



Versuchsprotokoll

Versuchsdatum: 25.10.04	Stempel
Zweitabgabe:	
Durchgeführt von:	

Elektrochemie II: Potentiometrie

1. Inhaltsangabe

1.. Inhaltsangabe -----	1
2.. Abbildungsverzeichnis -----	2
3.. Aufgabenstellung -----	2
4.. Einleitung -----	3
5.. Versuchsaufbau -----	4
5.1. Geräteeinsatz -----	4
6.. Beschreibung der Versuchsdurchführung -----	4
6.1. Versuchsaufbau -----	4
6.2. Bestimmung von Halogeniden über Titration -----	5
6.2.1 Konzentrationsbestimmung der Silbernitratlösung -----	5
6.2.2 Herstellung der Silber/Silberchloridelektrode -----	5
6.2.3 Bestimmung von Chloridionenaktivitäten -----	5
7.. Auswertung -----	6
Titrimetrische Potentialbestimmungen -----	6
7.1. Zeichnerische Auswertung -----	6
7.1.1 Konzentrationsbestimmung der Silbernitratlösung -----	6
7.1.2 Ermittlung der Potentialdifferenz aus Diagramm 1 -----	6
7.2. Rechnerische Auswertung -----	6
7.2.1 Konzentrationsbestimmung der Silbernitratlösung -----	6
7.2.2 Ermittlung der theoretischen Potentialdifferenz -----	7



7.2.3	Potential am Titrationspunkt 2	8
7.2.4	Vergleich von theoretischen Wert und praktischen Ergebnis	9
8.	Potentialbestimmungen mit der Silber/Silberchloridelektrode	9
8.1.	Zeichnerische Auswertung	9
8.1.1	Potentialänderung in Abhängigkeit der Chloridionenaktivität	9
8.2.	Rechnerische Auswertung	10
8.2.1	Vergleich von Messwertung und berechneten Potentialdifferenzen	10
9.	Diskussion	11
9.1.	Potentialdifferenz bei der Konzentrationsbestimmung der Silbernitratlösung	11
9.2.	Chloridionenaktivitäten	11
10.	Anhang	13
10.1.	Diagramm 1	13
10.2.	Diagramm 2	13

2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Versuchsaufbau	4
-------------	----------------	---

3. Aufgabenstellung

- Potentiometrische Konzentrationsbestimmung des Reagenz Silbernitrat über Titration mit Salzsäure
- Vergleich von theoretischer mit durch die Titrationskurve ermittelter Potentialdifferenz
- Herstellung einer Silber/Silberchloridelektrode und Bestimmung deren Potentialabhängigkeit von der Chloridionenaktivität

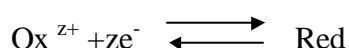


4. Einleitung

Bei der Potentiometrie handelt es sich um eine elektrochemische Methode. Gemessen wird die Potentialdifferenz zwischen zwei Halbzellen während einer Titration.

Grundlegende Voraussetzung für diese Messung ist, dass sie stromlos erfolgt. Bei Stromfluss würde sich das Potential abbauen. Also baut man hohe Widerstände ein, oder legt eine entsprechende Gegenspannung an.

Indikatorelektroden sind Elektroden deren Potential direkt oder indirekt von dem zu bestimmenden Ion abhängen, und die Eigenschaft besitzen, dass sie schnell und reversibel auf das entsprechende Ion ansprechen. An der Indikatorelektrode spielen sich ein Redoxvorgang ab:



Wenn sich also die Silberionenaktivität an der Silberelektrode ändert, so ändert sich auch deren Potential. Gemessen gegen das konstante Potential einer Bezugslektrode, ist die Potentialänderung direkt abhängig von der geänderten Silberionenaktivität. Somit kann man Silberionenaktivitäten potentiometrisch bestimmen.

