

Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers.Nr.9 A / B Apr. 2019
Elektrochemie: Elektromotorische Kraft und potentiometrische Titration		

*Dieses PDF darf gerne versuchsbegleitend genutzt werden.
Entscheidend sind aber die Arbeitsanweisungen
in dem zugehörigen Moodlekurs.*

Allgemeine Grundlagen

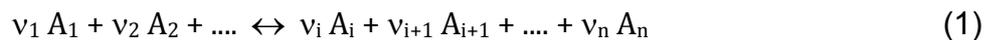
NERNST'sche Gleichung, Standard-Elektrodenpotentiale, potentiometrische Titration, Messung von Spannungen, die verschiedenen Arten elektrochemischer Ketten.

Grundlagen zum Versuch

Läuft eine chemische Reaktion ab bei der elektrische Energie $w_{el} = -n \cdot z \cdot F \cdot \Delta E$ erzeugt wird, so ist:

$$\Delta G_R = w_{el} \quad \Delta G_R = \Delta G^\circ + nRT \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

wenn die Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur abläuft. Dann ergibt sich für die Elektromotorische Kraft (EMK) einer elektrochemischen Zelle, in der die allgemein formulierte Reaktion abläuft:



$$EMK = \Delta E = -\frac{\Delta G_R}{n z F} = \frac{\Delta_m G^\circ}{z F} - \frac{R T}{z F} \ln \prod_i (a_i)^{v_i} \quad (2a)$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R T}{z F} \ln \prod_i (a_i)^{v_i} \quad (2b)$$

Aktivitäten der Stoffe A_i bezogen auf:

die Konzentration c_i : $a_i = \gamma_i(c) \cdot c_i / c_0$

Eine elektrochemische Reaktion setzt sich zusammen aus zwei Teilreaktionen, die jeweils an einer Elektrode ablaufen.

Man kann nur das Potential der elektrochemischen Gesamtreaktion messen. Trotzdem ist es häufig zweckmäßig die Teilreaktion an jeder Elektrode separat zu formulieren und für diese Teilreaktion nach der Nernst-Gleichung ein elektrisches Potential je Elektrode auszurechnen.

Elektrodenpotentiale

Entsprechend den Empfehlungen der IUPAC werden die Standard-Elektroden Potentiale ε^0 für die Reduktion tabelliert:



Für das Potential der einzelnen Elektrode (Halbzelle) gilt:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{R T}{z F} \ln \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \varepsilon_1^0 - \frac{R T}{z F} \ln \frac{[\text{red. Form}]^{\nu}}{[\text{oxid. Form}]^{-\nu}} \quad (3)$$

Beispiel: siehe Zeichnung Seite 3

Elektrode I (Ag^+/Ag) ; Elektrode II ($\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$)

$[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol/l}$; $[\text{MnO}_4^-] = 0,5 \text{ mol/l}$; $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ mol/l}$; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,05 \text{ mol/l}$

$\gamma(\text{AgNO}_3(0,1 \text{ m})) = 0,72$ $\gamma(\text{MnO}_4^-(0,5 \text{ m}); \text{H}^+(0,1 \text{ m}); \text{Mn}^{2+}(0,05 \text{ m})) = 0,61 = \gamma_2$

$\text{Ag} / \text{AgNO}_3(0,1 \text{ m}) // \text{MnO}_4^-(0,5 \text{ m}); \text{H}^+(0,1 \text{ m}); \text{Mn}^{2+}(0,05 \text{ m}) / \text{Pt}$

Elektrode I:



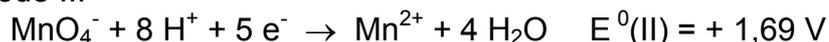
$$\varepsilon^0(\text{I}) = + 0,80 \text{ V}$$

$$\Delta\varepsilon_1 = 0,80 \text{ V} - \frac{R T}{1 F} \ln \left(\frac{1}{[\text{Ag}^+] \cdot \gamma_{\text{AgNO}_3}} \right)$$

$$\varepsilon(\text{I}) = 0,80 \text{ V} - 0,06647 \text{ V} = \mathbf{0,7335 \text{ V}}$$

Anode

Elektrode II:



$$\Delta\varepsilon_2 = 1,69 \text{ V} - \frac{R T}{5 F} \ln \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot \gamma_2}{[\text{MnO}_4^-] \cdot \gamma_2 \cdot ([\text{H}^+] \cdot \gamma_2)^8} \right)$$

$$\Delta\varepsilon_2 = 1,69 \text{ V} - \frac{R T}{5 F} \ln \left(\frac{0,05 \cdot 0,61}{0,5 \cdot 0,61 \cdot (0,1 \cdot 0,61)^8} \right)$$

$$\varepsilon(\text{II}) = 1,69 \text{ V} - 0,10141 \text{ V} = \mathbf{1,58859 \text{ V}}$$

