

## Physikalisch-Chemisches Praktikum I

### Protokoll zu Versuch 19: Coulometrische Titration

#### Theorie:

Die Grundlage für die *Coulometrische Titration* bilden die von M. Faraday aufgestellten Gesetzmäßigkeiten über die bei einer Elektrolyse abgeschiedenen Stoffmengen. Danach ist die bei einer Elektrolyse abgeschiedene Stoffmenge proportional zur Stromstärke  $I$  und zur Dauer der Elektrolyse  $t$ .

$$\begin{aligned}m &\sim I \cdot t \\ m &= k \cdot I \cdot t\end{aligned}$$

Die Konstante  $k$  setzt sich zusammen aus dem Quotienten der Molmasse  $M$  geteilt durch die Ladung, die nötig ist, um ein Mol des Stoffes abzuschneiden. Diese Ladungsmenge ist gegeben durch das Produkt aus der Avogadro-Konstante  $N_A$ , der Elementarladung  $e$  und der Wertigkeit des Stoffes  $z$ . Daraus folgt:

$$\begin{aligned}m &= \frac{I \cdot t}{z \cdot N_A \cdot e} \cdot M \\ \Leftrightarrow m &= \frac{Q}{z \cdot F} \cdot M \quad \text{mit } Q = I \cdot t \text{ und } N_A \cdot e = F\end{aligned}$$

$F$  ist die *Faradaykonstante*; ihr Wert beträgt etwa 96485 C/mol.

Im Gegensatz zur potentiostatischen bleibt bei der galvanostatischen Coulometrie die Stromstärke konstant. Daher rührt auch der Begriff der coulometrischen Titration, da man im Prinzip eine Lösung unbekannten Gehaltes eines Stoffes mit Elektronen ( $I$ ) titriert und dabei die Zeit mißt ( $t$ ).

Die Grundlage für die Messung von Potentialen liefert die *Nernst'sche Gleichung*, nach der sich das Potential einer aus einem Redoxsystem bestehenden Zelle berechnen läßt:

$$E_x = E_x^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{ox}}^A}{a_{\text{red}}^B}\right)$$

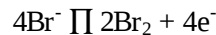
Dabei ist  $E_x^0$  das gegenüber der Wasserstoffnormalelektrode als Nullpunkt definierte Standardpotential,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $F$  die oben erwähnte Faradaykonstante und  $z$  die beim Redoxvorgang überführte Zahl an Elektronen. In den Logarithmus gehen die Aktivitäten der Redoxpartner mit ihrem stöchiometrischen Faktor als Exponenten ein

Die drei angewendeten Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes einer Lösung an KI und HCl unterschieden sich lediglich in der Bestimmung des Endpunktes der Titration.

#### 1. Bromometrische Bestimmung von $I^-$

Hier wird der Lösung ein großer Überschuß an KBr als Hilfsreagenz zugesetzt. Daraus ergeben sich folgende Reaktionen:

Bromidionen werden anodisch zu Brom oxidiert



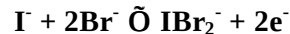
Das unedlere Iodid wird vom Brom oxidiert



Es bildet sich ein Interhalogenidanion



Es ergibt sich die Gesamtreaktion:



Im Anodenraum läuft noch eine Nebenelektrolyse mit sehr geringer Stromstärke ab, so dass der durch diese entstehende Fehler zu vernachlässigen ist. Dort wird entstandenes Iod kathodisch zu Iodid reduziert. Der zeitliche Stromverlauf dieser Elektrolyse wird über Meßgeräte verfolgt. Er ist zu Beginn der Elektrolyse gleich Null, da praktisch kein Iod vorhanden ist. Durch die Oxidation durch entstandenes Brom erreicht er ein Maximum während der Elektrolyse und fällt dann wieder fast auf Null ab, da dann fast alles Iod als  $\text{IBr}_2^-$  vorliegt. Dann ist der Endpunkt erreicht (s. Diagramm).

## 2. Acidimetrische Bestimmung vom $\text{H}^+$

Bei dieser Art der Endpunktsbestimmung werden die  $\text{H}^+$ -Ionen an der Kathode zu Wasserstoff reduziert, wobei sich durch die entstehenden  $\text{OH}^-$ -Ionen der pH-Wert ändert. Dieser wird über eine im Kathodenraum befindliche  $\text{H}^+$  empfindliche Einstabmeßkette gemessen. Der Äquivalenzpunkt ist am Ort mit dem größten Sprung des pH-Wertes gegeben (s. Diagramm).