Die Nernstsche Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Redoxpotential und aller am Redoxprozess beteiligten Substanzen

$$E = E_{0, \text{Ox}/\text{Red}} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Bezugslektroden sind Elektroden 2.Art, d.h. dass sich die potentialbildenden Aktivitäten in Verbindung mit der Halbzelle nicht ändern. Eine Elektrode 2.Art ist zum Beispiel die Silber/Silberchloridelektrode.

Der angeschlossene Schreiber liefert eine Titrationskurve: Das zugegebene Volumen ist gegen das Potential E aufgetragen. Der Wendepunkt der Kurve stimmt mit dem Äquivalenzpunkt der Titration überein.

5. Versuchsaufbau

5.1. Geräteinsatz

Geräte: Potentiograph E576 (Fa. Metrohm)

Dosimat 665 (Fa. Metrohm)

Kombinierte Silber- // Silberchlorid/Silber-Elektrode

pH-Meter E532 (Fa. Metrohm)

Recorder SE 120 (Fa. Metrawatt)

Silberelektrode

Silberchlorid/Silber-Elektrode (double junction)

6. Beschreibung der Versuchsdurchführung

6.1. Versuchsaufbau

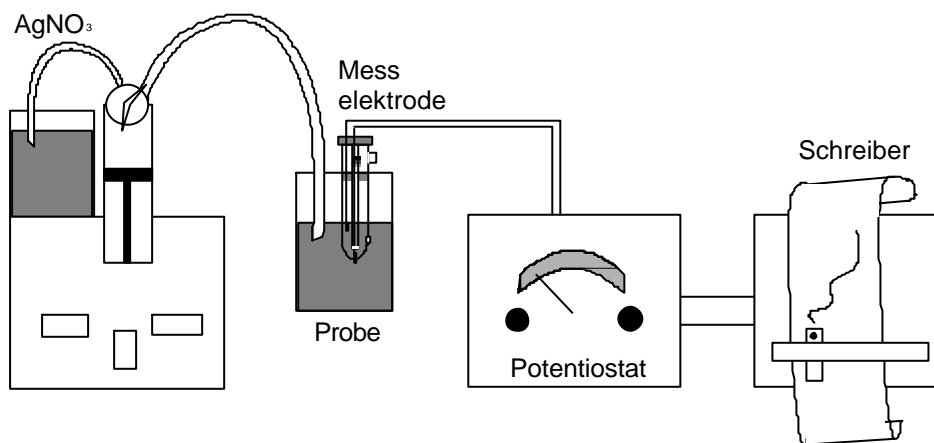


Abbildung 1 Versuchsaufbau



6.2. Bestimmung von Halogeniden über Titration

6.2.1 Konzentrationsbestimmung der Silbernitratlösung

10 mL 0,0100 mol·L⁻¹ HCl(aq) werden in einem 150 mL Becherglas vorzulegen und mit 100 mL Deionat aufgefüllt. (Das Gesamtvolumen beträgt somit 110 mL.) Der Spannungsmessbereich ist am Potentiographen auf 500 mV und die Registriergeschwindigkeit auf 10 min/100% Vol einzustellen. Danach wird der Dosimat blasenfrei gespült und Elektrode plus Dosierschlauch mit maximalem Abstand zueinander in die Lösung eingetaucht.

Der Potentiograph wird auf „measure“ eingestellt und der Schreiber auf den rechten Rand des Registrierpapiers justiert. Die Messung wird mit „record“ gestartet.

Die Registrierstrecke ist konstant 20 cm.

6.2.2 Herstellung der Silber/Silberchloridelektrode

Ein mit Stahlwolle blank geriebener Silberstab wird gemeinsam mit einer Platinelektrode in eine 1 M HCl(aq) eingetaucht. Die Silberelektrode wird anodisch geschaltet, die Platinelektrode fungiert damit als Kathode. Für ca. 1 min wird eine Spannung von ca. 5V angelegt. In dieser Zeit überzieht sich die Silberelektrode mit einer AgCl-Schicht. Im Anschluss wird die hergestellte Elektrode gründlich mit Deionat gewaschen. Es ist darauf zu achten, dass sämtliche Salzsäure-Reste entfernt werden.