Kathode

EMK der Zelle

Die EMK der Zelle kann

1. aus den Elektrodenpotentialen der Teilreaktionen und
2. direkt aus der Gesamtreaktion berechnet werden:

Aus den Elektrodenpotentialen:

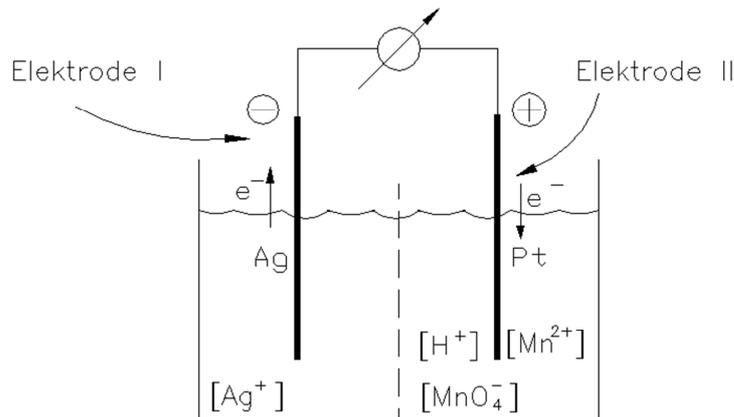
Wenn zwei Elektroden zu einer Zelle kombiniert werden, so wird die EMK als Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektrodenpotentialen gemessen. Es sind zwei Differenzen möglich:

$$\Delta E_1 = \varepsilon(I) - \varepsilon(II) \quad \text{oder} \quad \Delta E_2 = \varepsilon(II) - \varepsilon(I) \quad (\text{üblicherweise wird } \Delta E_2 \text{ verwendet})$$

Für die Beispielelektroden (s.o.) gilt dann

$$\Delta E_1 = 0,7335 \text{ V} - 1,58859 \text{ V} = -0,8551 \text{ V}$$

$$\Delta E_2 = 1,58859 \text{ V} - 0,7335 \text{ V} = +0,8551 \text{ V}$$



Vorzeichenkonvention: Das Vorzeichen der EMK bezieht sich immer auf die Potentialdifferenz rechte Halbzelle – linke Halbzelle (entsprechend der Schreibweise des Zellsymbols)

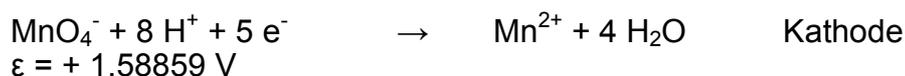
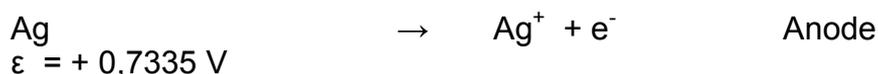
$Ag / AgNO_3(0,1 \text{ m}) // MnO_4^-(0,5 \text{ m}); H^+(0,1 \text{ m}); Mn^{2+}(0,05 \text{ m}) / Pt$

und damit in diesem Fall $\varepsilon = +0,8551 \text{ V}$

(mit $Pt/MnO_4^-(0,5 \text{ m}); H^+(0,1 \text{ m}); Mn^{2+}(0,05 \text{ m})//AgNO_3(0,1 \text{ m})/Ag$ wäre $\varepsilon = -0,8551 \text{ V}$)

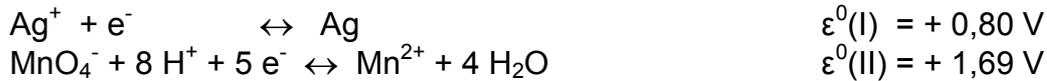
Die Reaktion läuft in der Richtung freiwillig ab, bei der die Zellspannung positiv ist. Der positive Spannungsabfall erfolgt entsprechend der "Definition der Richtung von Potentialunterschieden" vom positiven zum negativen Pol. Hier ist die Elektrode II positiv und damit der positive Pol der Zelle. Die Richtung des Spannungsabfalls entspricht ε_2 in der Abbildung. Der Elektronenfluss erfolgt aber in entgegengesetzter Richtung.

Die Halbzelle an der die Oxidation stattfindet ist die Anode. Diese Halbzelle hat das relativ niedrigere Potential:



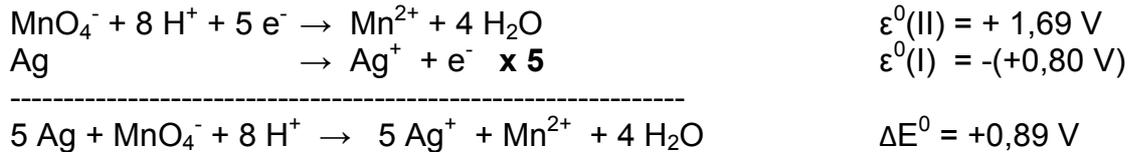
Aus der Gesamtreaktion:

Die elektrochemische Gesamtreaktion erhält man, indem man die beiden Teilreaktionen z.B.



so addiert, dass die Elektronenbilanz ausgeglichen ist.

