

## Versuch 19: Coulometrische Titration durchgeführt am 15.06.2004

**Zielsetzung:**

Ziel des Versuches ist es, den Gehalt einer Lösung an KI und HCl coulometrisch durch die Verfahren der acidimetrischen, argentometrischen und bromometrischen Titration zu bestimmen.

**Theoretischer Hintergrund:**

Das Faradaysche Gesetz besagt:

$$Q = \frac{F \cdot z \cdot m}{M}$$

mit der Ladungsmenge  $Q$ , der Faraday-Konstanten  $F$  und der Wertigkeit  $z$ . Es gibt an, welche Ladungsmenge zur Abscheidung einer definierten Masse eines Elementes aus einer Lösung seiner  $z$ -wertigen Ionen benötigt wird.

Um den Gehalt eines Stoffes in einer Lösung zu bestimmen, kann  $Q$  gemäß der Beziehung

$$Q = \int_0^t I \, dt$$

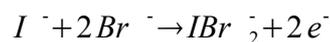
bestimmt werden.

Es gibt zwei Arten der Coulometrie, die **potentiostatische** coulometrische Titration, bei welcher die Spannung an der Zelle konstant gehalten wird, sowie die **galvanostatische** (auch **ampèrostatistische**) Titration, bei welcher die Stromstärke elektronisch konstant gehalten wird.

Zu den einzelnen Verfahren:

**Bromometrische Titration:**

Hierbei wird die Stromstärke konstant gehalten. Das Prinzip ist, dass ein der Lösung zugesetztes Hilfsreagenz elektrolytisch in eine aktive Form überführt wird und mit der zu bestimmenden Substanz reagiert. In diesem Beispiel handelt es sich bei dem Hilfsreagenz um  $\text{Br}^-$ , das anodisch zu  $\text{Br}_2$  oxidiert wird. Die Gesamtreaktion ist die folgende:



$z$  ist bei dieser Reaktion 2, da 2 Elektronen umgesetzt werden. Die Bildung von  $\text{Br}_2$  und die Reaktion mit  $\text{I}^-$  erfolgt sehr schnell, daher ist die anfänglich zu beobachtende Gelbfärbung der Lösung auf die Bildung von  $\text{I}_2$  zurückzuführen. Um zu messen, wann das gesamte Iodid zu Dibromiodat(I) reagiert hat, benutzt man eine weitere Elektrode („Indikatorelektrode“), welche in einer Nebenelektrolyse mit sehr geringer Stromstärke Iod zu Iodid bei konstanter Spannung reduziert. Anfangs enthält die Lösung nur Iodid und die Stromstärke beträgt Null. Im Laufe der Elektrolyse entsteht immer mehr Iod, die Stromstärke steigt an und fällt dann durch Verbrauch von Iod zu Dibromiodat(I) wieder auf Null ab, was den Äquivalenzpunkt markiert. Die Kurve steigt danach wieder durch die Bildung von elementarem Brom an, was aber für die Auswertung irrelevant ist.

### Acidimetrische Titration:

Hierbei wird  $\text{H}_2\text{O}$  elektrolysiert und es entwickelt sich kathodischer Wasserstoff. Da jedoch zu Beginn der Elektrolyse die Protonen der  $\text{HCl}$ -Lösung reduziert werden, steigt der pH-Wert der Lösung damit auf 7 an, und geht in den basischen Bereich, da weitere Protonen aus der Autoprotolyse des Wassers reduziert werden und als  $\text{H}_2$  ausgasen, die verbleibenden  $\text{OH}^-$ -Ionen sorgen für das alkalische Milieu. Der Äquivalenzpunkt ist durch den pH von 7 indiziert. Misst man mit einer Glaselektrode den pH-Wert, kann man die Zeit bis zum Erreichen der größten Steigung messen. Bei konstanter Stromstärke lässt sich dann die Ladungsmenge  $Q$  berechnen.

