

Coulometrische Titration

Gruppe 15: Markus Krause, Tobias Nigst

14.05.2004

1. Ziel

Die unbekannten Volumina einer Lösung von 0,01n HCl und HI sollen mittels verschiedener coulometrischer Titrations ermittelt werden. Die Jodidkonzentration wird bromatometrisch mit amperometrischer Äquivalenzpunktbestimmung und die Protonenkonzentration durch kathodische Wasserstoffabscheidung und Endpunktsbestimmung mit einer Glaselektrode gemessen. Außerdem werden sowohl die Chlorid- als auch die Jodidkonzentrationen zusammen argentometrisch mit potentiometrischer Endpunktsanzeige bestimmt.

2. Theoretischer Hintergrund

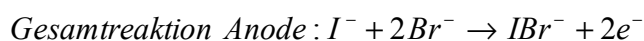
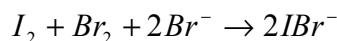
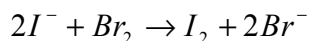
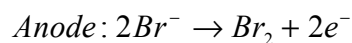
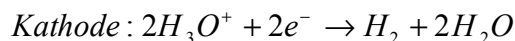
Die Coulometrie ist ein Messverfahren, bei dem ein Stoff vollständig in einer Elektrolyse umgesetzt wird. Aus der Messung der geflossenen Ladungsmenge Q wird mit der Kombination der Faraday'schen Gesetze die vorhandene Stoffmenge berechnet.

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

Im Praktikumsversuch wird die Stromstärke konstant gehalten. Diese Messmethode wird coulometrische Titration genannt. Hält man die Spannung konstant, so spricht man von potentiostatischer Coulometrie, bei der die Stromstärke als Indikator für die Elektrolyse dient. Da bei der coulometrischen Titration die Stromstärke elektronisch konstant gehalten wird, lassen sich die geflossenen Ladungen sehr leicht berechnen.

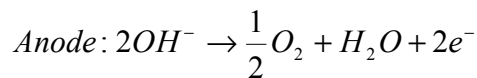
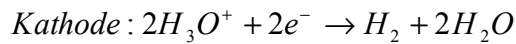
$$Q = \int_0^{t_e} I dt = I \cdot t_e$$

Bei der bromatometrischen Bestimmung der Jodidkonzentration wird der Lösung ein großer Überschuss an Kaliumbromid zugesetzt. Bei angelegter Spannung wird an der Anode das Bromid zu elementarem Brom oxidiert. Dieses reagiert wegen des größeren Normalpotentials mit den Jodidionen zu Jod, das wiederum von überschüssigem Brom zu IBr_2^- oxidiert wird. An der Kathode werden Oxoniumionen zu Wasserstoff reduziert.



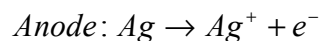
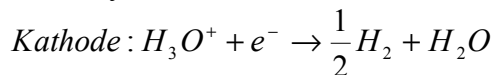
Im Anodenraum läuft eine weitere vernachlässigbare Elektrolyse an einer Doppelplatinelektrode mit sehr geringer Stromstärke ab. Dabei wird das entstandene Jod wieder reduziert. Mit dem zeitlichen Verlauf der Stromstärke wird der Endpunkt der Titration bestimmt. Die Stromstärke steigt zunächst bei konstanter Spannung mit größer werdender Jodkonzentration an, erreicht ein Maximum und sinkt schließlich wieder ab, da das Jod weiter oxidiert wird. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Stromstärke ein Minimum erreicht hat. Danach steigt die Stromstärke durch die Bildung von elementarem Brom wieder an.

Bei der acidimetrischen Titration laufen folgende Reaktionen ab:



Durch die Reduktion der Oxoniumionen der HCl und später der des Wassers steigt der pH-Wert der Elektrolytlösung auf der Kathodenseite stetig an. Dieser wird mit einer Glaselektrode verfolgt. Am Wendepunkt der Kurve, der bei richtiger Eichung exakt bei pH 7 liegen sollte, ist der Äquivalenzpunkt erreicht.

Bei der argentometrischen Titration können die Konzentrationen an Jodid und Chlorid nebeneinander bestimmt werden. Als Anode wird ein Silberdraht verwendet, der bei der Elektrolyse oxidiert wird.