6.2.3 Bestimmung von Chloridionenaktivitäten

Die frisch hergestellte Ag/AgCl-Elektrode wird in 100 mL 1M KNO₃(aq) getaucht. Die Lösung sättigt sich damit mit Ag⁺ und Cl⁻ entsprechend dem Löslichkeitsprodukt von AgCl ($K_{L,AgCl} = 2,5 \cdot 10^{-10}$ bei 20 °C). Als Bezugslektrode wird eine Doppellektrolyt (double junction) Ag/AgCl-Elektrode verwendet. Beide Elektroden werden am pH-Meter seitlich eingesteckt. Oben: Messelektrode, unten: Referenzelektrode. Der Recorder wird auf 20 mV Messbereich eingestellt und mit 30cm/h gestartet. Nachdem die Registrierung keine Potentialänderung mehr zeigt, wird 1 mL 0,10 M KCl(aq) zugegeben. Die Zugabe wird nach einiger Zeit ein zweite und drittes Mal wiederholt.



7. Auswertung

Titrimetrische Potentialbestimmungen

7.1. Zeichnerische Auswertung

7.1.1 Konzentrationsbestimmung der Silbernitratlösung

Diagramm 1:

Über den Wendepunkt der Titrationskurve wurde ein Verbrauch von $7,3 \pm 0,1$ mL AgNO_3 -Lösung ermittelt.

Die Temperatur der Lösung beträgt: $21,5^\circ\text{C}$

7.1.2 Ermittlung der Potentialdifferenz aus Diagramm 1

Das Potential der Silberelektrode gemessen gegen die Silber-Silberchloridelektrode beträgt am Titrationspunkt 1 : $E_{1,g}$: 52 ± 2 mV; V_1 : $6,3 \pm 0,1$ mL und
am Titrationspunkt 2 : $E_{2,g}$: 166 ± 2 mV; V_2 : $8,3 \pm 0,1$ mL

7.2. Rechnerische Auswertung

7.2.1 Konzentrationsbestimmung der Silbernitratlösung

Vorlage: 10 mL $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl

Die Konzentration der Silbernitratlösung errechnet sich zu: $c_{\text{AgNO}_3} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}}$

Die Konzentration der Silbernitratlösung beträgt: $0,0137 \pm 0,0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Die Temperatur T beträgt: $21,5^\circ\text{C}$



7.2.2 Ermittlung der theoretischen Potentialdifferenz

7.2.2.1 Potential am Titrationspunkt 1

Titrationstunkt 1: 1 ml vor dem Äquivalenzpunkt. Das theoretische Potential der Silberelektrode beträgt für die Silberionenkonzentration am Titrationspunkt 1 (des Diagramms 1) α -rechnet sich zu:

$$C_{Ag^+} = \frac{1}{2} \times \left(C_T - C_X + \sqrt{(C_T - C_X)^2 + 4K_{AgX}} \right) \quad \text{Gl. 1}$$

x : steht für Cl, Br⁻ oder J

C_T : Menge an zugegebener Silberionen in mol·L⁻¹ Probelösung

C_X : Ausgangskonzentration an Halogenidionen in mol·L⁻¹

C_T und C_A sind die theoretische Konzentrationen an Silber- bzw. Halogenidionen wenn eine Fällung ausbliebe.

x : Cl⁻; $K_{AgX} = 7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$; $T = 20^\circ\text{C}$

Berechnung C_T

$$C_T = \frac{V_{Tp1} \cdot c_{AgNO_3}}{V_{Tp1} + V_{Rx}} = \frac{6,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,0137 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{6,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} + 0,110 \text{ L}} = 7,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



