



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 <sup>0</sup> in Volt)
Li	Li <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	-3,04
K	K <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	-2,92
Ba	Ba <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	-2,90
Ca	Ca <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	-2,87
Na	Na <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	-2,71
Mg	Mg <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	-2,36
Al	Al <sup>3+</sup>	+3e <sup>-</sup>	-1,68
Mn	Mn <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	-1,19
Zn	Zn <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	-0,76
Cr	Cr <sup>3+</sup>	+3e <sup>-</sup>	-0,74
S <sup>2-</sup>	S	+2e <sup>-</sup>	-0,48
Fe	Fe <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	-0,41
Cd	Cd <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	-0,40
Co	Co <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	-0,28
Sn	Sn <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	-0,14
Pb	Pb <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	-0,13
Fe	Fe <sup>3+</sup>	+3e <sup>-</sup>	-0,036
<b>H<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O</b>	<b>2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	<b>+2e<sup>-</sup></b>	<b>0</b>

unedle Metalle, können leicht oxidiert werden (Reduktionsmittel)

Reduzierte Form	Oxidierter Form	+ Anzahl Elektronen	Normalpotential (E <sup>0</sup> in Volt)
Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	+4e <sup>-</sup>	+0,15
Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	+ e <sup>-</sup>	+0,15
SO <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+2e <sup>-</sup>	+0,17
Cu	Cu <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	+0,34
Cu	Cu <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	+0,52
2I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub>	+2e <sup>-</sup>	+0,54
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+2e <sup>-</sup>	+0,68
Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	+ e <sup>-</sup>	+0,77
Ag	Ag <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	+0,80
Hg	Hg <sup>2+</sup>	+2e <sup>-</sup>	+0,85
NO + 6H <sub>2</sub> O	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+3e <sup>-</sup>	+0,96
2Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub>	+2e <sup>-</sup>	+1,07
6H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + 4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+4e <sup>-</sup>	+1,23
2Cr <sup>3+</sup> + 21H <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+6e <sup>-</sup>	+1,33
2Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub>	+2e <sup>-</sup>	1,36
Pb <sup>2+</sup> + 6H <sub>2</sub> O	PbO <sub>2</sub> + 4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+2e <sup>-</sup>	+1,46
Au	Au <sup>3+</sup>	+3e <sup>-</sup>	+1,50
Mn <sup>2+</sup> + 12H <sub>2</sub> O	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+5e <sup>-</sup>	+1,51
3H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+2e <sup>-</sup>	+2,07
2F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub>	+2e <sup>-</sup>	+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 <sup>0</sup> :	Normalpotential [V]
c:	Konzentration [mol · l <sup>-1</sup> ]
R:	Gas-Konstante [8,314 J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]
T:	absolute Temperatur [K]
z:	Anzahl der übertragenen Elektronen
F:	Faraday-Konstante [96487 C · mol <sup>-1</sup> ]

vereinfacht (T = 298,15 K):

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



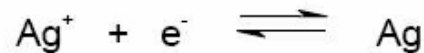
# Potentiometrie

- **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:



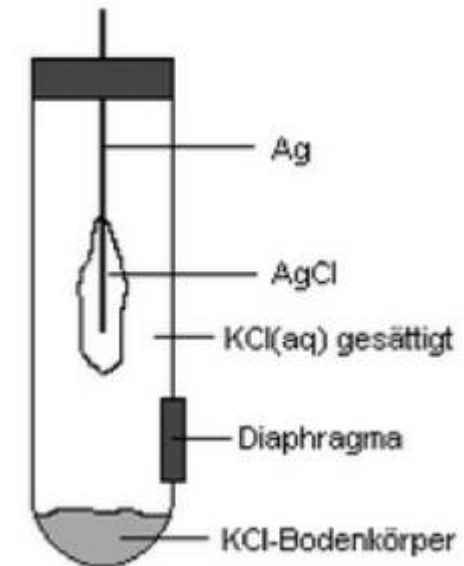
$$(I) \quad E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0,059\text{V}}{1} \cdot \log c(\text{Ag}^+)$$



