



Seminar zum Praktikum

**„Quantitative Bestimmung von anorganischen Arznei-, Hilfs-
und Schadstoffen“**

im 2. Fachsemester Pharmazie

VII. Potentiometrie, Elektrogravimetrie, Konduktometrie

Di, 27.05.2008



Elektrochemie

- Untersuchung der Zusammenhänge zwischen elektrischen Vorgängen und chem. Reaktionen
- Elektrode: elektronenleitender Werkstoff (Metall) in Elektrolyt (wässrige Lösung eines Metallsalzes)
- Elektrodenvorgänge:
 - Oxidation (Anode): Metallatome \rightarrow Metallkationen + Elektronen
 - Reduktion (Kathode): Metallkationen + Elektronen \rightarrow Metallatome
- Entstehung einer Potentialdifferenz (Spannung) an Phasengrenze der Elektrode



Elektrodenpotentiale

- Potentialbestimmung mit Hilfe einer 2. Elektrode
- Kombination aus zwei Elektroden = galvanische Kette bzw. galvanisches Element
- Messung unter standardisierten Bedingungen
→ Vergleich der Elektroden möglich
- Vergleich mit:
 - Normalwasserstoffelektrode (NHE) = Normalpotential E^0
($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Druck = 1,013 bar)
 - Standardwasserstoffelektrode (SHE) = Standardpotential E^*
($a = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Druck = 1,013 bar, $T = 298,15 \text{ K}$)

Elektrochemische Spannungsreihe

Reduzierte Form	Oxidierter Form	+ Anzahl Elektronen	Normalpotential (E ⁰ in Volt)
Li	Li ⁺	+ e ⁻	-3,04
K	K ⁺	+ e ⁻	-2,92
Ba	Ba ²⁺	+2e ⁻	-2,90
Ca	Ca ²⁺	+2e ⁻	-2,87
Na	Na ⁺	+ e ⁻	-2,71
Mg	Mg ²⁺	+2e ⁻	-2,36
Al	Al ³⁺	+3e ⁻	-1,68
Mn	Mn ²⁺	+2e ⁻	-1,19
Zn	Zn ²⁺	+2e ⁻	-0,76
Cr	Cr ³⁺	+3e ⁻	-0,74
S ²⁻	S	+2e ⁻	-0,48
Fe	Fe ²⁺	+2e ⁻	-0,41
Cd	Cd ²⁺	+2e ⁻	-0,40
Co	Co ²⁺	+2e ⁻	-0,28
Sn	Sn ²⁺	+2e ⁻	-0,14
Pb	Pb ²⁺	+2e ⁻	-0,13
Fe	Fe ³⁺	+3e ⁻	-0,036
H₂ + 2H₂O	2H₃O⁺	+2e⁻	0

unedle Metalle, können leicht oxidiert werden (Reduktionsmittel)

Reduzierte Form	Oxidierter Form	+ Anzahl Elektronen	Normalpotential (E ⁰ in Volt)
Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	+4e ⁻	+0,15
Cu ⁺	Cu ²⁺	+ e ⁻	+0,15
SO ₂ + 6H ₂ O	SO ₄ ²⁻ + 4H ₃ O ⁺	+2e ⁻	+0,17
Cu	Cu ²⁺	+2e ⁻	+0,34
Cu	Cu ⁺	+ e ⁻	+0,52
2I ⁻	I ₂	+2e ⁻	+0,54
H ₂ O ₂ + 2H ₂ O	O ₂ + 2H ₃ O ⁺	+2e ⁻	+0,68
Fe ²⁺	Fe ³⁺	+ e ⁻	+0,77
Ag	Ag ⁺	+ e ⁻	+0,80
Hg	Hg ²⁺	+2e ⁻	+0,85
NO + 6H ₂ O	NO ₃ ⁻ + 4H ₃ O ⁺	+3e ⁻	+0,96
2Br ⁻	Br ₂	+2e ⁻	+1,07
6H ₂ O	O ₂ + 4H ₃ O ⁺	+4e ⁻	+1,23
2Cr ³⁺ + 21H ₂ O	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ₃ O ⁺	+6e ⁻	+1,33
2Cl ⁻	Cl ₂	+2e ⁻	1,36
Pb ²⁺ + 6H ₂ O	PbO ₂ + 4H ₃ O ⁺	+2e ⁻	+1,46
Au	Au ³⁺	+3e ⁻	+1,50
Mn ²⁺ + 12H ₂ O	MnO ₄ ⁻ + 8H ₃ O ⁺	+5e ⁻	+1,51
3H ₂ O + O ₂	O ₃ + 2H ₃ O ⁺	+2e ⁻	+2,07
2F ⁻	F ₂	+2e ⁻	+2,87

edle Metalle, können leicht reduziert werden (Oxidationsmittel)

