

Protokoll

über

Versuch Nr. 19
Coulometrische Titration

Problemstellung:

Der Gehalt einer wäßrigen Lösung an HCl und KI wird durch drei coulometrische Titrationsen bestimmt: argentometrisch durch anodische Auflösung eines Silberdrahtes mit potentiometrischer Endpunktsanzeige, acidimetrisch durch kathodische Wasserstoffabscheidung und Endpunktsanzeige mit der Glaselektrode und bromometrisch durch Überführung von I^- zu IBr_2^- mit anodisch oxidiertem Br^- als Hilfsreagenz und amperometrischer Äquivalenzpunktbestimmung.

Theorie:

Eine coulometrische Titration unterscheidet sich von einer volumetrischen Titration dadurch, daß in der zu bestimmenden Lösung (Titrand) durch Elektrolyse, d.h. Zugabe von Ladung, der Titrator durch einen oxidativen, bzw. reduktiven Prozeß entsteht. Die umgesetzte Stoffmenge ist dabei der geflossenen Ladung proportional.

$$Q = Fzn \quad F = \text{Faraday-K.}, n = \text{Stoffmenge}, z = \text{Ladungszahl}$$

Die zugeführte Ladung ergibt sich aus

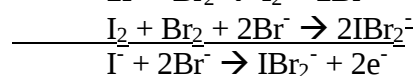
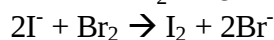
$$Q = \int_0^t Idt$$

bzw. in unserem Fall aus dem Produkt aus der Stromstärke, welche über die gesamte Zeit konstant gehalten wird und der Zeit bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes.

Durchführung:

1. Bromometrische Titration von I^-

Um I^- quantitativ zu bestimmen wird als Hilfsreagenz ein Überschuß von Br^- zugegeben. Die Reaktion läuft nach folgenden Teilgleichungen ab:



Es ist aus der Gleichung ersichtlich, daß pro 2 Mol zugegebenes Br^- nur 1 Mol I^- umgesetzt wird.

Bei den Titrationen werden folgende Elektrodenanordnungen verwendet:

Ion	Meßlösung	Arbeits- elektrode	Indikator- elektrode	Gegen- elektrode	Gegenelektro- lyt
I^-	verd. HNO_3 + 2g KBr	Pt (Anode)	Pt/Pt	Pt	verd. HNO_3
H^+ (Cl^-)	H_2O + 2g KCl	Pt (Kathode)	Glas- elektrode	Pt	ca. 1n KOH
I^- , Cl^-	verd. HNO_3 + 2g $Ba(NO_3)_2$	Ag-Draht (Anode)	Ag/Glas	Pt	verd. HNO_3

Die Elektroden werden jeweils an ein Netzgerät angeschlossen, welches mit einem Computer zur Aufzeichnung der Titrationskurve verbunden ist.

An der Indikatorelektrode wird entstehendes I_2 zu I^- reduziert. Die Stromstärke durch die Indikatorzelle ist also um so größer, je mehr I_2 zur Verfügung steht. Nach obiger Reaktionsgleichung steigt die I_2 -Konzentration zunächst an, fällt dann aber wieder ab. Am Minimum der Kurve ist das I_2 vollständig umgesetzt (Äquivalenzpunkt). Während dem Versuch ist dies durch zunehmende Gelbfärbung der zunächst farblosen Lösung zu erkennen, welche nach Überschreiten des Maximums wieder nachläßt. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes steigt der Strom der Indikatorzelle wieder an; dies liegt an der Reduktion von freiem Br_2 an der Indikatorkathode. Während des Versuches ist an der Gegenelektrode Gasentwicklung zu beobachten. Sie stammt von der Reduktion von H^+ zu H_2 .

2. Acidimetrische Titration von HCl

Hier findet im Prinzip eine Säure-Base-Titration statt. Die Elektrodenanordnung ist aus obiger Tabelle zu entnehmen. An der Arbeitselektrode (Kathode) wird H^+ zu H_2 reduziert, es tritt eine Gasentwicklung auf. Gleichzeitig wird an der Gegenelektrode O^{2-} aus H_2O zu O_2 oxidiert (Gasentwicklung an der Anode). Durch die abnehmende Konzentration von H^+ steigt der pH-Wert, welcher über eine Einstabmeßkette gemessen und aufgezeichnet wird. Der Äquivalenzpunkt sollte sich bei $pH = 7$ befinden; Abweichungen sind auf ungenaue Kalibrierung des Meßgerätes zurückzuführen. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes steigt der pH-Wert weiter, was auf der Elektrolyse von H^+ aus dem Wasser und die damit verbundene Entstehung von OH^- beruht.

3. Argentometrische Titration von I^- und Cl^-

Um I^- und Cl^- gleichzeitig zu bestimmen, verwendet man die Argentometrische Titration. Das Prinzip beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Silberhalogenide. Die Arbeitselektrode aus Silberdraht (Anode) wird elektrolytisch zu Ag^+ oxidiert welches mit den Halogenidionen einen schwerlöslichen Niederschlag bildet. Da AgI ein kleineres Löslichkeitsprodukt als $AgCl$ hat, fällt dieses zuerst aus und zwar zunächst kolloidal; zu erkennen an der gelben, trüben Lösung. Nach Reifung des Niederschlages setzt sich dieser in Flocken ab, die Lösung wird wieder klarer. Am Äquivalenzpunkt ist alles I^- umgesetzt, die Konzentration von Ag^+ in der Lösung steigt an. Diese wird mit einer Ag-Indikatorelektrode über das Potential von Ag/Ag^+ gemessen. Damit sich nicht überschüssiges Ag^+ an den bereits gebildeten Niederschlag adsorbiert und dadurch die Messung verfälscht, wird $Ba(NO_3)_2$ zugegeben, um die freien Lücken an den kolloiden Teilchen zu besetzen. Nach weiterer Zugabe von Ladung, d.h. Ag^+ fällt nach geraumer Zeit auch $AgCl$ aus; zu erkennen zunächst an der kolloidalen, weißen Trübung der Lösung, später am Ausfallen eines weißen Niederschlages. An der Gegenelektrode (Anode) wird wieder H^+ zu H_2 reduziert; es tritt eine Gasentwicklung an der Elektrode auf.