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

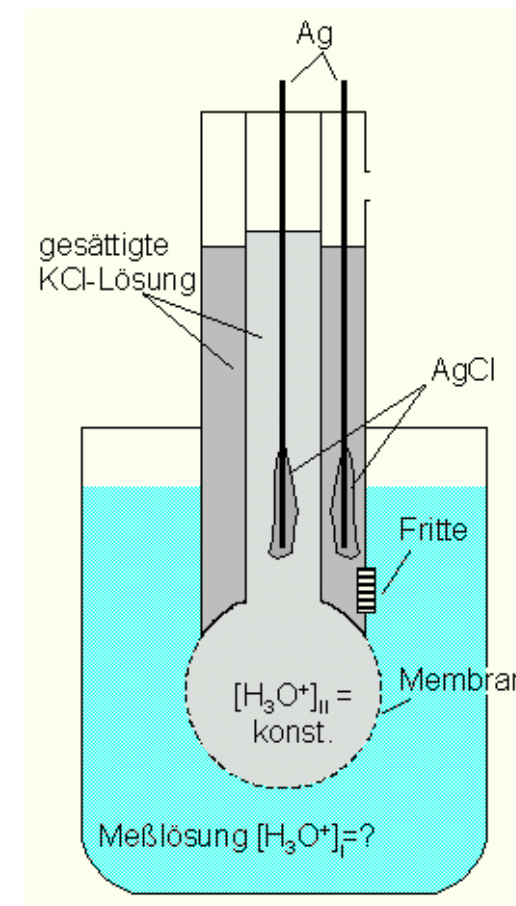
$$\begin{aligned} (II) \text{ in } (I) \quad E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059\text{V} \cdot \log \left( \frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)} \right) \\ &= E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059\text{V} \cdot (\log K_L - \log c(\text{Cl}^-)) \\ &= E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059\text{V}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