Die beiden Teilgleichungen werden nun zur Gesamtreaktion addiert (die Potentiale subtrahiert):



Das Potential für die Gesamtreaktion berechnet sich nach Gleichung 3b:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R T}{z F} \ln \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad (3b)$$

$$\Delta E_{ges} = 0,89 \text{ V} - \frac{R T}{5 F} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot \gamma_2 \cdot ([\text{Ag}^+] \cdot \gamma_{\text{AgNO}_3})^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot \gamma_2 \cdot ([\text{H}^+] \cdot \gamma_2)^8}$$

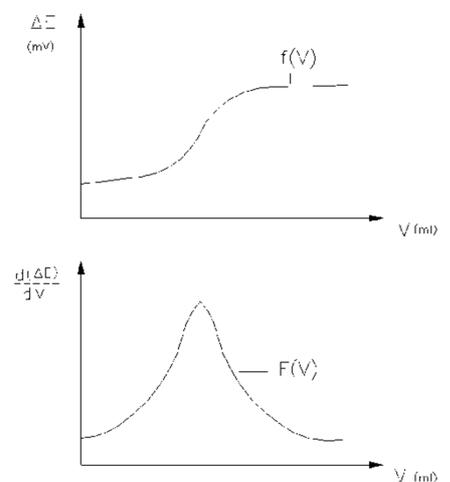
Mit den gegebenen Konzentrationen und $z = 5$ wird $\varepsilon = +0,8551 \text{ V}$ berechnet.

Potentiometrie

Ist ein Elektrodenpotential bekannt (= Bezugs elektrode, ε_B) so kann die Messung der EMK = ΔE dazu dienen, das Potential der anderen Elektrode (= Messelektrode, ΔE_M) zu bestimmen. Auf diese Weise kann man entweder das Standardpotential der Reaktion an der Messelektrode oder die Konzentration der Reaktionspartner (potentiometrische Titration) ermitteln.

Die Potentiometrie ist ein elektrochemisches Indikationsverfahren, mit dem der gesamte Verlauf einer Titrationsreaktion messend verfolgt werden kann. Als Messgröße dient das Potential einer galvanischen Kette, die aus einer geeigneten, in die Analysenlösung eintauchenden, Messelektrode und einer Bezugs elektrode besteht. Der Wert der EMK ergibt sich gemäß Gl.(2).

Die Abb. zeigt die Abhängigkeit der EMK von der Konzentration als $\Delta E = f(V)$ und als differenziertes Signal $d(\Delta E)/dV = F(V)$



Als Bezugselektrode wird i.d.R. eine Kalomelektrode oder eine Ag/AgCl-Elektrode mit gesättigter KCl-Lösung verwendet. Die im Praktikum verwendete Kalomelektrode (Teil B – Pot.Titr.) hat bei 20°C ein konstantes Einzelpotential von **0,245 V**.

Für die jeweilige Analyse müssen unterschiedliche Messelektroden verwendet werden. Die Wahl der Messelektrode richtet sich nach dem jeweils zu bestimmenden Redoxpaar, z.B. Ag/Ag⁺. Bei Redox titrationen (wie z.B. bei einer Reaktion Fe²⁺/Fe³⁺) wird als Messelektrode meist Platin verwendet. Sie nimmt das Potential an, das gemäß der Nernst'schen Gleichung für das Konzentrationsverhältnis des zu titrierenden Redoxpaares gilt. Eine häufige Anwendung ist die Messung der H₃O⁺-Ionen- Konzentration in einer Lösung (pH-Wert).

Da der Ladungstransport durch Ionen in einer Elektrolytlösung von der Art der Ionen abhängt (z.B. von der Größe der Ionen), werden die beiden Halbzellen einer elektrochemischen Zelle über eine Salzbrücke miteinander verknüpft, in der die positiven und negativen Ionen die gleiche Beweglichkeit haben. Wenn die positiven und negativen Ionen an der Grenzschicht zwischen beiden Halbzellen verschieden schnell wandern (d.h. verschiedene Beweglichkeiten haben), kommt es zu einer Potentialdifferenz an der Grenzschicht, die die EMK entsprechend verändert. (Diffusionspotential)

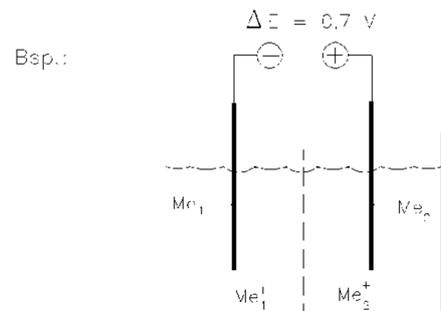
Messtechnik:

Für die richtige Auswertung von gemessenen EMK Werten ε ist das Vorzeichen des Messwertes von ε der Elektrodenanordnung zuzuordnen:

$$\varepsilon = 0,7 \text{ V} = \varepsilon (\text{Me}_2/\text{Me}_2^{2+}) - \varepsilon (\text{Me}_1/\text{Me}_1^{2+})$$

Die Messung der EMK muss möglichst stromlos erfolgen, damit der innere Widerstand einer Zelle und die Polarisation, die durch den Stromfluss an den Elektroden auftritt, nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Heute werden in der Regel Digitalvoltmeter mit einem hohen Eingangswiderstand eingesetzt.