Nernstsche Gleichung

- Einflussgrößen auf die Potentialdifferenz:
 - Konzentration (des Metallsalzes in Lösung)
 - Elektrodenmaterial
 - Ladung (übertragene Elektronen)

- Nernstsche Gleichung:

Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

E: Elektrodenpotential [V]

E^0 : Normalpotential [V]

c: Konzentration [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

R: Gas-Konstante [$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

T: absolute Temperatur [K]

z: Anzahl der übertragenen Elektronen

F: Faraday-Konstante [$96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$]

vereinfacht ($T = 298,15 \text{ K}$):

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$



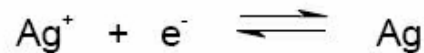
Potentiometrie

- **Prinzip:**
Messung der **Spannung (Potentialdifferenz)** einer Indikatorelektrode gegen eine Referenzelektrode mit konst. Potential
- **Grundlage:**
Abhängigkeit der Spannung (des Potentials) von der Konzentration des Analyten (Nernst-Gleichung)
- **Indikator- / Messelektrode:**
 - ionenselektive Elektroden: schnelles Ansprechen auf bestimmtes Ion
 - Beispiele: Glas-Elektrode, Silber/Silberchlorid-Elektrode, Wasserstoff-Elektrode, Iod/Platin-Elektrode
- **Referenz- / Bezugs- / Vergleichselektrode:**
 - konstantes, bekanntes Potential
 - Beispiele: Silber/Silberchlorid-Elektrode, Kalomel-Elektrode

Silber/Silberchlorid-Elektrode

- Elektrode 2. Art
- Aufbau:
 - Silberdraht, mit AgCl bedeckt und in gesättigter KCl-Lösung

- Berechnung:



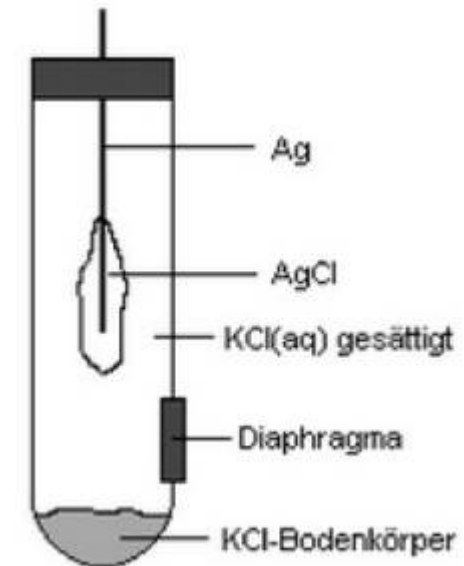
$$(I) \quad E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0,059\text{V}}{1} \cdot \log c(\text{Ag}^+)$$



$$(II) \quad K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) \quad \Leftrightarrow \quad c(\text{Ag}^+) = \frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)}$$

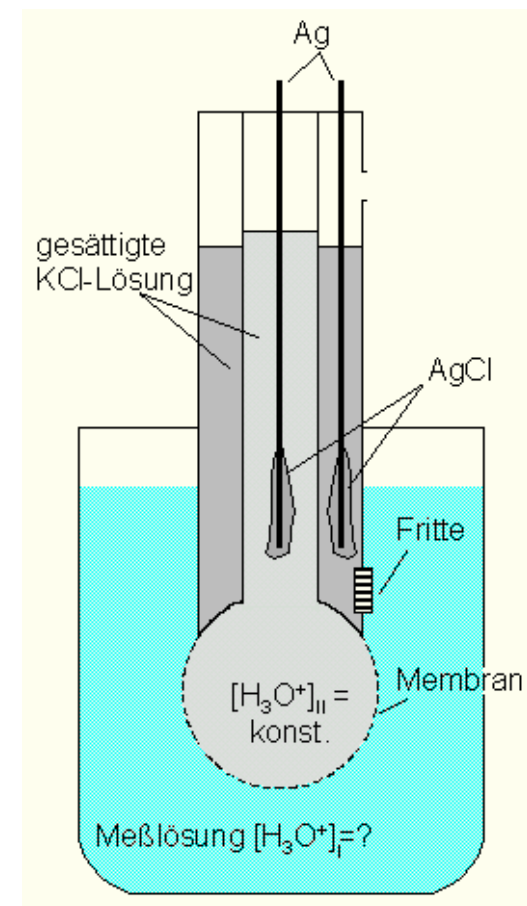
$$\begin{aligned} (II) \text{ in } (I) \quad E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059\text{V} \cdot \log\left(\frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)}\right) \\ &= E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059\text{V} \cdot (\log K_L - \log c(\text{Cl}^-)) \\ &= E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059\text{V} \cdot \log K_L - 0,059\text{V} \cdot \log c(\text{Cl}^-) \end{aligned}$$

$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,198 \text{ V (gesättigte KCl)}$