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



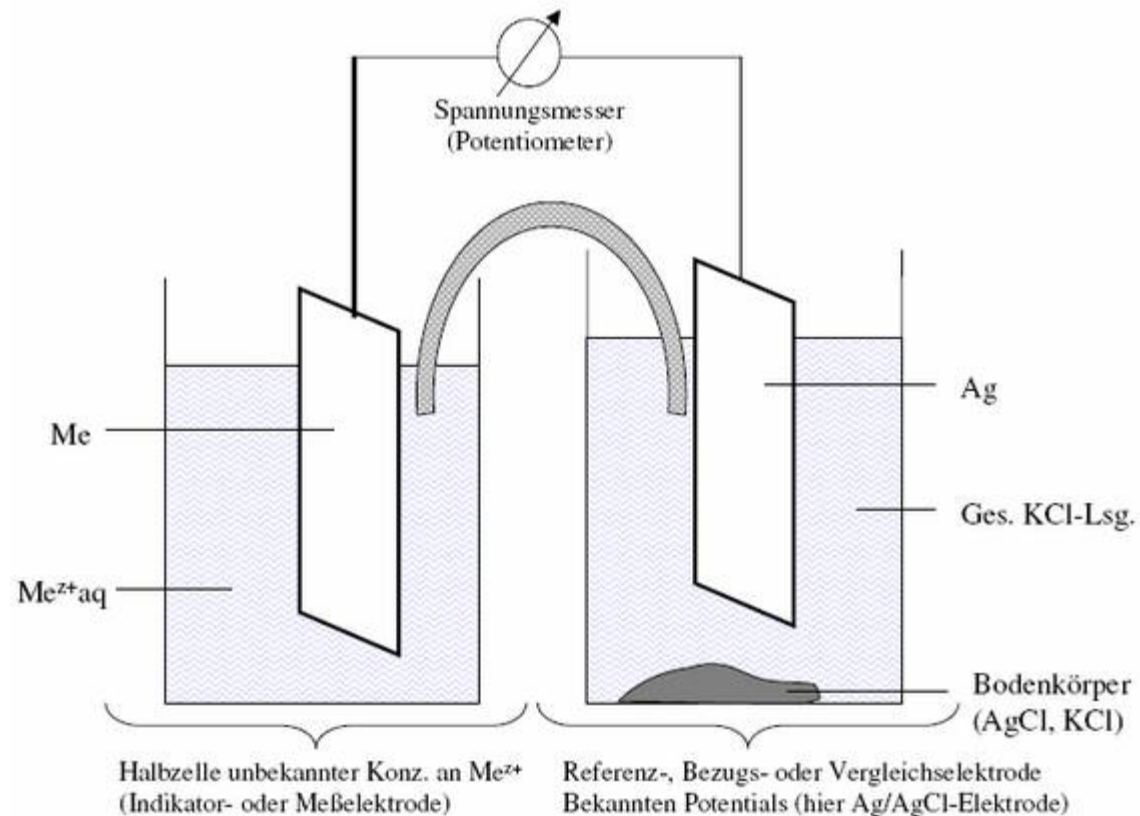
# Glaselektrode

- 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) <sup>9</sup>



# 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.