Aufgabenstellung:

Messung der EMK von verschiedenen Elektrochemischen Zellen:

Die Potentialdifferenzen der in der Tabelle 1A (Versuch A) bzw. 1B (Versuch B) aufgeführten Ketten sind zu messen und mit den berechneten Werten zu vergleichen. Bestimmen Sie die Potentialdifferenz der Ketten ($\varepsilon_{\text{rechts}} - \varepsilon_{\text{links}}$). Geben Sie an welches die Kathode welches die Anode ist. Wie lauten die Reaktionsgleichungen.

Zur Berechnung der (mittleren) Ionenaktivität nach

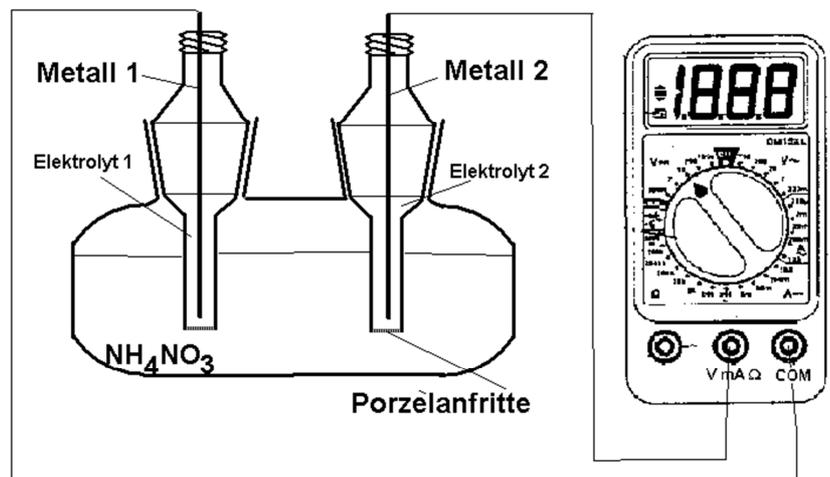
$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot c/c_0 \quad c_0 = 1 \text{ mol/l}$$

sind die Werte der Aktivitätskoeffizienten der Tabelle 2 zu entnehmen. Bei Lösungen mit mehreren Salzen verwende man den Aktivitätskoeffizienten des Überschusselektrolyten (z.B. Kette Nr.1 links: γ von 0,1m KNO_3 einsetzen aber c von Cl^-).

Versuchsdurchführung

Die Versuchsanordnung kann der nebenstehenden Skizze entnommen werden:

Die Elektroden bestehen aus der Elektrolytlösung und dem Metall, das in die Lösung eintaucht. Die Elektrodengefäße sind unten durch Fritten (=poröses Material) abgeschlossen, die unten in die Salzlösung der Brücke eintauchen.



Zuerst werden alle benötigten Lösungen vorbereitet. Die Brücke wird mit 15%iger NH_4NO_3 -Lösung gefüllt und die Versuchsanordnung wie beschrieben zusammengesetzt. Der Wasserstoff für die H_2 -Elektrode (Kette 4) wird einer Druckflasche über ein Druckminderventil entnommen. Es wird ein kleiner Gasstrom einreguliert.

Die Elektroden Zn, Fe und Ag sind mit Schmirgelpapier oberflächlich von Oxide/Hydroxiden zu reinigen. Die Ag/AgCl-Elektroden werden gründlich mit viel Wasser abgespült und dürfen **nicht** geschmirgelt werden. Die Pt bzw. Pt/ H_2 -Elektrode braucht nicht und kann nicht abgeschmirgelt werden.

Zur Messung der Potentialdifferenz schließt man die betreffenden Elektroden an das Multimeter an (die linke Halbzelle an dem COM- Anschluss des Multimeters die rechte Halbzelle an den Anschluss $\text{V}\Omega\text{mA}$, Messbereich 2000 mV ggf. 200 mV falls möglich) und wartet, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. (Rechts und links bezogen auf das Zellsymbol im Praktikumsskript) Die Elektrolytbehälter der Halbzellen sind beim Wechsel des Elektrolyten gründlich zu reinigen. Nach Ende des Praktikums sind die Gefäße insbesondere die Porzellanfritten am Boden der Elektrolytgefäße gründlich mit dest. Wasser zu spülen.