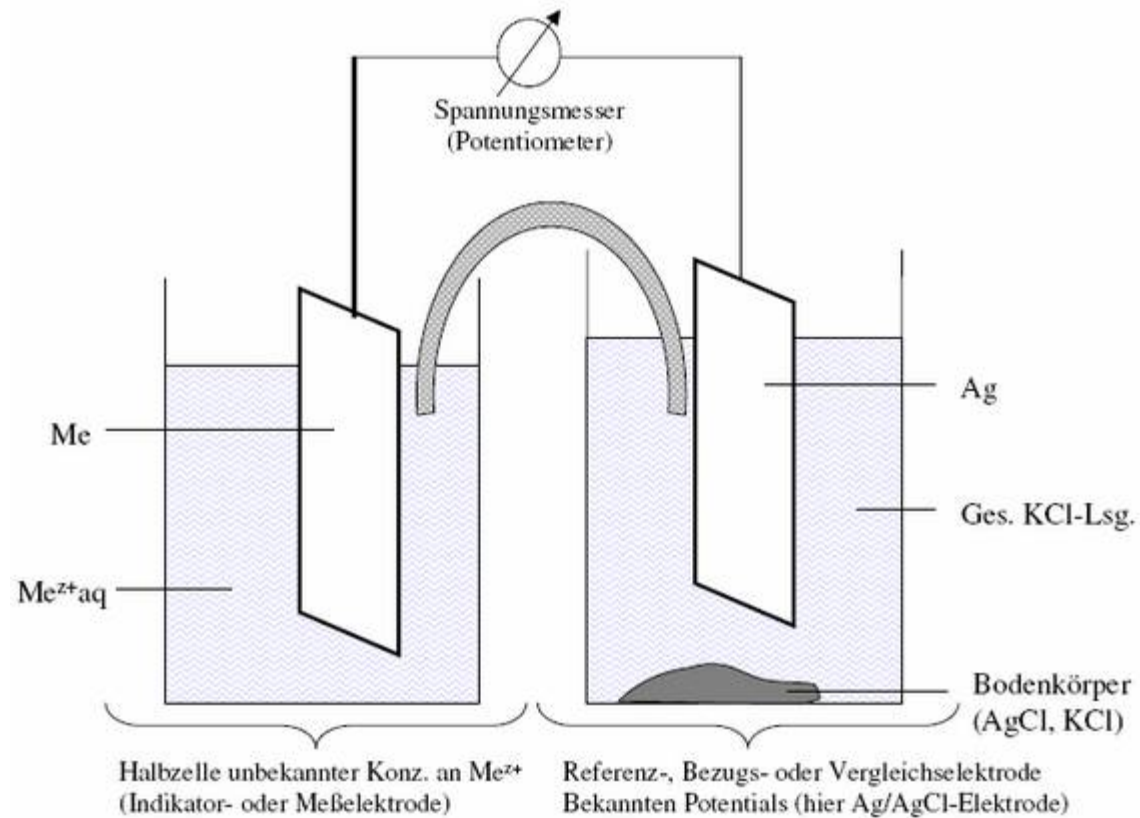


Glaselektrode

- ionenselektive Elektrode (Oxoniumionen) für pH 1-12
- Aufbau (Einstabmesskette):
 - dünnwandige Glaskugel mit Lösung von bekannten und konst. pH
 - Innen- und Außenlösung mit zwei Ableit-elektroden (z.B. Silber/Silberchlorid-Elektrode) mit konst. KCl-Konzentration
 - Glaselektrode taucht in Probelösung mit unbekanntem pH
- Wirkungsweise:
 - Elektrodenpotentiale entgegengesetzt gleich → Potential der Zelle durch Potentialsprung an Glasmembran bestimmt
 - Austausch von Oxonium- gegen Alkaliionen des Glases
- Berechnung: $\Delta E = E^0 - 0,059V \cdot \text{pH}$



Prinzipieller Aufbau



- Einzelelektroden oder Einstabmesskette
- stromlose Messung → Verhinderung der Elektrolyse (Stoffumsatz)
- Praxis: hochohmige Voltmeter (Eingangswiderstand \gg Widerstand der Messkette) ⁹



Verfahren

■ Direktpotentiometrie

- Die Konzentration einer Substanz wird durch Messung der **Spannung** (Potentialdifferenz, Elektromotorische Kraft EMK) elektrochemischer Zellen bestimmt.

■ Potentiometrische Titration

- Die Elektrolytlösung einer elektrochemischen Halbzelle wird nach klassischem Verfahren titriert.
- Die auftretende **Veränderung der Spannung** der elektrochemischen Zelle wird zur Aufstellung einer Titrationskurve bzw. zur Endpunktindizierung der Titration herangezogen.