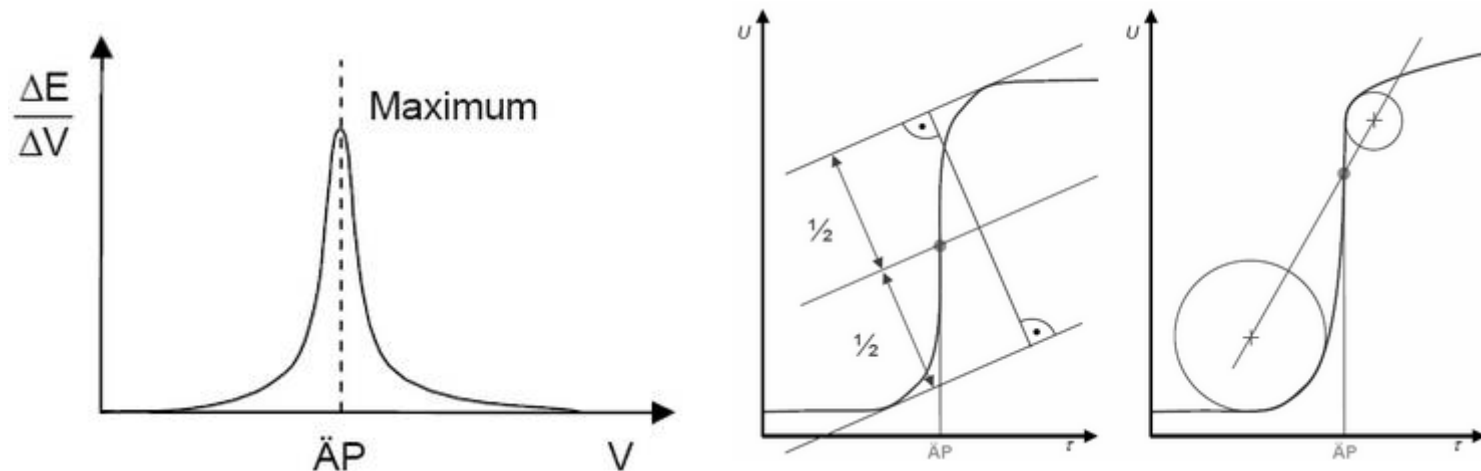


# Direktpotentiometrie

- 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

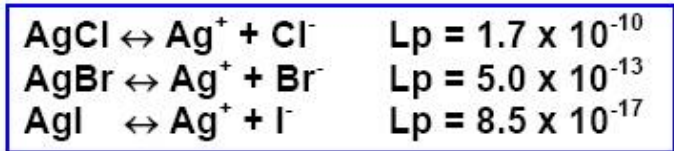
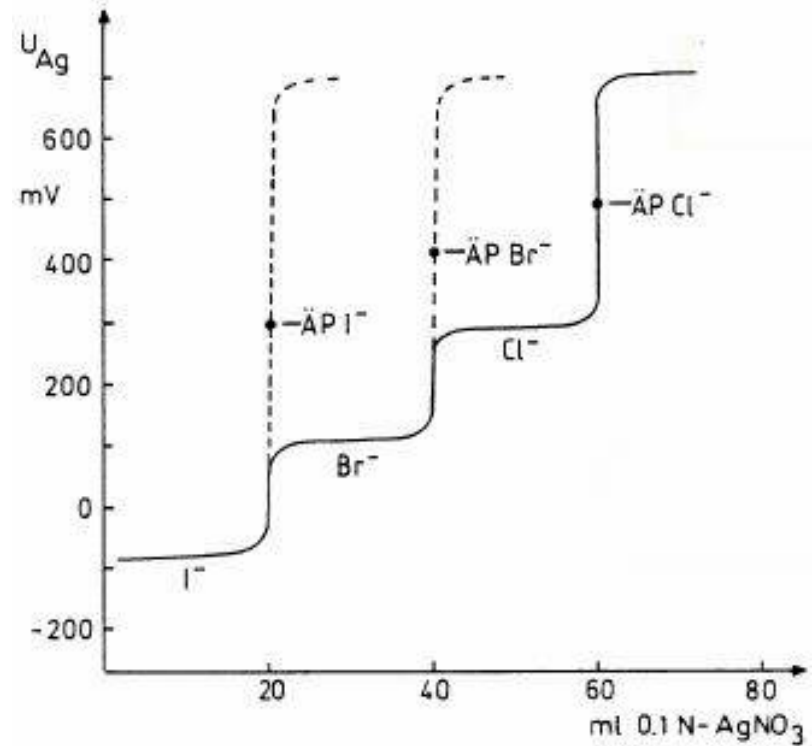
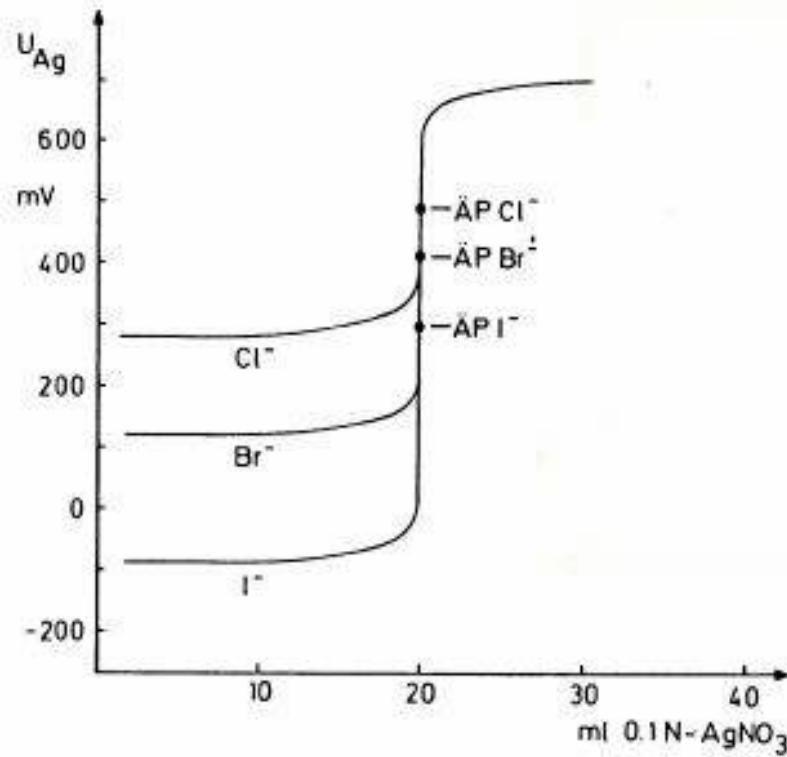