Die zu messenden Ketten werden in folgender Weise gekennzeichnet:

Elektrode 1 / Lösung 1 // Lösung 2 / Elektrode 2
 (Der Doppelstrich // bezeichnet die Salzbrücke: hier 15% ige NH_4NO_3 -Lösung)

“Ag,AgCl / ...“ bzw. “... /AgCl,Ag“ = eine mit einer Silberchloridschicht überzogene Silberelektrode
 Bitte nicht mit den Silberelektroden (“Ag /”) verwechseln!

Tabelle A:

1.	Ag, AgCl	/ 0,01 M KCl; 0,09 M KNO_3	// 0,1 M AgNO_3	/ Ag
2.	Ag, AgCl	/ 0,1 M HCl	// 0,01 M HCl	/ AgCl, Ag
3.	Ag, AgCl	/ 0,1 M KCl	// 0,1 M AgNO_3	/ Ag
4.	Pt, H_2 (P = Atmosphärendruck)	/ 1 M HCl	// 0,1 M KCl	/ AgCl, Ag
5.	Zn	/ 0,1 M ZnSO_4	// 0,1 M KCl	/ AgCl, Ag
6.	Ag, AgCl	/ 0,1 M KCl	// 0,1 M FeSO_4 ; 0,2 M $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$; 0,2 M H_2SO_4	/ Pt

Tabelle B:

1.	Ag	/ 0,01 M AgNO_3 ; 0,09 M KNO_3	// 0,1 M AgNO_3	/ Ag
2.	Ag	/ 0,001 M AgNO_3 ; 0,099 M KNO_3	// 0,01 M AgNO_3 ; 0,09 M KNO_3	/ Ag
3.	Ag, AgCl	/ 0,1 M KCl	// 0,1 M AgNO_3	/ Ag
4.	Pt, H_2 (P = Atmosphärendruck)	/ 1 M HCl	// 0,1 M KCl	/ AgCl, Ag
5.	Zn	/ 0,1 M ZnSO_4	// 0,1 M KCl	/ AgCl, Ag
6.	Fe	/ 0,1 M FeSO_4	// 0,1 M KCl	/ AgCl, Ag

Auswertung: Berechnen Sie die Potentiale der jeweiligen Halbzellen (Nerst'sche Gleichung). Bestimmen Sie die Potentialdifferenz der Ketten ($\varepsilon_{\text{rechts}} - \varepsilon_{\text{links}}$) oder Berechnen Sie die EMK der gesamten Kette. Geben Sie alle EMK-Berechnungen für jede Zelle ausführlich an! Welches ist die Kathode welches die Anode?

Bitte geben Sie möglichst in dieser Reihenfolge folgende Daten an: Nr. der Zelle im Praktikumsskript, Zellsymbol, Reaktionsgleichung linke Halbzelle / Anode oder Kathode?, Rechnung potential linke Halbzelle, Reaktionsgleichung rechte Halbzelle / Anode oder Kathode?, Rechnung potential rechte Halbzelle, Gesamtzellspannung, Gesamtreaktionsgleichung und Vergleichen Sie mit Ihrem jeweiligen Messwert.

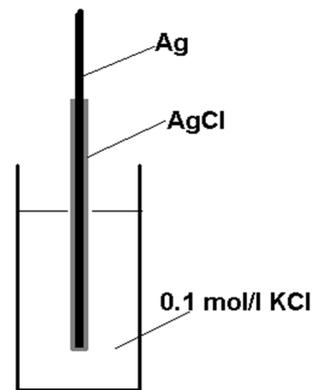
Tabelle 2:

Mittlere Aktivitätskoeffizienten γ

Lösung

0,1 M AgNO ₃	0,72
0,01 M AgNO ₃	0,896
0,1 M KNO ₃	0,74
1 M HCl	0,809
0,1 M HCl	0,796
0,01 M HCl	0,90
0,1 M KCl	0,77
0,1 M CuSO ₄	0,15
0,1 M ZnSO ₄	0,14
0,1 M FeSO ₄	0,2

Aufbau Ag,AgCl-Halbzelle



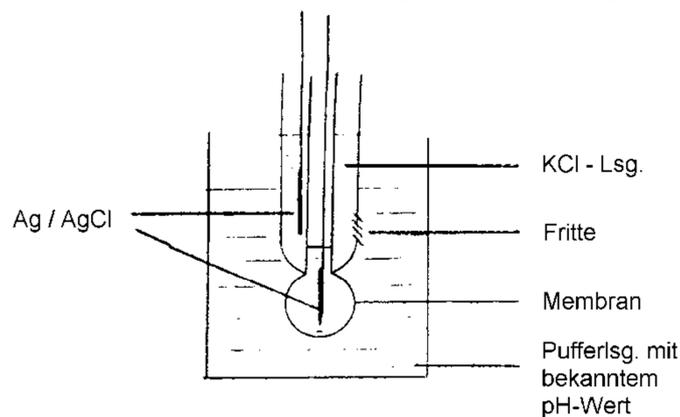
... // 0.1 mol/l KCl / AgCl, Ag

2. Potentiometrische Titration

Versuch A:

Es ist die Titrationskurve für die Neutralisation von 25 ml Phosphorsäure (ca. 0,0333 mol/l) mit Natronlauge (0,1 mol/l) aufzunehmen und der Gehalt der Phosphorsäure zu bestimmen. Aus der Titrationskurve ist der Äquivalenzpunkt zu entnehmen.