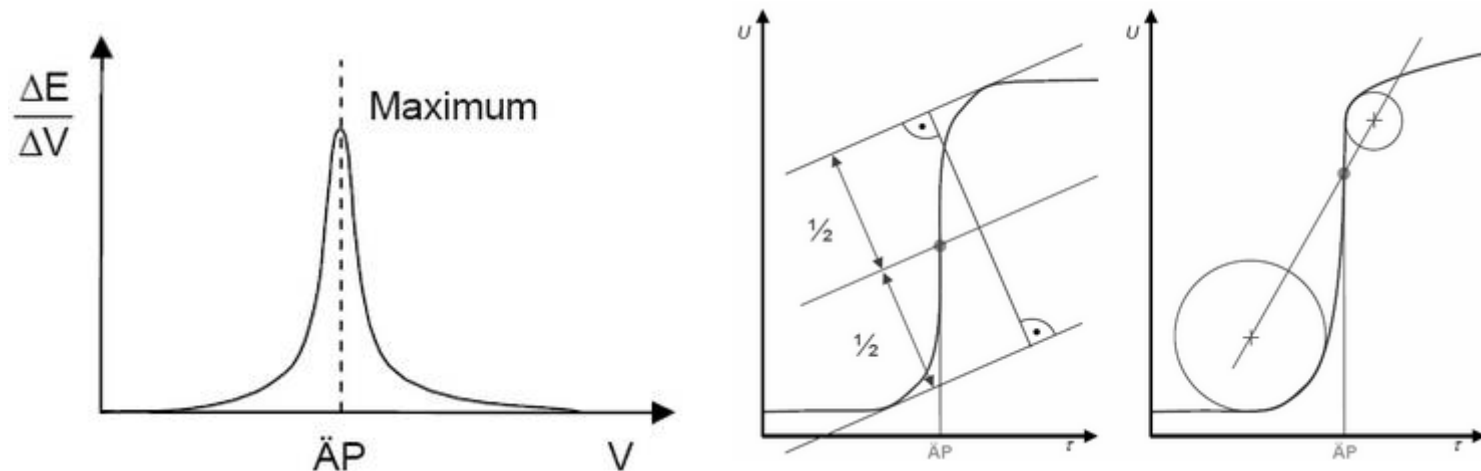


Direktpotentiometrie

- Bestimmung der Konzentration einer Substanz mit Hilfe der Nernst-Gleichung aus der Potentialmessung
- Nernst-Gleichung:
$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$
- Kalibrierung mit Standardlösungen (Puffer)
- Anwendung:
 - pH-Messungen
 - quantitative Bestimmung mit ionenselektiven Elektroden
- Auswertung:
 - Berechnung
 - Kalibrierkurven
 - Standardzumischmethode

Potentiometrische Titrationen

- klassische Titrationen, aber Endpunkt-Indizierung mit Potentiometrie
- Anwendung:
 - Säure-Base-Titrationen
 - Fällungstitrationen
 - Redox titrationen
 - komplexometrische Titrationen
- Auswertung:
 - Berechnung der 1. Ableitung
 - Tangenten-Verfahren bei symmetrischen Kurven
 - Tubbs-Verfahren bei unsymmetrischen Kurven