# Vorteile potentiometrischer Titrationsen

- 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





# 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

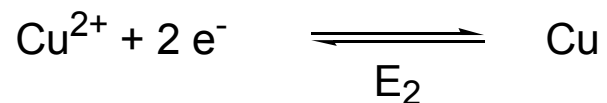
- Definition: Umsetzung eines chem. Stoffes durch elektrischen Strom
- Umkehrung der spontan ablaufenden Zellreaktion durch Anlegen einer entgegen gesetzten äußeren Spannung
- Elektrodenprozesse:
  - Kathode: Elektronendonator → Reduktion
  - Anode: Elektronenakzeptor → Oxidation
  - umgekehrte Bezeichnungen 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 <sup>-1</sup> ]
	z:	Elektronenzahl pro Teilchenumsatz
	F:	Faraday-Konstante [96487 C · mol <sup>-1</sup> ]



# 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)

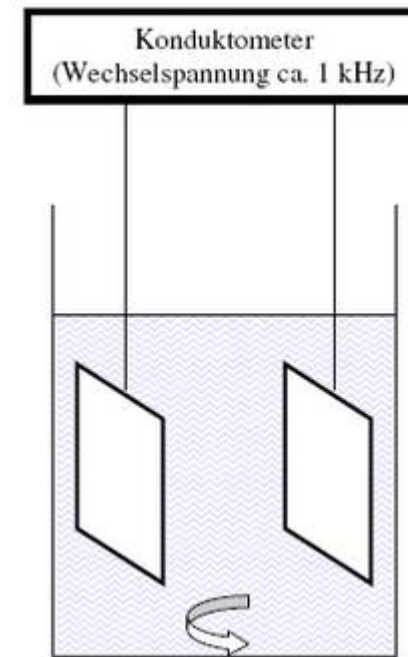


# Durchführung

- 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 ( $\text{NO}_3^-$ )
  - Anode → Reduktionsmittel, z.B. Hydrazin ( $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ )
  - Anmerkung:  
Reduktion von Nitrat z.B. zu  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$  und anderen Spezies → Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) und Stickoxide ( $\text{N}_x\text{O}_y$ ) müssen mit Harnstoff entfernt werden

# Konduktometrie

- Prinzip:  
Messung der **elektrischen (spezifischen) Leitfähigkeit  $\kappa$**   
 $\kappa = 1 / \rho$  (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<sup>-1</sup>)

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

# Elektrische Leitfähigkeit II

- Leitwert / Leitfähigkeit  $L$  [S]:

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

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

$A$ : Elektrodenfläche [ $\text{cm}^2$ ]

$l$ : Elektrodenabstand [cm]