Berechnung C_x

$$C_x = \frac{V_{HCl} \cdot c_{HCl}}{V_{Tp1} + V_{Rx}} = \frac{0,010L \cdot 0,0100 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{6,3 \cdot 10^{-3} L + 0,110L} = 8,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$C_{Ag^+} = 1,43 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{Mit } E / mV = 800 + \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{z \cdot F} \cdot \log(a_{Ag^+}) = 800 + 58,5 \cdot \log(a_{Ag^+})$$

$$E_1 = 458 \text{ mV}$$

7.2.3 Potential am Titrationspunkt 2

Titrationspunkt 2: 1 mL nach dem Äquivalenzpunkt. Das theoretische Potential der Silber-
elektrode beträgt für die Silberionenkonzentration am Titrationspunkt 2 (des Diagramms 1)
errechnet sich zu:

$$c_{Ag^+} = \sqrt{K_{AgX}} + \frac{v_A}{V} \times c_A \quad \text{Gl. 2}$$

v_A : Volumen ab dem Äquivalenzpunkt zugesetzter Silberlösung

V : Gesamtvolumen der Reaktionslösung

c_A : Ausgangskonzentration der Silberlösung

$$v_A = 1 \text{ mL} = 0,001 \text{ L}$$

$$V = 118,3 \text{ mL} = 0,1183 \text{ L}$$

$$C_{Ag^+} = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{Mit } E / mV = 800 + \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{z \cdot F} \cdot \log(a_{Ag^+})$$

$$E_2 = 572 \text{ mV}$$



7.2.4 Vergleich von theoretischen Wert und praktischen Ergebnis

Das theoretische Potential der Silberelektrode beträgt für die Silberionenkonzentration am Titrationspunkt 1 (des Diagramms 1): 458 mV und

am Titrationspunkt 2 (des Diagramms 1): 572 mV

Die theoretische Potentialdifferenz zwischen Titrationspunkt 1 und 2

beträgt somit: 114 mV

Die unter 7.1.2 ermittelte Potentialdifferenz beträgt: $166 \text{ mV} - 56 \text{ mV} = 114 \pm 4 \text{ mV}$

Der Unterschied zwischen theoretischen und praktischen Wert beträgt: 0 %

8. Potentialbestimmungen mit der Silber/Silberchloridelektrode

8.1. Zeichnerische Auswertung

8.1.1 Potentialänderung in Abhängigkeit der Chloridionenaktivität

Diagramm 2

$V \text{ KCl(aq)}$: Volumen an zugesetzter 0,10 M KCl zu 100mL 1M KNO_3 (aq)

C_{Cl^-} : Konzentration an Chlorid

T : Temperatur der Lösung = $21,5^\circ\text{C}$

U : ermittelte Messspannung

DU : Spannungsdifferenz zur vorhergehenden Stufe

$$K_{\text{L,AgCl}} = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Stufe	$V \text{ KCl(aq)} / \text{mL}$	$C_{\text{Cl}^-} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	U / mV
1	0	$1,58 \cdot 10^{-5}$	342
2	1	$1,00 \cdot 10^{-3}$	300
3	2	$1,98 \cdot 10^{-3}$	288
4	3	$2,93 \cdot 10^{-3}$	281



8.2. Rechnerische Auswertung

8.2.1 Vergleich von Messwertung und berechneten Potentialdifferenzen

$C_{Cr} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	U_{Mess} / mV 21,5°C	U_{Theor} / mV 21,5°C	D	DU_{Mess} / mV	DU_{Theor} / mV
$1,58 \cdot 10^{-5}$	342	519	}	42	105
$1,00 \cdot 10^{-3}$	300	414			
$1,98 \cdot 10^{-3}$	288	396	}	12	18
			}		
$2,93 \cdot 10^{-3}$	281	389	}		