## 3. Argentometrische Bestimmung von $\text{I}^-$ und $\text{Cl}^-$

Bei dieser Methode wird der Potentialverlauf einer Silberelektrode in Bezug auf eine Glaselektrode beobachtet. Beide befinden sich im Anodenraum. Die Anode besteht aus einem Silberdraht, der anodisch oxidiert wird. Folglich fällt aus der Lösung zunächst einmal Silberiodid aus und das Potential der Silberelektrode ist durch das Löslichkeitsprodukt von Silberiodid gegeben:

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(a_{\text{Ag}^+}) = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(\sqrt{K_{\text{L AgI}}})$$

Am ersten Äquivalenzpunkt ist das Iodid praktisch quantitativ ausgefällt und es beginnt Silberchlorid auszufallen. Folglich erfährt das Potential der Silberelektrode einen Sprung nach oben, da das Potential jetzt durch das (größere) Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid gegeben ist (Gleichung s.o.). Beim Erreichen des zweiten Äquivalenzpunktes ist dann auch das Chlorid praktisch quantitativ ausgefällt und es gehen weiter Silberionen in Lösung, was mit einem erneuten Potentialsprung verbunden ist (s. Diagramm). Das Potential wird jetzt gegeben durch:

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(a_{\text{Ag}^+})$$

### Durchführung / Beobachtung:

#### Allgemein:

Anoden- und Kathodenraum sind über ein mit Kaliumnitratlösung gefülltes und mit Gelpfropfen verschlossenes U-Rohr als Stromschlüssel miteinander verbunden.

Die Elektroden sind mit einem Coulometrie-Netzgerät verbunden. In den Elektrolysekreislauf ist ein Amperemeter geschaltet.

Die Meßelektroden (je nach Versuch: Doppelplatinelektrode, Einstabmeßkette oder Silber-/Glaselektrode) sind mit einem Mikroprozessor pH-/Voltmeter verbunden.

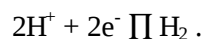
Die Auswertung lief über ein Notebook, das via Interface die entsprechenden Daten vom pH-/Voltmeter, sowie den Beginn der Elektrolyse vom Coulometrie-Netzgerät (Netzschalterstellung) abgefragt hat.

Die gegebene Probe wurde im Meßkolben auf 100ml aufgefüllt. Pro Elektrolyse wurden 20ml davon entnommen.

#### 1. Bromometrische Bestimmung von $I^-$

Zu der Meßlösung wurden 2g KBr gegeben und mit verdünnter Salpetersäure auf ca. 50ml aufgefüllt. In die gleichmäßig gerührte Lösung tauchten die Pt-Anode und die Pt/Pt-Indikatorelektroden. Die Pt-Kathode tauchte in verdünnter Salpetersäure. Die Pt/Pt-Indikatorelektroden wurden mit einem speziellen Ausgang auf dem Netzgerät (Niederstrom) verbunden, von dem aus wiederum eine Verbindung mit dem Voltmeter zur Potentialmessung hergestellt wurde

Es wurde während der Elektrolyse ein Strom von  $I = 7,86 \pm 0,1 \text{ mA}$  auf dem Amperemeter abgelesen. Die Lösung färbte sich zwischenzeitlich gelblich, war aber am Ende wieder farblos, was auf eine Erhöhung der Iodkonzentration während der Elektrolyse zurückzuführen ist. An der Kathode war eine Gasentwicklung zu beobachten. Dort entstand Wasserstoff nach

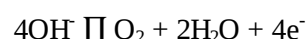


Kurz nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes nach  $t = 1022 \pm 1 \text{ s}$  wurde die Elektrolyse unterbrochen.

#### 2. Acidimetrische Bestimmung von $H^+$

Die Meßlösung wurde diesmal mit 2g KCl zur Verbesserung der Leitfähigkeit versetzt und mit Wasser auf 50ml aufgefüllt. Die Lösung, in die die Pt-Kathode und die Glaselektrode (Einstabmeßkette) eintauchten, wurde wieder gerührt. Die Pt-Anode tauchte in 1m KOH-Lösung. Die Glaselektrode war mit dem pH-Meter verbunden.

Während der Elektrolyse wurde ein Strom von  $I = 10,55 \pm 0,02 \text{ mA}$  gemessen. Erwartungsgemäß erfolgte der größte pH-Sprung bei pH 7, was nach  $t = 609 \pm 5 \text{ s}$  der Fall war. An beiden Elektroden war eine Gasentwicklung zu beobachten, was auf die Entstehung von Wasserstoff (s.o.) bzw. Sauerstoff nach



#### 3. Argentometrische Bestimmung von $I^-$ und $Cl^-$

Die wiederum 20ml große Probe wurde mit 2g  $Ba(NO_3)_2$  versetzt und wiederum mit verdünnter Salpetersäure auf 50ml aufgefüllt. Das Bariumnitrat soll verhindern, dass das zunächst kolloidale Silberiodid beim Ausfallen kein Silberchlorid adsorbiert, da der Niederschlag zunächst recht voluminös ist.