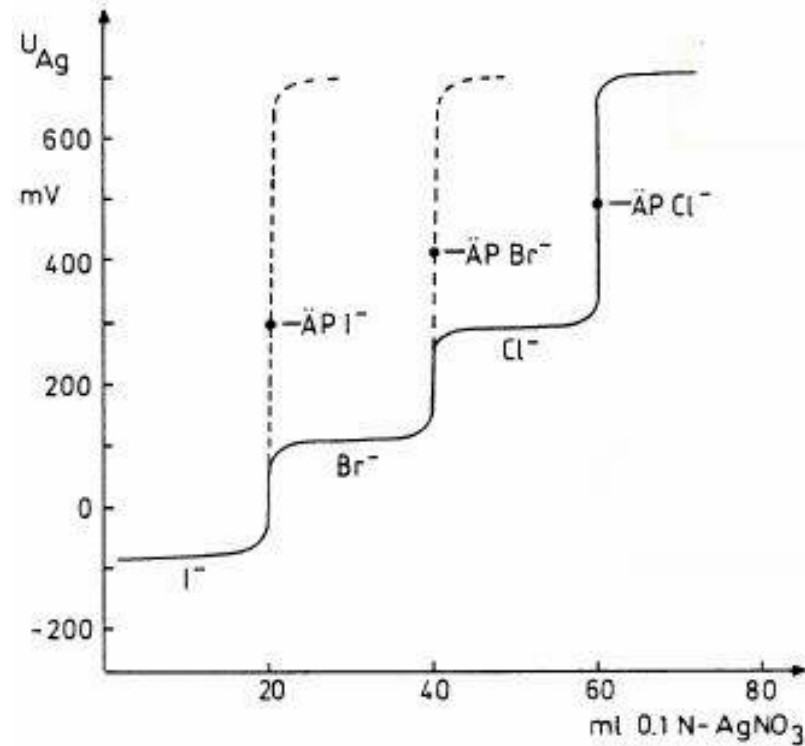
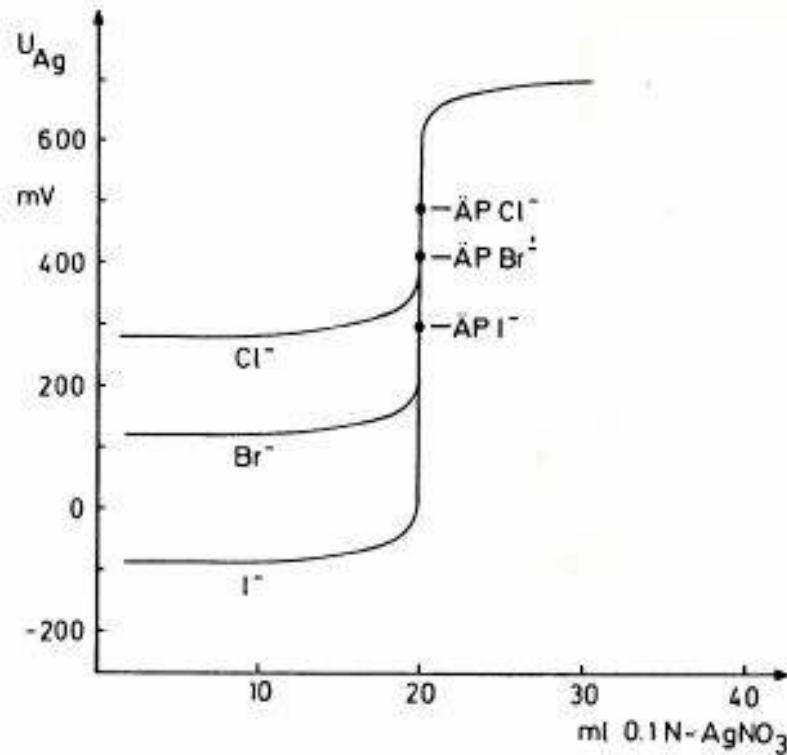




Vorteile potentiometrischer Titrationsen

- höhere Genauigkeit (als Farbindikatoren), Bestimmung kleiner Konzentrationen
- Bestimmung von Titrationsen, für die kein klassischer Indikator existiert
- Messung in trüben oder gefärbten Lösungen
- selektive Bestimmung neben Begleitstoffen
- simultane Bestimmungen
- keine Kalibrierung notwendig (rel. Potentialänderung)
- Automatisierung möglich

Praktikum: Fällungstitrationen



$AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$	$L_p = 1.7 \times 10^{-10}$
$AgBr \leftrightarrow Ag^+ + Br^-$	$L_p = 5.0 \times 10^{-13}$
$AgI \leftrightarrow Ag^+ + I^-$	$L_p = 8.5 \times 10^{-17}$



Elektrogravimetrie

- Prinzip:
elektrolytische Abscheidung von Stoffen an einer Elektrode und Bestimmung durch Wägung
- Einzel- und Simultanbestimmung
- Voraussetzungen:
 - quantitative, selektive Abscheidung an Elektrode
 - ausreichende Haftfestigkeit
 - stöchiometrische Zusammensetzung
- Verfahren:
 - potentiostatisch: konstante Spannung
 - galvanostatisch: konstanter Gleichstrom

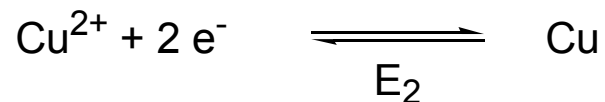
Elektrolyse

- Definition: Umsetzung eines chem. Stoffes durch elektrischen Strom
- Umkehrung der spontan ablaufenden Zellreaktion durch Anlegen einer entgegen gesetzten äußeren Spannung
- Elektrodenprozesse:
 - Kathode: Elektronendonator → Reduktion
 - Anode: Elektronenakzeptor → Oxidation
 - umgekehrte Bezeichnungen als beim galvanischen Element
- Zusammenhang zwischen transportierter elektrischer Ladung und abgeschiedener Masse (Faradaysches Gesetz):
 - 1 F = 96487 C reduzieren/oxidieren ein Mol eines Stoffes um 1 e-
 - Berechnung:

$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q$	m:	Masse der umgesetzten Substanz [g]
	Q:	elektrische Ladung ($Q = I \cdot t$) [C, A · s]
	M:	molare Masse [g · mol ⁻¹]
	z:	Elektronenzahl pro Teilchenumsatz
	F:	Faraday-Konstante [96487 C · mol ⁻¹]

Beispiel einer Elektrolyse

- Elektrolyse von Kupfer(II)sulfat an einer Platinelektrode:



- maximale Spannung: $E = E_1 - E_2$
- Elektrolyse erst möglich, wenn äußere Spannung $U \geq$ Zersetzungsspannung U_z
- $U_z = U_0 + \eta$ mit $U_0 = |E_0|$ und $\eta =$ Überspannung



Überspannung

- kinetische Ursachen:

- Diffusionsüberspannung (Transport der Ionen durch die Lösung langsam)
- Durchtrittsüberspannung (Transport durch die Doppelschicht gehemmt)
- Reaktionsüberspannung (vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen)

- abhängig von:

- Ionenart (festes Produkt → geringere Überspannung als gasförmiges Produkt)
- Elektrodenmaterial
- Größe und Oberfläche der Elektrode (größere Oberfläche → geringere Überspannung)

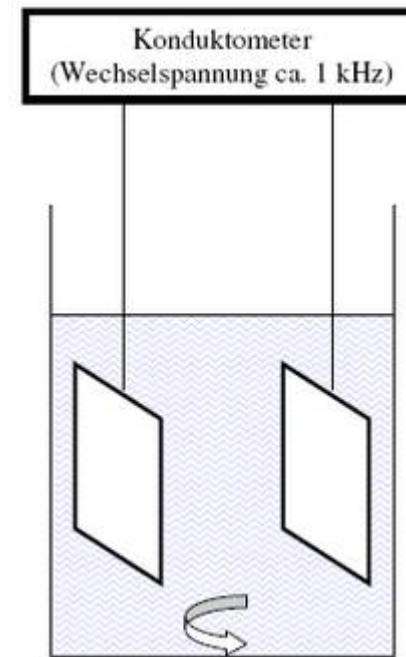


Durchführung

- Abscheidung von Metallen in fest haftender reiner Form an der Kathode
- Rühren und Erwärmen der Lösung zur **schnelleren Ionenwanderung**
- Unterdrückung der Wasserstoff- und Sauerstoff-Abscheidung durch **Depolarisationsmittel**
 - Kathode → Oxidationsmittel, z.B. Nitrat (NO_3^-)
 - Anode → Reduktionsmittel, z.B. Hydrazin ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$)
 - Anmerkung:
Reduktion von Nitrat z.B. zu N_2 , NH_4^+ und anderen Spezies → Nitrit (NO_2^-) und Stickoxide (N_xO_y) müssen mit Harnstoff entfernt werden

Konduktometrie

- Prinzip:
Messung der **elektrischen (spezifischen) Leitfähigkeit κ**
 $\kappa = 1 / \rho$ (spez. Widerstand), Einheit: $S \cdot \text{cm}^{-1}$
- Gesamtleitfähigkeit = Summe der Leitfähigkeit der einzelnen Ionen
- unspezifische Größe \rightarrow keine Identitätsprüfung
- instrumentelle Anordnung:
 - Pt-Elektroden in Elektrolytlösung
 - Messung mit Wechselstrom
 \rightarrow keine Elektrolyse



Elektrische Leitfähigkeit I

■ Mechanismen der Ionenleitung:

- Migration: Wanderung im elektrischen Feldgradienten
- Konvektion: Wanderung im Temperaturgradienten (thermisch)
- Diffusion: Wanderung im Konzentrationsgradienten

■ Leitfähigkeit abhängig von:

- Konzentration der Ionen (c)
- Ladung (Art) der Ionen (z)
- Beweglichkeit der Ionen (u) bzw. Wanderungsgeschwindigkeit (v)

$$\kappa = F \cdot \sum_i z_i \cdot c_i \cdot u_i$$

F: Faraday-Konstante (96485 C · mol⁻¹)

- Ionenbeweglichkeit u / Wanderungsgeschwindigkeit v ist abhängig von Ionenladung, Ionenradius, Viskosität der Lösung (temperaturabhängig) und Feldstärke

Elektrische Leitfähigkeit II

- Leitwert / Leitfähigkeit L [S]:

$$L = \frac{1}{R} = \kappa \cdot \frac{A}{l}$$

κ : spez. Leitfähigkeit [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]

A : Elektrodenfläche [cm^2]

l : Elektrodenabstand [cm]

- molare Leitfähigkeit Λ [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]:

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c}$$

c : Elektrolytkonzentration [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

- Äquivalentleitfähigkeit Λ^* [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]:

$$\Lambda^* = \frac{1000 \cdot \kappa}{c \cdot z \cdot n}$$

z : Ladung der Ionen des Elektrolyten

n : Zahl der Ionen im Elektrolyten

Elektrische Leitfähigkeit III

- Grenzleitfähigkeit Λ_{∞} [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \kappa = 0 \qquad \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda^* = \Lambda_{\infty} \neq 0$$