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

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

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

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

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

$z$ : Ladung der Ionen des Elektrolyten

$n$ : Zahl der Ionen im Elektrolyten

# Elektrische Leitfähigkeit III

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

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

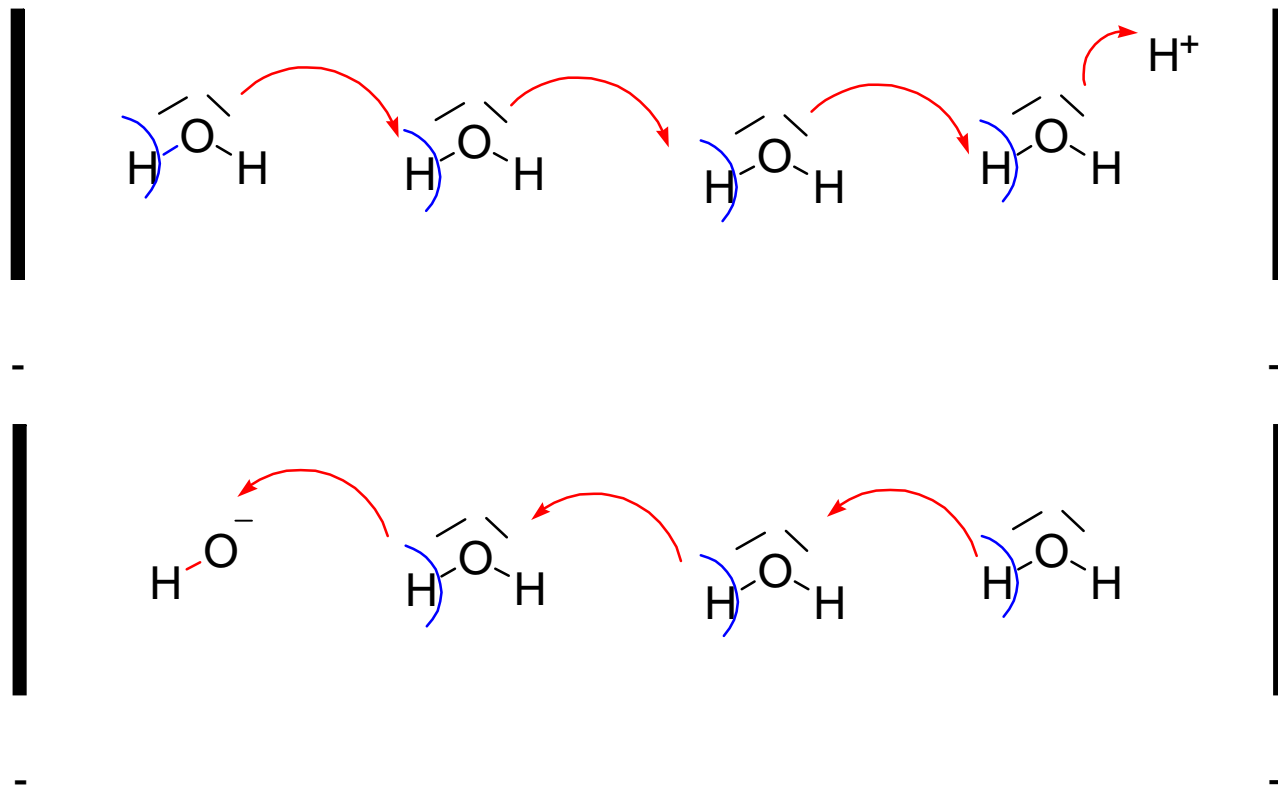
$$\Lambda_{\infty} = n_{+} \cdot \lambda_{+} + n_{-} \cdot \lambda_{-} \quad \Lambda: \text{ molare Ionenleitfähigkeit der Kat- bzw. Anionen}$$

- Grenzleitfähigkeit ausgewählter Ionen:

$\text{H}_3\text{O}^+$	349.8	$\text{OH}^-$	197.0
$\text{NH}_4^+$	73.7	$\text{SO}_4^{2-}$	80.8
$\text{Li}^+$	38.6	$\text{F}^-$	55.4
$\text{Na}^+$	50.1	$\text{Cl}^-$	76.4
$\text{K}^+$	73.5	$\text{Br}^-$	78.4
$\text{Ba}^{2+}$	63.2	$\text{I}^-$	76.5
$\text{Ag}^+$	62.2	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40.9

# Elektrische Leitfähigkeit IV

- $\text{H}^+$  /  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$ : besonders hohe Leitfähigkeiten
- Ursache: „Tunneleffekt“





# Elektrische Leitfähigkeit V

- Leitfähigkeit **starker Elektrolyte**:  
Kohlrauschsches Quadratwurzelgesetz

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

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

$\Lambda_{\infty}$ : 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  $\alpha$  (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

