stoffmenge in mol) und der *Avogadro'schen Zahl*  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ :

$$N = cN_A \quad (5)$$

Ausschlaggebend für den Ladungstransport (Leitfähigkeit) ist aber nicht die Stoffmenge  $n$  (das heisst die Anzahl Teilchen) sondern die

Äquivalentmenge<sup>3</sup>  $n_{eq} = nz$  (d.h. die Anzahl Ladungseinheiten). Entsprechend führt man die Äquivalentkonzentration  $c_{eq} = cz$  ein. Mit der weiteren Definition der *Faraday'schen Zahl*  $F = N_A e = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$  (die Elektrizitätsmenge  $Q$ , die 1 mol einwertiger Ionen oder 1 mol Äquivalente enthält) wird (4) zu:

$$\sigma = czN_A e(u_+ + u_-) = c_{eq}F(u_+ + u_-) \quad (6)$$

Bisher wurde angenommen, dass bei der Lösung einer Substanz sämtliche Moleküle in Ionen zerfallen, dass der Elektrolyt also vollständig dissoziiert sei. Es ist aber auch denkbar, dass nur ein Teil des gelösten Stoffes dissoziiert ist, während sich der Rest in Form neutraler Moleküle in der Lösung befindet. Das Verhältnis der Zahl der dissoziierten Moleküle zur Gesamtzahl der in der Lösung befindlichen Moleküle bezeichnet man als Dissoziationsgrad  $\alpha$  (Arrhenius 1887). In diesem Fall ist

$$\sigma = \alpha c_{eq}F(u_+ + u_-) \quad (7)$$

Oft ist es zweckmässig, statt der Leitfähigkeit  $\sigma$  die sog. Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda = \frac{\sigma}{c_{eq}}$  anzugeben. Diese ist nach (7)

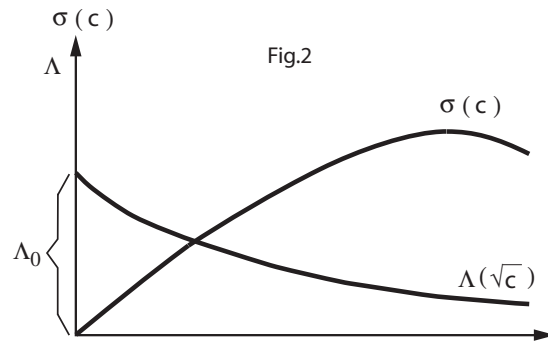
$$\Lambda = \alpha F(u_+ + u_-) \quad (8)$$

Es wäre somit zu erwarten, dass die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  für einen gegebenen Elektrolyten eine Konstante ist.

<sup>3</sup>**Definitionen:** Ein *Äquivalent* (Äquivalentteilchen) ist der dem Äquivalenzfaktor (Wertigkeit) entsprechende Teil eines Atoms, Moleküls oder Ions eines Stoffes. Ein Äquivalent (Äquivalentteilchen) trägt jeweils eine Wertigkeitseinheit. Für Ionen ist z.B. ein Äquivalent 1  $\text{Na}^+$ -Ion,  $\frac{1}{2}$   $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion, oder  $\frac{1}{3}$   $\text{Al}^{3+}$ -Ion.

Die *Äquivalentmenge*  $n_{eq}$  ist die Stoffmenge der Äquivalente. Sie ist das Produkt aus Stoffmenge  $n$  und Wertigkeit  $z$ .

Die *Äquivalentkonzentration*  $c_{eq}$  ist der Quotient aus der Äquivalentmenge  $n_{eq}$  des gelösten Stoffes und dem Volumen der Lösung, bzw. das Produkt aus Stoffmengenkonzentration  $c$  und Wertigkeit  $z$



Tatsächlich beobachtet man aber häufig, dass  $\Lambda$  konzentrationsabhängig ist (Fig. 2), insbesondere kann der Fall eintreten, dass die Leitfähigkeit  $\sigma$  ein Maximum durchläuft. Für die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Lambda$  sind zwei Ursachen möglich:

- $\alpha$  ist konzentrationsabhängig:  $\alpha = \alpha(c)$  oder
- $u$  ist konzentrationsabhängig:  $u = u(c)$ .