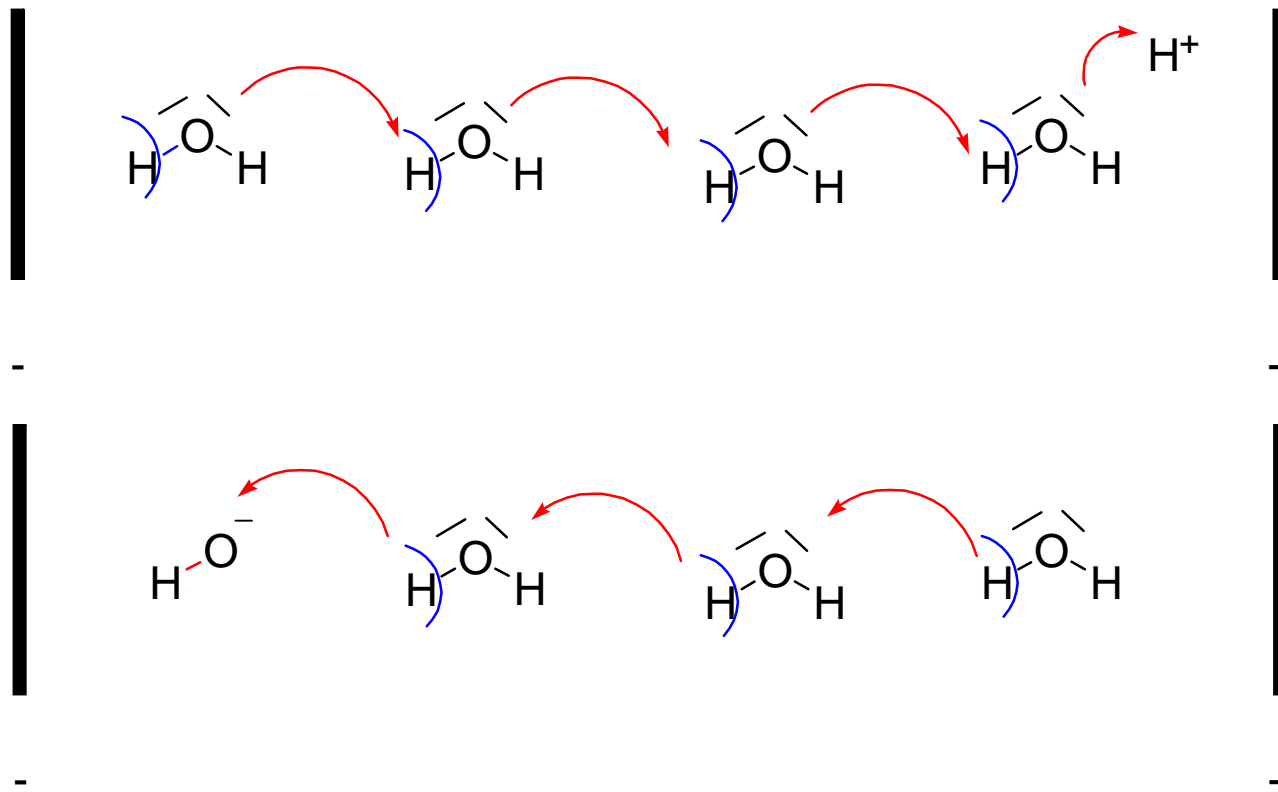
$$\Lambda_{\infty} = n_+ \cdot \lambda_+ + n_- \cdot \lambda_- \quad \Lambda: \text{ molare Ionenleitfähigkeit der Kat- bzw. Anionen}$$

- Grenzleitfähigkeit ausgewählter Ionen:

H_3O^+	349.8	OH^-	197.0
NH_4^+	73.7	SO_4^{2-}	80.8
Li^+	38.6	F^-	55.4
Na^+	50.1	Cl^-	76.4
K^+	73.5	Br^-	78.4
Ba^{2+}	63.2	I^-	76.5
Ag^+	62.2	CH_3COO^-	40.9

Elektrische Leitfähigkeit IV

- H^+ / H_3O^+ und OH^- : besonders hohe Leitfähigkeiten
- Ursache: „Tunneleffekt“



Elektrische Leitfähigkeit V

- Leitfähigkeit **starker Elektrolyte**:
Kohlrauschsches Quadratwurzelgesetz

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - \text{const.} \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot z_i^2}}_c$$

Λ : molare Leitfähigkeit [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]

Λ_{∞} : Grenzleitfähigkeit [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]

c : Konzentration [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

z : Ladung der Ionen des Elektrolyten

für 1:1 Elektrolyte

- Leitfähigkeit **schwacher Elektrolyte**:
Dissoziationsgrad α (Ostwaldsches Verdünnungsgesetz)

$$\Lambda = \alpha \cdot \Lambda_{\infty}$$

$$K_a = \frac{\Lambda^2 \cdot c}{\Lambda_{\infty} \cdot (\Lambda_{\infty} - \Lambda)}$$

$$\text{für } \Lambda_{\infty} \gg \Lambda : \Lambda \cdot \sqrt{c} = \text{const.}$$