In diese Lösung tauchten als Anode der oben erwähnte Silberdraht und die Ag-/Glaselektrodenkombination. Die Pt-Kathode tauchte in verdünnter Salpetersäure.

Im Verlauf der Elektrolyse war zuerst das Entstehen eines gelben Niederschlages und dann (nach dem ersten Äquivalenzpunkt) ein Verschwinden der gelben Farbe zugunsten der Entstehung eines weißen Niederschlages zu beobachten.

Es wurde eine Stromstärke von  $I = 8,36 \pm 0,05 \text{ mA}$  gemessen. Der erste Potentialsprung erfolgte nach  $t_1 = 526 \pm 1 \text{ s}$ . Die Lage des zweiten Äquivalenzpunktes kann aufgrund eines Computerfehlers, der die Elektrolyse kurz vor diesem abbrach, nur geschätzt werden. Eine Extrapolation des Graphen liefert einen Wert von  $t_2 = 1246 \pm 5 \text{ s}$ .

#### Auswertung:

Es war die Aufgabe zu bestimmen, wieviel ml einer KCl- bzw. HCl-Lösung der Konzentration  $c = 0,01 \text{ mol/l}$  ausgegeben worden sind. Für jeden Versuch sind jeweils 20ml der auf 100ml aufgefüllten Lösung verwendet worden.

Das Volumen  $V$  ist gegeben durch:  $V = \frac{n}{c}$

Da immer nur ein Fünftel der Gesamtstoffmenge bestimmt worden ist, ergibt sich:

$$V_x = \frac{5 \cdot n_x}{c}$$

Die tatsächlich bestimmte Stoffmenge  $n_x$  ist wiederum mit einer einfachen Umformung durch das oben beschriebene Faradaysche Gesetz gegeben:

$$n_x = \frac{m_x}{M_x} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

Daraus folgt:  $V_x = \frac{5 \cdot I \cdot t}{c \cdot z \cdot F}$  mit  $n_x = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$

#### 1. Bromometrische Bestimmung von $I^-$

Mit den genannten Werten ergibt sich für das Volumen der KI-Lösung nach obiger Gleichung:

**$V_{KI} = 20,81 \pm 0,03 \text{ ml}$**  mit  $z = 2$  (ergibt sich aus der Gesamtreaktion für den Iodumsatz, s.o.)

#### 2. Acidimetrische Bestimmung von $H^+$

Für das Volumen der HCl-Lösung ergibt sich dann:

**$V_{HCl} = 33,29 \pm 0,04 \text{ ml}$**  mit  $z = 1$

Dieser Wert ist mit Vorsicht zu genießen, da aufgrund eines Fehlers der Experimentatoren die Elektrolyse für die ersten 15s mit falscher Polung der Elektroden lief. Das hatte die Entstehung von Iod zur Folge (Gelbfärbung der Lösung). Unserer Meinung nach ist das Iod dann im Laufe der Elektrolyse wieder zum Iodid reduziert worden und hat somit zu einem Mehrverbrauch an Ladung geführt. Um den entstandenen Fehler einzugrenzen, ist der Äquivalenzpunkt ein wenig vor den größten pH-Sprung gelegt (s. Diagramm) und für  $t$  ein etwas größerer Fehler eingeräumt worden.

### 3. Argentometrische Bestimmung von $I^-$ und $Cl^-$

Für das Volumen der KI-Lösung ergibt sich mit den gemessenen Werten:

$$V_{KI} = 22,79 \pm 0,03 \text{ ml} \quad \text{mit } z = 1$$

Das Volumen der HCl-Lösung ergibt sich dann mit  $t_3 = t_2 - t_1 = 720 \pm 5 \text{ s}$  zu:

$$V_{HCl} = 31,19 \pm 0,05 \text{ ml} \quad \text{mit } z = 1$$

Auch dieser Wert ist aus oben bereits erwähnten Gründen mit einem recht großen Fehler behaftet. Da die Zeit des zweiten Äquivalenzpunktes durch Extrapolation bestimmt werden mußte, ist auch hier für  $t$  ein größerer Fehler veranschlagt worden.

Für die Faradaykonstante  $F$  ist ein Wert von  $F = 96485,309 \text{ C/mol}$  (ohne Fehler) benutzt worden. Die Konzentration  $c$  wurde ebenfalls für fehlerfrei erachtet.

Die Fehlerberechnung für Produkte und Differenzen ist nach Gauß vorgenommen worden.