9. Diskussion

9.1. Potentialdifferenz bei der Konzentrationsbestimmung der Silbernitratlösung

Die theoretische Potentialdifferenz zwischen Titrationspunkt 1 und 2 beträgt 114 mV. Praktisch wurde eine Differenz von 114 mV gefunden, was einer Abweichung von 0 % entspricht. Bei der Versuchsdurchführung, sowie bei der Auswertung, treten folgende Fehlerquellen auf, welche alle das Ergebnis beeinflussen können:

Fehlerquelle	Schwankung	Ursache
Potentiograph	$\pm 1 \text{ mV}$	Gerätegenauigkeit
Elektroden:	$\pm 1 \text{ mV}$	Gerätegenauigkeit
<u>Volumenfehler:</u>		
10 mL Vollpipette	$\pm 0,1 \text{ mL}$	Gerätegenauigkeit
Dosimat	$\pm 0,01 \text{ mL}$	Gerätegenauigkeit
<u>Auswertefehler:</u>		
Bestimmung des Äquivalenzpunktes:	$\pm 0,1 \text{ mL}$	Ablesegenauigkeit
Bestimmung des Potentiale vor bzw. nach dem ÄP:	$\pm 2 \text{ mV}$	Ablesegenauigkeit

9.2. Chloridionenaktivitäten

Der erste Potentialsprung wird durch die Zugabe von 1 mL 0,1M KCl hervorgerufen. Die Theoretische Potentialdifferenz zwischen den Chloridkonzentrationen von $1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ beträgt 105 mV, die praktisch ermittelte Potentialdifferenz beträgt jedoch nur 42 mV. Dies entspricht einer Abweichung von 60%.

Gibt man einen weiteren mL 0,1M KCl (Gesamtvolumen 102 mL) so misst man eine Potentialdifferenz von 12 mV, während die theoretische Potentialdifferenz 18 mV entspricht. Hier beträgt die Abweichung nur noch 34%.

Bei einer Zugabe von insgesamt 3mL 0,1M KCl betragen gemessene und berechnete Potentialdifferenz 7 mV, was einer Abweichung von 0% entspricht.



Folgende Fehlerquellen bei Durchführung und Auswertung sind zu nennen, welche einen Einfluss auf das Ergebnis haben können:

Fehlerquelle	Schwankung	Ursache
pH-Meter	$\pm 1 \text{ mV}$	Gerätegenauigkeit
Elektroden:	$\pm 1 \text{ mV}$	Gerätegenauigkeit
<u>Volumenfehler:</u>		
100 mL Vollpipette	$\pm 0,5 \text{ mL}$	Gerätegenauigkeit
1 mL Eppendorfpipette	$\pm 0,001 \text{ mL}$	Gerätegenauigkeit
<u>Auswertefehler:</u>		
Bestimmung des Potentials:	$\pm 5 \text{ mV}$	Ablesegenauigkeit

Die erste Abweichung von 60% lässt sich durch die genannten Fehlerquellen nicht erklären. Es muss davon ausgegangen werden, dass die Ausgangskonzentration an Chloridionen höher war als berechnet. Somit fiel die Potentialdifferenz geringer aus als berechnet.

Nach dem Herstellen der Silberchlorid-Elektrode wird diese gründlich mit Deionat gewaschen. Vermutlich wurde dies nicht sorgfältig genug gemacht, sodass Reste von HCl an der frisch hergestellten Elektrode hängen blieben.

Wenn man bedenkt, dass sich die Konzentration bei Zugabe von 1 mL 0,1M KCl um zwei Zehnerpotenzen erhöht, so spielt die Ausgangskonzentration eine untergeordnete Rolle. D.h. bei weiterer KCl-Zugabe gleichen sich theoretischer und praktischer Wert an.



10. Anhang

10.1. Diagramm 1

Titration von HCl-Lösung mit AgNO_3 -Lösung .

Vorlage: 10 mL $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl(aq)

10.2. Diagramm 2

Potentialänderung in Abhängigkeit der Chloridionenkonzentration