Für die sog. schwachen Elektrolyte, zu welchen vor allem die organischen Säuren und Salze gehören, gilt in der Tat der erste Fall, d.h. sie sind nur teilweise dissoziiert. Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  nimmt mit zunehmender Konzentration ab. Die sog. starken Elektrolyte, die uns im Folgenden ausschliesslich beschäftigen - das sind in erster Linie die anorganischen Neutralsalze, wie z.B.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  - sind dagegen praktisch vollständig dissoziiert, d.h. für sie ist  $\alpha$  praktisch stets gleich 1. Für diese hat Kohlrausch (1876) auf empirischem Wege gefunden, dass der Verlauf von  $\Lambda$  durch folgende Formel wiedergegeben wird:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \text{const.} \sqrt{c} \quad (9)$$

Diese Gesetzmässigkeit ist später von Debye, Hückel und Falkenhagen (1920) auch theoretisch begründet worden.  $\Lambda_0$  entspricht der Gleichung (8). Für den Zusatzterm muss nach dem oben Gesagten die Konzentrationsabhängigkeit von  $u$  verantwortlich sein. Die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Konzentration  $p$  rührt also her von einer Verminderung der Ionenbeweglichkeit  $u$  mit zunehmender Konzentration. Die Ionen behindern sich gegenseitig in ihrer Bewegung dadurch, dass sich um jedes Ion eine sog. Ionenwolke entgegengesetzten Vorzeichens anlagert, deren Durchmesser von der Konzentration abhängt.

### 2.3 Aktivität

Nach der *Debye-Hückel-Theorie* bestehen in Elektrolytlösungen zwischen den Ionen Anziehungskräfte, welche die elektrische Leitfähigkeit reduzieren. Bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit scheinen in der Lösung weniger Ionen vorhanden (bzw. aktiv) zu sein. Der sog. *Aktivitätskoeffizient*  $f_A$  verbindet die Aktivität ("aktive" Konzentration)  $A$  mit der eigentlichen Konzentration  $c$ .

$$A = f_A c \quad (10)$$

Die Ionenstärke  $I$  einer Elektrolytlösung ist definiert als

$$I = \sum_i c_i z_i^2 \quad (11)$$

$c_i$  Konzentration des  $i$ -ten Ions [mol/l]

$z_i$  Valenzladung des  $i$ -ten Ions

Für Ionenstärken  $I < 0.5$  mol/l kann der Aktivitätskoeffizient  $f_A$  für Wasser bei 20°C nach einer Formel von Davies berechnet werden.

$$\log f_A = -0.5z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (12)$$

### 2.4 Dichte und Dichtemessung

Die Dichte eines homogenen Körpers ist definiert durch

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (13)$$

$\rho$  Dichte [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

$m$  Masse [kg]

$V$  Volumen [ $\text{m}^3$ ]

Das *archimedische Prinzip* besagt, dass ein Körper beim Eintauchen in eine Flüssigkeit eine nach oben gerichtete Auftriebskraft erfährt, welche der Gewichtskraft des vom Körper verdrängten Flüssigkeitsvolumen entspricht:

$$F_A = \rho_F V_e g \quad (14)$$

$\rho_F$  Dichte der Flüssigkeit

$g$  Schwerebeschleunigung ( $9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ )

$V_e$  Eintauchvolumen des Körpers

Ist die durchschnittliche Dichte des Körpers kleiner als  $\rho_F$ , so schwimmt der Körper; die Auftriebskraft  $F_A$  entspricht dann dem Gewicht des Körpers.