Verfahren

■ konduktometrische Direktbestimmung

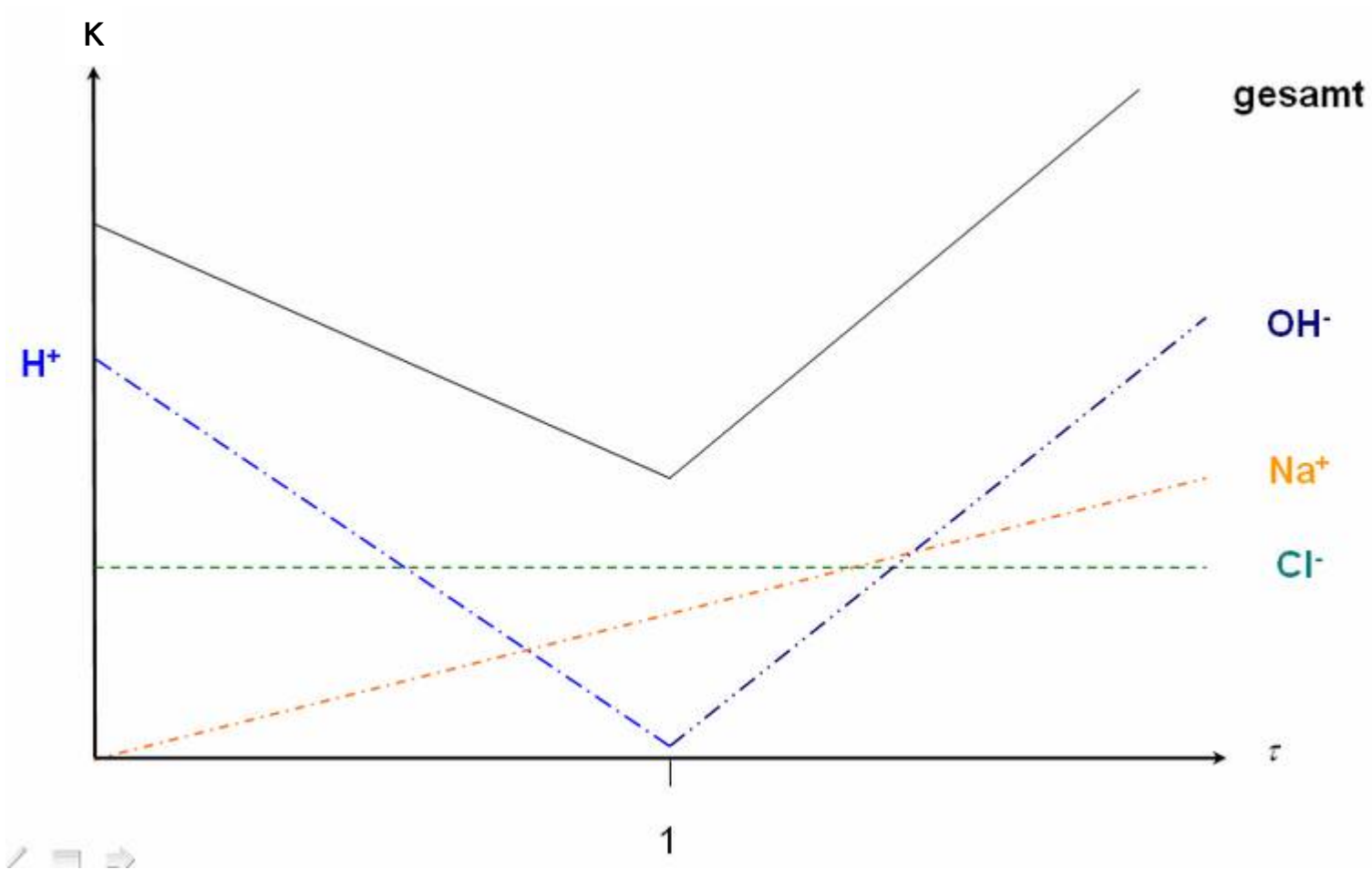
- Bestimmung des Elektrolytgehaltes einer Lösung mittels absoluter Leitfähigkeitsmessung
- Beispiele: Gesamtelektrolytgehalt von Wasser, Elementaranalysen, HPLC-Detektion

■ konduktometrische Titration

- Bestimmung des Endpunktes einer Titration mittels Konduktometrie
- Voraussetzung:
 - Veränderung der Zahl der Ladungsträger
 - oder der Zusammensetzung bzgl. der Leitfähigkeit
- Säure-Base-, Fällungs-, komplexometrische Titrationsen

Konduktometrische Titration I

Titration von Salzsäure mit Natronlauge



Konduktometrische Titration II

Simultanbestimmung von Salz- und Essigsäure