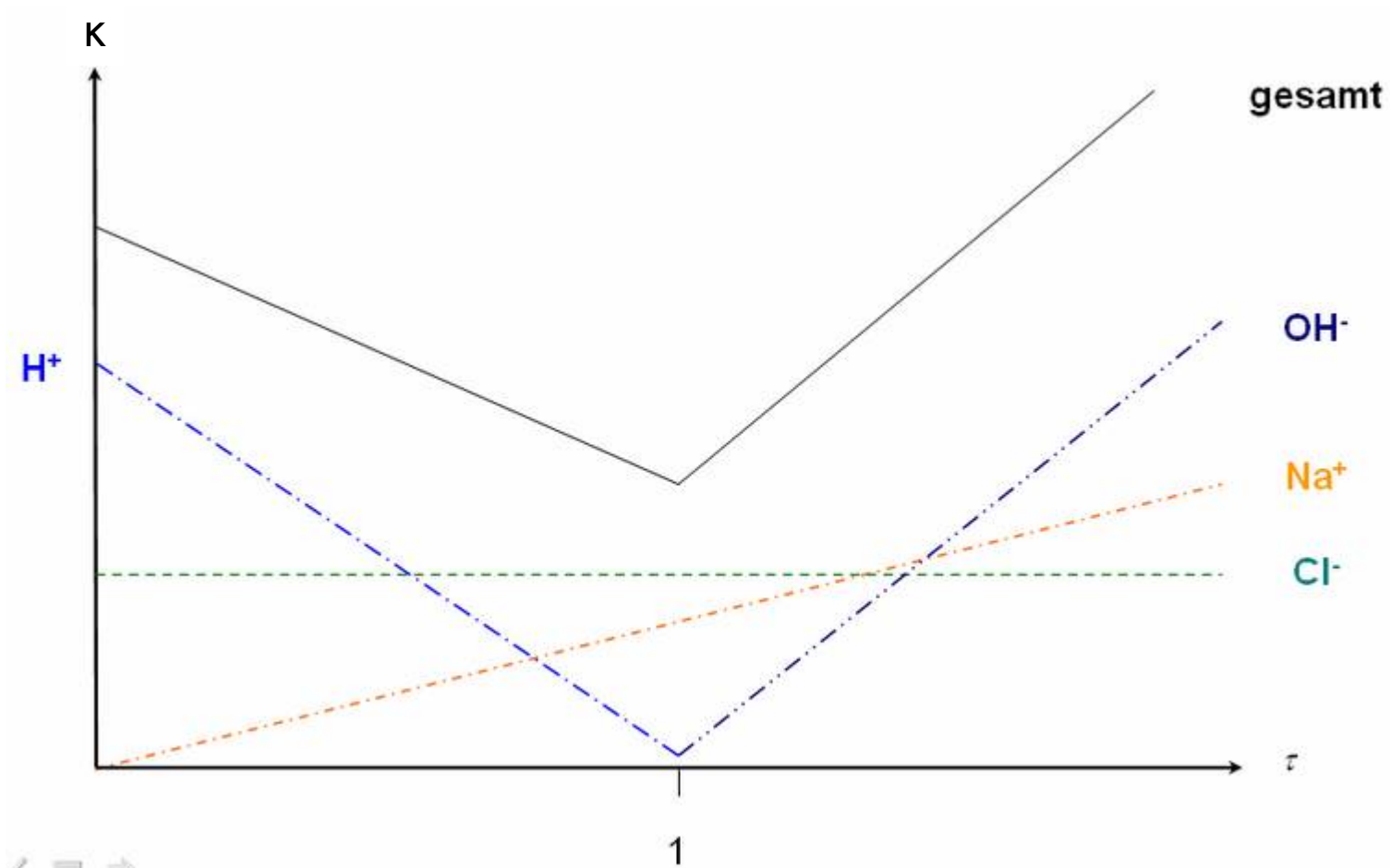
- Bestimmung des Elektrolytgehaltes einer Lösung mittels absoluter Leitfähigkeitsmessung
- Beispiele: Gesamtelektrolytgehalt von Wasser, Elementaranalysen, HPLC-Detektion

## ■ 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