Taucht man einen Testkörper der Masse  $m$  in Flüssigkeiten verschiedener Dichte, so ergibt sich folgende Beziehung zwischen Eintauchvolumen  $V_e$  und Flüssigkeitsdichte  $\rho_F$ :

$$\rho_F = \frac{F_A}{V_e g} = \frac{m}{V_e} \quad (15)$$

### 2.5 Aräometer

*Aräometer* sind Präzisionsinstrumente zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten. Sie bestehen aus einem Schwimmer aus Glas und sind mit unterschiedlichen Gewichten und Skalen erhältlich. Vereinfacht gesprochen ist ein Aräometer ein geschlossenes Glasrohr mit Querschnittsfläche  $A$ . Das Eintauchvolumen  $V_e$

kann somit durch die Eintauchtiefe  $L_e = \frac{V_e}{A}$  ersetzt werden:

$$\rho_F = \frac{m}{AL_e} \quad (16)$$

Mittels einer Skala kann somit von der Eintauchtiefe  $L_e$  direkt auf die Dichte der Flüssigkeit geschlossen werden.

## 2.6 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist temperaturabhängig. Für Wasser kann sie folgendermassen von der Temperatur  $T$  bei der sie gemessen wurde auf die Referenztemperatur  $20^\circ\text{C}$  umgerechnet werden ( $T$  in  $^\circ\text{C}$ ):

$$\sigma(20) = \sigma(T) \cdot (1.72 - 5.41 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1.15 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1.23 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) \quad (17)$$

## 2.7 Abhängigkeit der Dichte von der Leitfähigkeit

Die Abhängigkeit der Dichte  $\rho$  von der Leitfähigkeit  $\sigma$  ist für Lösungen mit kleinen Konzentrationen linear. Wenn die Steigung  $k = \frac{d\rho}{d\sigma}$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} (\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1})^{-1}$ ] der  $\rho(\sigma)$ -Kurve bekannt ist, kann die entsprechende Dichte mit folgender Formel aus der Leitfähigkeit bestimmt werden:

$$\rho(c, 20) = \rho(20)_{\text{dest}} + k\sigma(20) \quad (18)$$

$\rho(20)_{\text{dest}}$	Dichte dest. $\text{H}_2\text{O}$ bei $20^\circ\text{C}$ [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
$\sigma(20)$	Elektrische Leitfähigkeit [ $\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ]

## 3 Aufgaben

1. Man messe die Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Dichte einer Zinksulfatlösung in Abhängigkeit der Konzentration, berechne die

Äquivalentkonzentration  $c_{eq}$  der Lösungen und stelle  $\sigma$  in Funktion von  $c_{eq}$  und  $\Lambda$  als Funktion von  $\sqrt{c_{eq}}$  graphisch dar.

2. Aus der Leitfähigkeitskurve  $\sigma = f(c_{eq})$  entnehme man den Maximalwert  $\sigma_{\text{max}}$  der Leitfähigkeit und vergleiche ihn mit der Leitfähigkeit von Kupfer bei Zimmertemperatur:

$$\sigma_{Cu} = 5.88 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$$

3. Man berechne  $\sigma$  für  $20^\circ\text{C}$  ( $\sigma(20)$ ) mit der Gleichung (17).
4. Man messe die Dichte  $\rho$  und trage sie als Funktion der Konzentration  $c$  auf.
5. Man berechne die Beweglichkeit  $u = (u_+ + u_-)$  der Ionen und trage sie als Funktion der Konzentration  $c$  auf.
6. Man trage die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  gegen die aus Gleichung (10) berechnete Aktivität  $A$  auf.
7. Man trage die Dichte  $\rho$  gegen die Leitfähigkeit  $\sigma(20)$  auf, bestimme die Steigung  $k$  sowie den Achsenabschnitt  $\rho(20)_{\text{dest}}$  aus dem linearen Bereich des Graphen und berechne die Dichte der Lösung bei  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\rho(c_0, 20)$  (s. Gleichung 18). Man vergleiche zudem die Differenz zwischen der gemessenen Dichte und der Dichte bei  $20^\circ\text{C}$  mit dem Fehler auf die Dichtemessung.

## 4 Durchführung

### 4.1 Messung von Dichte und Temperatur

In das kleine Messglas auf dem Kunststoffsockel wird die zu messende Lösung eingefüllt.