Durchführung des Versuches: Zur Messung des pH-Wertes wird eine Einstabmesskette benutzt; der Aufbau einer solchen Messkette zeigt die Abbildung.



Die Messkette ist einerseits über eine Fritte, andererseits über eine H⁺-Ionen durchlässige Glasmembran mit der Messlösung verbunden. Die Spannung ε wird mit einem besonders hochohmigen Voltmeter gemessen. Das Instrument zeigt direkt in pH-Einheiten an.

Zunächst wird das pH-Meter mit 2 Puffern (pH 7 und 4) kalibriert. Zur Aufnahme der Titrationskurve werden in einem Becherglas mit Magnetrührer 25 ml Phosphorsäure vorgelegt. Füllen Sie die Lösungen soweit mit dest. Wasser auf, dass die Elektroden ausreichend tief in die Lösung eintauchen. Über eine Bürette wird Natronlauge in kleinen Mengen zugegeben. Bei merklichen Änderungen des pH-Wertes wird die NaOH in kleinen Schritten (0,1 ml) zugegeben, während bei geringer pH-Änderung die Zugabe-Menge bis max. 0,3 ml vergrößert werden kann. Gesamtvolumen NaOH und pH-Wert werden protokolliert. Die folgende Tabelle gibt Anhaltspunkte in welchen Volumenschritten die NaOH zugegeben werden sollte:

pH-Wert	Volumen-Zugabe in ml
$\leq \text{pH } 3,0$	ca. 0,4
$3,0 < \text{pH} \leq 6,1$	ca. 0,2
$6,1 < \text{pH} \leq 7,3$	ca. 0,4
$7,3 < \text{pH} \leq 10,1$	ca. 0,2
$10,1 < \text{pH} \leq 10,7$	ca. 0,4
$10,7 < \text{pH} < 11,0$	ca. 1,0

Die genaue Konzentration der verwendeten NaOH ist mit den halbautomatischen Büretten zu bestimmen.

Auswertung:

- Erstellen Sie die Titrationskurve
- Bestimmen sie die Äquivalenzpunkte aus der ersten Ableitung der Titrationskurve (Die Wendepunkte der Titrationskurve sind die Äquivalenzpunkte der ersten und zweiten Dissoziationsstufe.)
- Errechnen Sie die genaue Konzentration der Phosphorsäure mittels der beiden Verbräuche an NaOH an Äquivalenzpunkten.
- Geben Sie die Reaktionsgleichungen an!

Gang der Berechnung: Die Titrationskurven erhält man durch Auftragen der gemessenen pH-Werte gegen die verbrauchten ml Maßlösung entsprechend Abbildung Seite 5. Der Wendepunkt im Titrationsdiagramm gibt den Äquivalenzpunkt an. Zur genauen Ermittlung des Äquivalenzpunktes wird die erste Ableitung der Titrationskurve gebildet. Dazu bildet man den Quotienten $\Delta\text{pH}/\Delta V$. $\Delta\text{pH}/\Delta V$ wird dann gegen das insgesamt verbrauchte Volumen Maßlösung (Mittelwert der beiden Volumen aus denen ΔV berechnet wurde) aufgetragen (Abbildung Seite 5). Der pH-Wert am Äquivalenzpunkt ist gleich dem Mittelwert der beiden pH-Werte aus denen das größte Wert ($\Delta\text{pH}/\Delta V$) ermittelt wurde. Bitte die Excel-datei dieser Auswertung in Moodle hochladen.

Versuch B:

Bestimmen Sie experimentell

- das Potential einer galvanischen Kette, die aus einer Kalomel-Elektrode und einer Silberelektrode besteht, die in eine Lösung von Jodid- und Chloridionen eintaucht, in Abhängigkeit von der Menge der zugesetzten 0,1 N Silbernitratlösung,

Ermitteln Sie

- die Potentialtitrationskurven für die Titrations sowie die Äquivalenzpunkte aus der ersten Ableitung der Potentialtitrationskurve
- das scheinbare Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid aus der Potentialtitrationskurve für die, Chlorid- und Jodidionen enthaltende Lösung.

Durchführung des Versuches:

Titration einer Lösung, die sowohl Jodid- als auch Chloridionen enthält: Das Titriergefäß und die Elektroden werden mit destilliertem Wasser gespült. In das Titriergefäß werden 5 ml 0,1 mol/l KCl-Lösung und 5 ml 0,1 mol/l KJ-Lösung pipettiert. Zur Vermeidung von kolloiden Silberhalogenidlösungen gibt man 2 g Ba(NO₃)₂ hinzu und verdünnt mit destilliertem Wasser, so dass die Elektroden ausreichend tief in die Flüssigkeit eintauchen. Als Indikatorelektrode wird eine Silberelektrode verwendet. Am Anfang der Titration ist das Einzelpotential negativer als das der Bezugslektrode; im Verlauf der Titration wird es dagegen positiver als das der Bezugslektrode.