### Argentometrische Titration:

Hierbei wird eine Silberdraht-Elektrode zu  $\text{Ag}^+$ -Ionen oxidiert. Diese Silber-Kationen bilden mit den Halogenidionen der Lösung eine schwerlösliche Verbindung ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgI}$ ), welche ausfallen und so dem Gleichgewicht entzogen sind. Wenn keine Halogenidionen mehr vorliegen, steigt die Konzentration von  $\text{Ag}^+$  steil an (da es nicht mehr ausfällt), was potentiometrisch gemessen werden kann. Da das Löslichkeitsprodukt von  $\text{AgI}$  geringer ist als das von  $\text{AgCl}$ , fällt zunächst  $\text{AgI}$  kolloidal aus. Als Gegenionen lagern sich weitere Silberkationen an das Kolloid an, was die Messergebnisse verfälschen kann (es wird zu viel Silber verbraucht), weswegen der Lösung Bariumnitrat zugesetzt wird, wobei das  $\text{Ba}^{2+}$  als Gegenion für das Kolloid fungiert (Ladungsdichte entspricht der von  $\text{Ag}^+$ ). Die jeweiligen Äquivalenzpunkte (1 für Chlorid, 1 für Iodid) liegen an den Wendepunkten der  $\text{Ag}^+$ -Potentialkurve. Das Potential kann anhand der Nernst-Gleichung für Silber berechnet werden:

$$E = E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \cdot \ln a(\text{Ag}^+)$$

Wenn man für  $a(\text{Ag}^+)$  das Löslichkeitsprodukt von  $\text{AgI}$  bzw.  $\text{AgCl}$  einsetzt, erhält man

$$E = E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgX}} - \frac{RT}{F} \ln c_X$$

### Durchführung:

Gemäß der Tabelle in der Praktikumsvorschrift werden für jede der Elektrolysen die entsprechenden Elektroden verkabelt, der Computer zur Messung vorbereitet und die entsprechenden Gegenelektrolytlösungen erstellt. Die Meßlösung befindet sich in einem 100 ml-Meßkolben, welcher bis zum Eichstrich aufgefüllt wird. Pro Elektrolyse wird dann mit 20 ml der Verdünnung gearbeitet.

### Auswertung und Fehlerbetrachtung:

Aus den jeweiligen Graphen (siehe Anhang) kann die Zeit in Sekunden und die Stromstärke in mA abgelesen werden.

Da nur 20 ml der 100 ml Verdünnung eingesetzt worden sind, beträgt das Volumen einer Lösung mit  $n$  Mol an Stoff X und der Konzentration  $c$

$$V = 5 \frac{n}{c}$$

Da die Stromstärke konstant ist, reduziert sich das Integral von  $Q$  zum linearen Zusammenhang  $Q = It$ .

Durch Gleichsetzen mit  $Q = F \cdot z \cdot n$  ergibt sich mit  $n = m/M$  und  $n = V \cdot c/5$ :

$$I \cdot t = \frac{F \cdot z \cdot V \cdot c}{5} \rightarrow V = \frac{I \cdot t \cdot 5}{c \cdot F \cdot z}$$

Ergebnisse:

**Iod bromometrisch:**

$I = 10,39 \text{ mA}; t = 740 \text{ s}; z = 2$

-->  $V_{\text{KI}} = 12,92 \text{ ml}$

**Chlor acidimetrisch:**

$I = 10,41 \text{ mA}; t = 399 \text{ s}; z = 1$

-->  $V_{\text{HCl}} = 21,52 \text{ ml}$

**Iod/Chlor argentometrisch:**

$t_{\text{KI}} = 378 \text{ s}$

$t_{\text{HCl}} = 835 \text{ s} - 378 \text{ s} = 457 \text{ s}$

$I = 10,41 \text{ mA}, z = 1$

-->  $V_{\text{KI}} = 20,39 \text{ ml}$

-->  $V_{\text{HCl}} = 24,65 \text{ ml}$

Da beide Lösungen doppelt bestimmt worden sind, werden die Mittelwerte gebildet:

-->  $V_{\text{mittel}}(\text{HCl}) = 23,09 \text{ ml}$

-->  $V_{\text{mittel}}(\text{KI}) = 16,66 \text{ ml}$

*Fehlerbetrachtung:*

Die **gravierende** Abweichung zwischen den bromometrischen und argentometrischen werten für Iodid (12,92 vs. 20,39 ml) beruht vermutlich darin, dass die Silber-Drahtelektrode bei der Elektrolyse zu weit in die Lösung eingetaucht hat und Verunreinigungen vom Plastikgehäuse der Elektrode in die Lösung diffundiert sind. Dies würde auch für das anfängliche Abfallen der Kurve sprechen (siehe Anhang), was gänzlich den Erwartungen widerspricht.

Die Werte für HCl erscheinen im Rahmen der Messbedingungen konsistent, so dass kein Fehler zu vermuten ist.

Das Versuchsziel wurde erreicht, weitere Unstimmigkeiten wurden nicht entdeckt.

v.d.Hoff  
Wagner