Bei der Messung ist zu beachten:



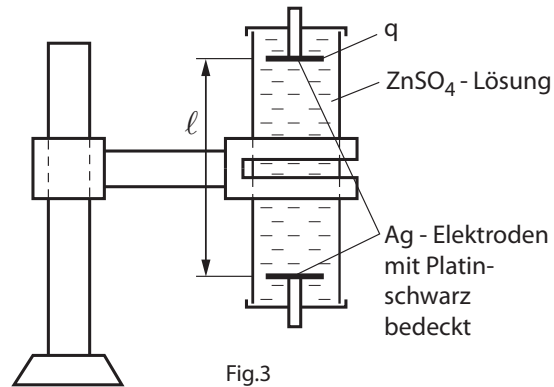
- Das Messglass darf nicht zu voll ein, da das Einbringen des Aräometers sonst durch seine Verdrängung das Glas zum Überlaufen bringen kann.
- Die Lösung soll gut gerührt und blasenfrei sein.
- Das Aräometer muss sauber sein.
- Beim Eintauchen darf die Flüssigkeit nicht mehr als 5 mm oberhalb der Ablesestelle benetzt sein.
- Der Miniskus soll möglichst gleichmässig ausgebildet sein.
- Das Aräometer muss frei schweben und nicht zu nah an der Becherwand sein.

Zur Ablesung des Aräometers bringt man das Auge zunächst dicht unter den Flüssigkeitsspiegel, so dass eine elliptische Grundfläche um das Aräometer an der Flüssigkeitsoberfläche sichtbar wird. Nach leichtem Anheben des Auges wird diese elliptische Grundfläche zu einem Strich. Dort wo dieser Strich die Skala schneidet, befindet sich die Ablesestelle.

Die Temperaturmessung erfolgt gleichzeitig mit einem Thermometer.

## 4.2 Leitfähigkeitsmessung

Die zu untersuchende  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung enthält 800 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in einem Liter Lösung. Bei der Berechnung der Äquivalentkonzentration ist das Kristallwasser zu berücksichtigen. Die Molekulargewichte ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) der vorkommenden Elemente sind:  $M_H = 1.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_O = 16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_S = 32.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{Zn}} = 65.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Leitfähigkeit  $\sigma$  des Elektrolyten wird durch die Messung seines Widerstandes  $W$  bestimmt.



Dazu werden die Lösungen in ein zylindrisches Gefäß eingefüllt (Fig. 3). Als Elektroden dienen Silberbleche von kreisförmigem Querschnitt  $q$ . Zur Vermeidung von Polarisierungseffekten sind die Silberelektroden mit einer dünnen Schicht von Platinschwarz bedeckt, wodurch die Übergangswiderstände zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten klein gehalten werden. Ist  $q$  der Querschnitt der Elektroden, d.h. der leitenden Flüssigkeitssäule und  $l$  ihr gegenseitiger Abstand, so ist der Widerstand

$$W = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{q}$$

Damit ergibt sich für die Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{1}{W} \frac{l}{q} \quad (19)$$

Die Messung des Widerstandes erfolgt mit einer Wheatstone'schen Brücke (Fig. 4).

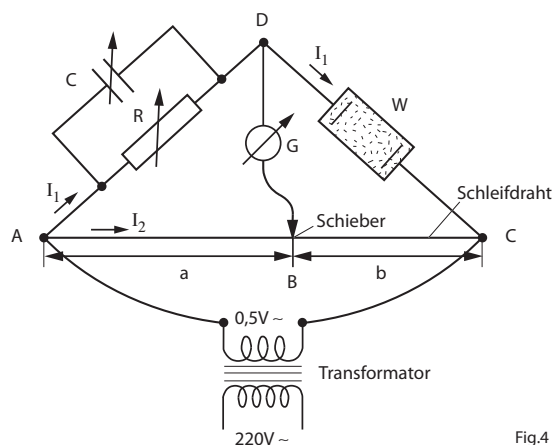


Fig. 4

Die Brücke wird aus einem Schleifdraht mit Schieber, einem veränderlichen Widerstand  $R$  (Widerstandsdekade) und dem Elektrolytgefäß zusammengestellt. Um eine Stoffausscheidung an den Elektroden und damit Konzentrationsänderungen im Elektrolyten zu vermeiden, muss zur Messung Wechselstrom verwendet werden. Als Stromanzeiger in der Brücke dient ein Multimeter  $G$ . Die kapazitiven Anteile im Abschnitt  $\overline{DC}$  können mit einer zu  $R$  parallel geschalteten Kapazitätsdekade kompensiert werden. Man verschiebt den Schieber  $S$  auf dem Messdraht, bis die Brücke stromlos<sup>4</sup> ist. Dann gilt