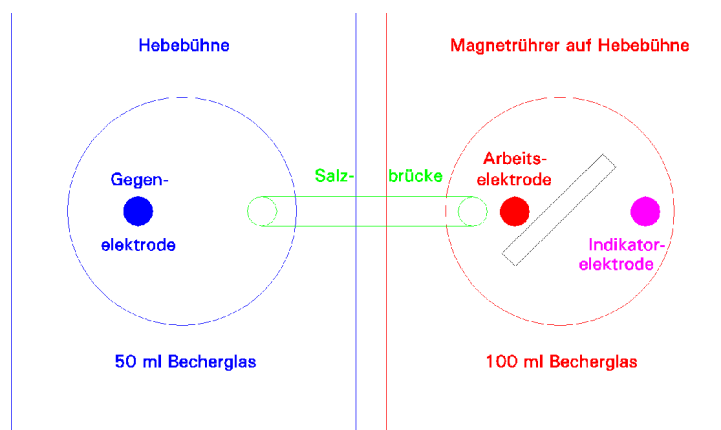


Wegen des äußerst geringen Löslichkeitsprodukts von Silberjodid wird dieses zunächst kolloidal und später als Flocken ausfallen. Der Potentialverlauf wird mit einer Silberelektrode und einer Glaselektrode als Bezugspunkt gemessen. Das Potential ist über die Nernst'sche Gleichung sowie das Löslichkeitsprodukt von Silberjodid gegeben.

$$E = E^0(\text{Ag}|\text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+) = E^0(\text{Ag}|\text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_L(\text{AgX})}{c(\text{X}^-)}$$

Am ersten Äquivalenzpunkt steigt das Potential sprunghaft an, bis das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid erreicht ist, das dann ebenfalls ausfällt. Am 2. Äquivalenzpunkt entsteht durch die in Lösung gehenden Silberionen ebenfalls ein Potentialsprung. Um zu verhindern, dass Silberchlorid vom kolloidalen Silberjodid adsorbiert wird, wird Bariumnitrat zugesetzt, das stärker adsorbiert wird. Dadurch wird ein Mehrverbrauch von Silber bis zum ersten Äquivalenzpunkt verhindert.

3. Versuchsdurchführung



Die ausgegebene Probe wird zunächst auf 100ml verdünnt. Pro Messung wird je eine 20ml Probe entnommen, die mit den entsprechenden Elektrolyten verdünnt wird. Die Schaltung wird gemäß Skript aufgebaut. Die nebenstehende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau. Die Titrationsreihenfolge, die Elektrodenmaterialien und die Elektrolytzusätze sind in der nachfolgenden Tabelle

zusammengefasst. Mit den Hebebühnen werden vor Einsetzen der Salzbrücke die Flüssigkeitsstände auf gleiche Höhe gebracht. Anschließend wird die Titration gestartet. Der Laptop zeichnet automatisch die Kurven sowie die Ableitungen auf, an denen der Äquivalenzpunkt bestimmt wird. Außerdem ist bei der bromatometrischen Titration darauf zu achten, dass die Rührgeschwindigkeit während der Titration nicht verändert wird, da dies Auswirkungen auf den Indikatorstrom hat. Bei der bromatometrischen Titration ist wegen eines Gerätefehlers in der ersten halben Minute die Spannung nicht aufgezeichnet worden, was aber für die Auswertung unerheblich ist.

Ion	Messlösung	Arbeits- elektrode	Indikatorelektrode	Gegenelektrode	Gegenelektrolyt
I ⁻	verd. HNO ₃ 2g KBr	Pt (Anode)	Pt/Pt	Pt	verd. HNO ₃
H ⁺	H ₂ O 2g KCl	Pt (Kathode)	Glaselektrode	Pt	1n KOH
I ₂ , Cl ⁻	verd. HNO ₃ 2g Ba(NO ₃) ₂	Ag-Draht (Anode)	Ag/Glaselektrode	Pt	verd. HNO ₃

4. Resultate

Bromatometrische Titration

Die Lösung verfärbt sich zunächst von farblos nach gelb bis bräunlich von dem entstehenden Jod. Durch die Oxidation des Jods zum IBr⁺ hellt sich die Farbe der Lösung ab etwa 500s wieder auf. An der Gegenelektrode ist durch die Reduktion der Oxoniumionen eine Gasentwicklung (Wasserstoff) festzustellen. Der Elektrolysestrom wird mit einem Amperemeter auf 10,55±0,1mA abgelesen. Der Äquivalenzpunkt liegt bei 898±2s.

