

Gruppe 1

Name: Ondrej Burkacky

Doris Weber

## Aufgabe

Der Gehalt an KI und HCl in einer Lösung soll auf drei Arten und zwar mit der argentometrischen, acidimetrischen und bromometrischen coulometrischen Titration bestimmt werden..

## Theorie

Nach dem Faraday'schen Gesetz gilt:

$Q = Fz \frac{m}{M}$  mit Q... Ladungsmenge, F... Faraday-Konstante (96485 Coulomb Mol<sup>-1</sup>), z...umgesetzte Ladungszahl, m... umgesetzte Masse, M... Molmasse

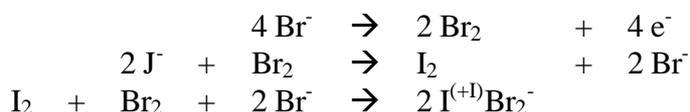
Um den Gehalt eines Stoffes in einer Lösung zu bestimmen, kann Q gemäß der Beziehung

$Q = \int_0^t Idt$  I...Stromstärke, t... Zeit berechnet werden.

Es gibt zwei Arten der Coulometrie: bei der potentiostatischen Coulometrie, wird die Spannung an der Zelle konstant gehalten, bei der galvanostatischen Coulometrie wird die Stromstärke elektronisch konstant gehalten.

### Bromometrische coulometrische Titration (Bestimmung von I<sup>-</sup>)

Bei der coulometrischen Titration wird die Stromstärke ebenfalls konstant gehalten. Das Prinzip von dieser beruht darauf, dass der zu bestimmenden Lösung ein Hilfsreagenz zugesetzt wird, das elektrolytisch in eine aktive Form überführt mit der zu bestimmenden Substanz reagiert. In unserem Fall handelt es sich bei dem Hilfsreagenz um Br<sup>-</sup>, das an der Anode zu Br<sub>2</sub> oxidiert wird. Es laufen dann die folgenden Reaktionen ab:



Gesamtreaktion



Da insgesamt zwei Elektronen umgesetzt werden, beträgt z für diese Reaktion 2.

Die Bildung von Br<sub>2</sub> und die Reaktion von diesem mit I erfolgt sehr rasch, deshalb beruht die anfängliche Gelbfärbung der Lösung auf der Bildung von I<sub>2</sub>. Diese wird durch Br<sup>-</sup> und Br<sub>2</sub> bereits langsamer in IBr<sub>2</sub><sup>-</sup> übergeführt. Um zu messen, wann das gesamte Iodid zu IBr<sub>2</sub><sup>-</sup> reagiert ist, bedient man sich einer weiteren Elektrode, die in einer Nebenelektrolyse mit sehr

geringer Stromstärke,  $I_2$  zu  $I^-$  bei konstanter Spannung reduziert. Zu Anfang liegt in der Lösung nur  $I^-$  vor, die Stromstärke beträgt Null, im Laufe bildet sich immer mehr  $I_2$ , die Stromstärke steigt an und fällt dann durch Verbrauch von  $I_2$  zu  $IBr_2^-$  schließlich wieder auf Null ab. Dieser Punkt ist dann der Äquivalenzpunkt. Die Kurve würde dann infolge von Bildung von  $Br_2$  wieder ansteigen, was aber für die Auswertung irrelevant ist.

### Acidimetrische coulometrische Titration (Bestimmung von $Cl^-$ )

In gewisser Hinsicht führt man die Elektrolyse von Wasser durch, an der Anode entwickelt sich Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff. Der Unterschied liegt darin, dass das  $H_2$  aus den aus der Lösung stammenden  $H^+$  (von  $HCl$ ) gebildet wird (zumindest anfänglich, später gemäß  $2H_2O \rightarrow 2OH^- + H_2$ ). Dadurch steigt der pH-Wert der Lösung langsam auf 7 und noch langsamer weiter an. Misst man nun mit einer Glaselektrode den pH-Wert, kann man die Zeit

bis zum Erreichen von der größten Steigung  $\frac{\partial^2(pH)}{\partial t^2} = 0$  messen. Bei konstanter Stromstärke lässt sich dann  $Q$  berechnen.

### Argentometrische coulometrische Titration

Bei dieser Titration wird eine  $Ag$ -Elektrode (Silberdraht) zu  $Ag^+$  Ionen oxidiert. Diese  $Ag^+$  Ionen bildet mit den Halogenidionen eine Verbindung (Kolloid, Niederschlag) und werden so aus der Lösung entfernt. Sind keine Halogenid-Ionen mehr vorhanden, steigt die Konzentration von  $Ag^+$  steil an, was potentiometrisch gemessen werden kann. Da das Löslichkeitsprodukt von  $AgI$  geringer als das von  $AgCl$  ist, fällt zuerst  $AgI$  kolloidal aus. Als Gegenionen lagern sich weitere  $Ag^+$  an das Kolloid an. Um dieses zu vermeiden, wird der Lösung  $Ba(NO_3)_2$  zugegeben, wobei das Barium anstatt des  $Ag^+$  als Gegenion fungiert (passende Größe + Ladung). Die jeweiligen Äquivalenzpunkte liegen jeweils an den Wendepunkten der  $Ag^+$ -Kurve. Das Potential kann anhand der Nernst'schen Gleichung für Silber berechnet werden:

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

setzt man für  $a(Ag^+) \sim c(Ag^+)$  das Löslichkeitsprodukt von  $AgI$  bzw.  $AgCl$  ein, ergibt sich:

$$E = E^0(Ag / Ag^+) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{L_{AgX}}{c_{X^-}} \right) = E^0(Ag / Ag^+) + \frac{RT}{F} \ln L_{AgX} - \frac{RT}{F} \ln c_{X^-}$$

Somit ließe sich aus dieser Gleichung anhand der Messkurve das Verhältnis der beiden Löslichkeitsprodukte (etwa  $10^{-17} : 10^{-10} \sim AgI : AgCl$ ) berechnen.

### Versuchsdurchführung

Verwendet wird ein Mikroprozessor-pH-Meter, ein Amperometer, ein Coulometrie Netzgerät und ein Notebook zum Erfassen und graphischen Verarbeiten der Daten. Die eigentliche Elektrolyseapparatur besteht aus zwei Bechergläsern und jeweils verschiedenen Elektroden (siehe Tabelle). Der Stromkreis wird mit einer Salzbrücke geschlossen.

Ion	Meßlösung	Arbeitselektrode	Indikatorlektrode	Gegenelektrode	Gegenelektrolyt
I <sup>-</sup>	Verd. HNO <sub>3</sub> + 2g KBr	Pt (Anode) Br <sup>-</sup> → Br <sub>2</sub>	Pt/Pt I <sub>2</sub> → I <sup>-</sup>	Pt H <sup>+</sup> → H <sub>2</sub>	Verd. HNO <sub>3</sub>
H <sup>+</sup> (Cl <sup>-</sup> )	H <sub>2</sub> O + 2g KCl	Pt (Kathode) H <sup>+</sup> → H <sub>2</sub>	Glaselektrode Austausch H <sup>+</sup> → Na <sup>+</sup> (pH-Messung)	Pt O <sup>2-</sup> → O <sub>2</sub>	1n KOH
I <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Verd. HNO <sub>3</sub> + 2g Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ag-Draht (Anode) Ag → Ag <sup>+</sup>	Ag (Referenz)	Pt H <sup>+</sup> → H <sub>2</sub>	Verd. HNO <sub>3</sub>

Die einzelnen Messkurven werden vom Computer aufgenommen und dann zum Auswerten ausgedruckt.

## Auswertung

Aus den jeweiligen Graphen kann die Zeit [s] und die Stromstärke abgelesen werden [mA]. Es wurden jeweils 20ml der auf 100ml verdünnten Probe eingesetzt, d.h. dass das Volumen einer Lösung mit n Mol an Stoff X und der Konzentration c  $V = \frac{5n}{c}$  beträgt. Betrachtet man

nun das auszuwertende Integral  $Q = \int_0^t I dt$  so ergibt sich für Q (I ist ja konstant)  $Q = It$ .

Setzt man nun diese Gleichung mit  $Q = Fz \frac{m}{M}$  gleich, ergibt sich mit  $n = \frac{m}{M}$  und  $n = \frac{Vc}{5}$

$$It = Fz \frac{Vc}{5} \rightarrow V = \frac{It \cdot 5}{c \cdot F \cdot z} \text{ mit } F=96485 \text{ Coulomb Mol}^{-1}, c_{\text{KI}}=c_{\text{HCl}}=0,01 \text{ mol l}^{-1}$$

### Iod bromometrisch

I=(10,5±0,1) mA, t=(612±3) s (Genauigkeit am Graphen ±1mm), z=2  
→ (16,65±0,24) ml 0,01n KI

### Chlor acidimetrisch

I=(10,3±0,1) mA, t=(481±3) s, z=1 → (25,67±0,46) ml 0,01n HCl

### Iod/Chlor argentometrisch

I=(10,8±0,1) mA, t<sub>KI</sub>=(302,749±3), t<sub>HCl</sub>=t<sub>ges</sub>-t<sub>KI</sub>=(443,251±3), z=1

→ (16,944±0,177) ml 0,01n KI; (24,81±0,4) ml 0,01n HCl

Abweichung zu den vorigen Werten: KI: 1,7% (im Rahmen der Fehlergrenzen) ; HCl: 3,4% (an den Grenzen der Fehlertoleranz)

Die Abweichung von 3,4% zwischen der Bestimmung von HCl acidimetrisch und argentometrisch beruht wahrscheinlich darauf, dass bei der argentometrischen Bestimmung das Maximum der Kurve nicht stark ausgeprägt war und dass dadurch ein größere Abweichung angenommen werden musste.