Spannung zwischen  $A$  und  $D$  = Spannung  
zwischen  $A$  und  $B$

Spannung zwischen  $B$  und  $C$  = Spannung  
zwischen  $D$  und  $C$

oder

$$I_1 R = I_2 R_{AB}$$

$$I_1 W = I_2 R_{BC}$$

daraus

$$\frac{R}{W} = \frac{R_{AB}}{R_{BC}} = \frac{a}{b}$$

oder

$$W = \frac{b}{a} R \quad (20)$$

Man erhält also den Widerstand  $W$  des Elektrolyten durch Multiplikation des eingestellten Widerstandes  $R$  der Widerstandsdekade mit dem am Massstab des Schleifdrahtes ablesbaren Verhältnis  $\frac{b}{a}$ . Der Widerstand  $R$  ist so zu wählen, dass die Brücke abgeglichen ist, wenn sich der Schieber  $S$  ungefähr in der Mitte des Schleifdrahtes befindet. Man stelle zunächst den Schieber so ein, dass  $a = b = 50 \text{ cm}$  ist und minimiere die Stromstärke in  $G$  mit Hilfe der

Widerstandsdekade  $R$ . Anschliessend wird mit der Kapazitätsdekade  $C$  die Stromstärke weiter verringert. Erst zum Schluss wird (falls noch nötig) mit Hilfe des Schiebers ein Feinabgleich durchgeführt.

Der Widerstand  $W$  soll für die ursprüngliche Konzentration  $c_0$ , sowie für eine daraus sukzessive hergestellte Verdünnungsreihe ( $\frac{c}{c_0} = \frac{9}{10}, \frac{3}{4}, \frac{6}{10}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \frac{1}{16}, \frac{1}{32}, \frac{1}{64}, \frac{1}{128}, \frac{1}{256}$ ) bestimmt werden.

Die verschiedenen Konzentrationen werden durch sukzessives Verdünnen in einem Messzylinder erhalten. Man giesse  $150 \text{ cm}^3$  der ursprünglichen Lösung in den Messzylinder. Die Messzelle fasst nur ca.  $30 \text{ cm}^3$ . Im grösseren Volumen des Messzylinders lassen sich die verschiedenen Konzentrationen jedoch genauer herstellen. Nach den Messungen giesse man jeweils den Inhalt der Messzelle wieder in den Messzylinder zurück.

1. Man messe zuerst mit der ursprünglichen Konzentration  $c_0$  und giesse dann  $\frac{1}{10}$  in die Flasche zurück und fülle mit destilliertem Wasser nach (ergibt die Konzentration  $\frac{9}{10}$ ).
2. Von der neu erhaltenen Lösung giesst man nach der Messung  $\frac{1}{6}$  weg<sup>5</sup> und füllt wiederum mit destilliertem Wasser nach (ergibt die Konzentration  $\frac{3}{4}$ ).
3. Ersetzen von  $\frac{1}{5}$  der Lösung durch destilliertes Wasser ergibt die Konzentration  $\frac{6}{10}$ .
4. Entsprechend stellt man sich die Konzentration  $\frac{1}{2}$  und hernach durch jeweiliges Weggiessen der Hälfte der Lösung und Nachfüllen mit destilliertem Wasser die übrigen Verdünnungen her.

<sup>4</sup>Das Multimeter soll  $\leq 10 \mu\text{A}$  anzeigen.

<sup>5</sup>Die gebrauchten Lösungen werden in den Sammelbehälter gegossen. Nur die kleinsten Verdünnungen (ab  $\frac{1}{32}$ ) werden direkt in den Abfluss verworfen!