Die Zugabe der AgNO₃-Lösung erfolgt hier mit einer Bürette in Schritten von 0,3 ml bis 0,1 ml (s.u.). In der Nähe der zu erwartenden Äquivalenzpunkte bzw. rechtzeitig vorher wird das AgNO₃ in 0,1 ml Schritten zugegeben, während bei geringer Potentialänderung die Zugabemenge bis max. 0,3 ml vergrößert werden kann. Gesamtvolumen und Potential (Spannung) werden protokolliert. Die Titration ist nach dem Verbrauch von ca. 20 ml 0,1 mol/l Silbernitratlösung beendet. Die folgende Tabelle gibt Anhaltspunkte in welchen Volumenschritten die Silbernitratlösung zugegeben werden sollte:

Potentialdifferenz in mV	Volumen-Zugabe in ml
≤ -210 mV	ca. 0,3
-210 < U ≤ +90	ca. 0,1
90 < U ≤ 120	ca. 0,3
120 < U ≤ 395	ca. 0,1
395 < U ≤ 410	ca. 0,5
410 < U < 450	ca. 1

Versuchsauswertung:

- Die Potentialtitrationskurven erhält man durch Auftragen der gemessenen Potentiale gegen die verbrauchten ml Maßlösung entsprechend Abbildung Seite 5. Der Wendepunkt im Titrationsdiagramm gibt den Äquivalenzpunkt an. Zur genauen Ermittlung des Äquivalenzpunktes wird die erste Ableitung der Potentialtitrationskurve gebildet. Dazu bildet man den Quotienten $\Delta(\Delta E)/\Delta V$. $\Delta(\Delta E)/\Delta V$ wird dann gegen das insgesamt verbrauchte Volumen Maßlösung (Mittelwert der beiden Volumen aus denen ΔV berechnet wurde) aufgetragen (Abbildung Seite 5). Die Spannung bzw. das Volumen am Äquivalenzpunkt ist gleich dem Mittelwert der beiden Spannungen/Volumen aus denen das größte Wert ($\Delta pH/\Delta V$) ermittelt wurde. Bitte die Exceldatei dieser Auswertung in Moodle hochladen.
- Das scheinbare Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids lässt sich aus den Potentialtitrationskurven ermitteln. Die Potentialkurve der Simultanbestimmung von J⁻- und Cl⁻-Ionen weist zwei charakteristische Potentialsprünge auf, wobei der Erste das Ende der Silberjodidfällung $K_L(\text{AgJ}) \approx 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ und der zweite das Ende der Silberchloridfällung $K_L(\text{AgCl}) \approx 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ anzeigt. Der zweite Potentialsprung erfolgt erst dann, wenn alle Chloridionen in der Lösung gefällt sind. Dieser Punkt ist dann erreicht, wenn die Silberionenkonzentration den Wert $a_{\text{Ag}^+} = a_{\text{Cl}^-} = \sqrt{K_L(\text{AgCl})}$ überschreitet

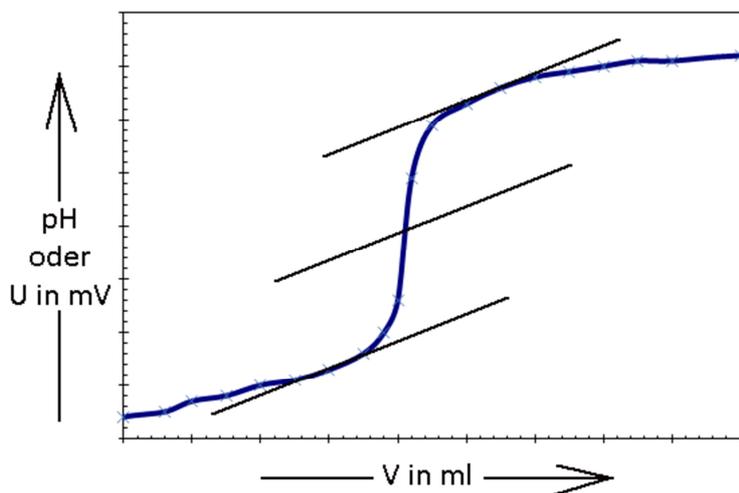
Aus dem zweiten Wendepunkt der Potentialkurve lässt sich diese Konzentration unter Berücksichtigung der Beziehungen für die EMK der verwendeten Kette und des Einzelpotentials der Silberelektrode berechnen.