Acidimetrische Titration

An beiden Elektroden ist eine Gasentwicklung erkennbar (Wasserstoff bzw. Sauerstoff). Der Elektrolysestrom beträgt 10,57±0,1mA, der Äquivalenzpunkt 469±1s.

Argentometrische Titration

An der Gegenelektrode ist durch den entstehenden Wasserstoff eine Gasentwicklung erkennbar. Die Messlösung trübt sich zunächst durch das kolloidal ausfallende Silberchlorid gelblich. Mit der Zeit fallen gelbe voluminöse Flocken aus. Nach dem ersten Äquivalenzpunkt trübt sich die Lösung zunehmend weißer. Der Elektrolysestrom beträgt 10,57±0,1mA. Der erste Äquivalenzpunkt liegt bei 483±1s, der zweite bei 977±2s.

5. Auswertung und Diskussion

Setzt man die 2 Formeln für die geflossenen Ladungsmengen aus den Gleichungen 1 und 2 gleich, so erhält man:

$$I \cdot t = \frac{z \cdot F \cdot m}{M}$$

Da pro Messung nur jeweils ein fünftel der 0,01 molaren Lösungen verwendet wurde, errechnet sich die Stoffmasse folgendermaßen:

$$c = \frac{n_0}{V} = \frac{n}{5V}$$

$$n = \frac{c \cdot V}{5} = \frac{m}{M}$$

$$m = \frac{c \cdot M \cdot V}{5}$$

Eingesetzt in die obere Gleichung ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Titrationszeit und dem Volumen der ausgegebenen Lösung.

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

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

Da z bei der bromatometrischen Titration 2 ist ergibt sich hierbei ein KI-Volumen von:

$$V(KI) = \frac{5I \cdot t}{z \cdot F \cdot c} = \frac{5 \cdot 10,55mA \cdot 898s}{2 \cdot 96485 \frac{C}{Mol} \cdot 0,01 \frac{Mol}{L}} = 24,5 \pm 0,3ml$$

Für die acidimetrische Titration von HCl gilt z=1.

$$V(HCl) = \frac{5I \cdot t}{z \cdot F \cdot c} = \frac{5 \cdot 10,57mA \cdot 469s}{96485 \frac{C}{Mol} \cdot 0,01 \frac{Mol}{L}} = 25,7 \pm 0,3ml$$

Bei der argentometrischen Titration gilt ebenfalls z=1. Der erste Äquivalenzpunkt gibt das KI Volumen an. Das HCl Volumen errechnet sich aus der Differenz der zwei Äquivalenzpunkte.

$$V(KI) = \frac{5I \cdot t}{z \cdot F \cdot c} = \frac{5 \cdot 10,57mA \cdot 483s}{96485 \frac{C}{Mol} \cdot 0,01 \frac{Mol}{L}} = 26,5 \pm 0,3ml$$

$$V(HCl) = \frac{5I \cdot t}{z \cdot F \cdot c} = \frac{5 \cdot 10,57mA \cdot (977 - 483)s}{96485 \frac{C}{Mol} \cdot 0,01 \frac{Mol}{L}} = 27,1 \pm 0,4ml$$

Ergebnisse:

Volumen	Kaliumjodid	Salzsäure
bromatometrisch	24,5±0,3ml	
acidimetrisch		25,7±0,3ml
argentometrisch	26,5±0,3ml	27,1±0,4ml

Die Abweichungen bei der Jodidbestimmung betragen 8%, bei der Chloridbestimmung 5% und liegen außerhalb der Fehlergrenzen. Wegen den großen Fehlern ist diese Messanordnung so nicht für analytische Zwecke verwendbar. Es treten hauptsächlich systematische Fehler auf, da die Messung vollautomatisch läuft. Außerdem treten noch Pipetier- und Verdünnungsfehler auf.