$$\Delta E_{2.\text{Äquivpkt}} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - E_{\text{Kalomel}}$$
$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}^+}}$$

weitere Möglichkeiten der Endpunktbestimmung

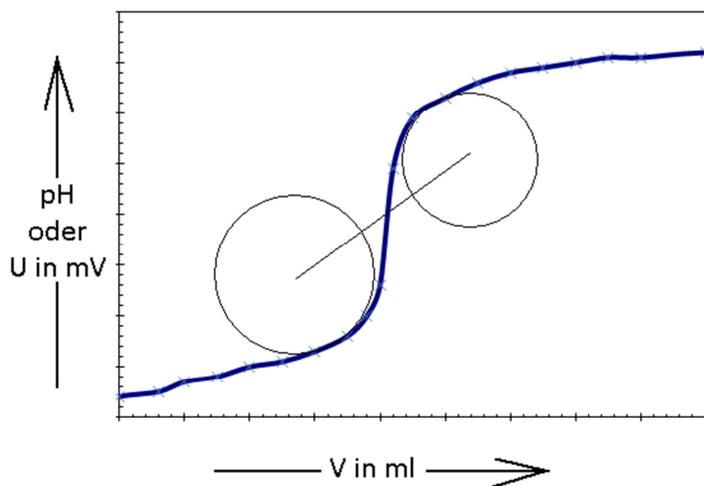
Neben der oben beschriebenen Methode über zur genauen Ermittlung des Äquivalenzpunktes über die erste Ableitung der Potentialtitrationskurve ($\Delta(\Delta E)/\Delta V$) aufgetragen gegen das insgesamt verbrauchte Volumen Maßlösung). Gibt es noch folgende grafischen Möglichkeiten:

Tangenten-Methode



Bei diesem grafischen Verfahren legt man an die obere und untere Krümmung der Titrationskurve parallele Tangenten an. Spezielle Lineale können hier die Auswertung erleichtern. Zwischen diesen Tangenten wird mittig eine weitere Parallele gelegt. Der Schnittpunkt der mittleren Parallele mit der Titrationskurve ist Wendepunkt. Das Verfahren ist für symmetrische Kurven geeignet, bei denen der Wendepunkt der Kurve mit dem Äquivalenzpunkt identisch ist.

Kreis-Methode



Zwei ausreichend große Kreise werden jeweils in die Krümmungen der Kurve eingeschrieben (im Bereich der größten Krümmung). Der Schnittpunkt der Verbindungslinie der beiden Kreismittelpunkte mit der Titrationskurve bestimmt den Endpunkt der Titration. Dieses Verfahren liefert gute Resultate auch für asymmetrische Kurven. Der Radius der Kreise ist so zu wählen, dass der Kreis sich in etwas der Krümmung der Kurve anpasst. Bei symmetrischen Kurven sind die Kreise gleich groß bei asymmetrischen Kurven unterschiedlich groß.

Bei Verwendung von Tangenten- oder Kreismethode stellen Sie bitte jeden Wendepunkt auf einen eigenen A4 Blatt dar, um zeichnerische Ungenauigkeiten zu minimieren.

Zubehör Potentiometrische Titration A

1 Magnetrührer mit Rührfisch	H ₃ PO ₄ 0,0333 mol/l
1 pH-Meter	NaOH 0,1 mol/l
1 pH-Eistabelektrode	
1 Spritzflasche	1 Becherglas 400 ml
1 Messzylinder 10 ml	2 Erlenmeyerkolben 300 ml Weithals

Zubehör Potentiometrische Titration B

1 Magnetrührer mit Rührfisch	AgNO ₃ 0,1 mol/l
1 pH-Meter	KJ 0,1 mol/l
1 Kalomelelektrode	KCl 0,1 mol/l
1 Silberelektrode	Ba(NO ₃) ₂ fest
1 Spritzflasche	
1 Bürette	1 Becherglas 400 ml

Zubehör zu EMK A

Elektroden Ag 1x; Ag/AgCl 2x; Pt 1x; Zn 1x, Schmirgelpapier

0,1 M AgNO ₃	0,1 M ZnSO ₄
0,1 M HCl	0,01 M KCl/0,09 M KNO ₃ (Mischlösung)
0,01 M HCl	0,1 M FeSO ₄ /0,2 M Fe(NH ₄)(SO ₄) ₂ /0,2 M H ₂ SO ₄ (Mischlösung)
1 M HCl	Wasserstoff
0,1 M KCl	15% ige NH ₄ NO ₃ -Lösung

Zubehör zu EMK B

Elektroden Ag 2x, Ag/AgCl 1x; Fe 1x; Zn 1x; Pt 1x, Schmirgelpapier

0,1 M AgNO ₃	0,1 M ZnSO ₄
0,01 M AgNO ₃ /0,09 M KNO ₃ (Mischlösung)	0,1 M FeSO ₄
0,001 M AgNO ₃ /0,099 M KNO ₃ (Mischlösung)	Wasserstoff
0,1 M KCl	15% ige NH ₄ NO ₃ -Lösung
1 M HCl	

Zubehör zu EMK A+B

Multimeter
Stativ
Trichter
Elektrodengefäße mit Fritte
Elektrodenbrücke
Kabel mit Bananenstecker