

INHALTSÜBERSICHT

Überblick	3
Elektrische Bestimmungsverfahren	3
Elektrische Indikationsverfahren	4
Theoretische Grundlagen	5
Elektrochemische Spannungsreihe	5
Standardbedingungen, elektrisches Potential	5
Normal-Wasserstoffelektrode	6
Spannungsreihe von Metallen	7
Standardpotentiale anderer Redoxsysteme	8
Abhängigkeit der Potentiale von Temperatur und Konzentration	9
Nernst'sche Gleichung	9
Faraday'sche Gesetze	9
Kombination von Redoxgleichgewichten	11
Kombination von gleichartigen Halbelementen, Konzentrationskette	12
Kombination von verschiedenartigen Halbelementen	12
Korrosion	14
Elektrogravimetrie	15
Theoretische Grundlagen und Arbeitsprinzip	15
Strom-Spannungskurven	16
Polarisation	17
Zersetzungsspannung	18
Überspannung	19
Praktische Ausführung der Bestimmungen	20
Allgemeine Fehlerquellen	20
Kupferbestimmung aus schwefelsaurer Lösung	20
Kupferbestimmung aus salpetersaurer Lösung	21
Kupferbestimmung aus chloridhaltiger Lösung	21
Bestimmung von Silber	22
Bestimmung von Kobalt bzw. Nickel	22
Bestimmung von Blei	22
Potentiometrie	23
Referenzelektroden, (Bezugs-, Vergleichselektroden)	24
Kalomelektrode	24
Thalamidelektrode	25
Silber/Silberchloridelektrode	25
Anmerkungen zu den Referenzelektroden	26
Messelektroden	27
Metallelektroden	27
Silberelektrode	27
Platinelektrode (Goldelektrode)	28
Glaselektrode	28
Asymmetriepotential	28
Einstabmesskette, kombinierte Glaselektrode	28
Hinweise für den praktischen Einsatz	29
Fehler und Störungsmöglichkeiten	30
Elektrodensteilheit	30
Ausführung der pH-Messung	31

Ionenspezifische (Ionensensitive) Elektroden	32
Glasmembranelektroden	32
Kristallmembran-Elektroden	32
Polymermembran-Elektroden	32
Potentiometrische Titrationsen	33
graphische Auswertung	33
Tangentenmethode	33
Tubb's-Verfahren	34
rechnerische Auswertung	35
Konduktometrie	36
Theoretische Grundlagen	36
Gesamtleitfähigkeit	36
Ionenbeweglichkeit u	36
Leitwert G	36
spezifische Leitfähigkeit κ	36
Äquivalentleitfähigkeit Λ	37
Praktische Ausführung der Leitfähigkeitsmessung	38
Leitfähigkeitsmesszellen	38
Zellkonstante	39
Konduktometrische Titration	39
Grundlagen der Titration	39
Titrationskurven	40
Hochfrequenztitration	41
Direktpotentiometrie	43
Theoretische Grundlagen	43
Selektivität	43
Konzentrationsbereich	43
Komplexbildung	44
Bezugselektroden	44
Potential des Halbelementes	44
Diffusionspotential	44
Konzentration - Aktivität	45
Aktivitätskoeffizient	46
Ionenstärke	46
Davies-Gleichung	46
Methode der konstanten Ionenstärke	47
ISA-Lösung	47
pH-Probleme	47
Komplexbildung	47
TISAB-Lösung	47
Praktische Bestimmung der Fluoridkonzentration	48
Erstellung der Kalibrierkurve	48
Verdünnungsreihe	48
Messung der unbekannt Probe	49

ELEKTRISCHE METHODEN

IN DER ANALYTISCHEN CHEMIE

ÜBERBLICK

Die elektrischen Analysenmethoden lassen sich in zwei unterschiedliche Gruppen einteilen:

1. Elektrische Bestimmungsverfahren:

Bei diesen wird ohne Verwendung von weiteren Reagenzien das Analysenergebnis direkt oder indirekt durch das Fließen des Stromes erhalten. In den meisten Fällen dient der elektrische Strom dabei praktisch als Reagenz.

a) Elektrogravimetrie:

Durch Elektrolyse wird der zu bestimmende Stoff in geeigneter Form aus der Probenlösung abgeschieden und nach entsprechender Aufarbeitung ausgewogen.

Um eine vollständige Abscheidung sicherzustellen, wird dabei meist länger elektrolysiert als theoretisch nötig \Rightarrow "Reagenzzugabe im Überschuss"

b) Direktpotentiometrie:

Durch Messung des Potentials einer ionensensitiven Elektrode in der Probenlösung wird mit Hilfe von Kalibrierkurven auf die Konzentration der betreffenden Ionen geschlossen. Einfachster Fall: pH-Messung \rightarrow $[H^+]$

c) Coulometrie:

Auch bei dieser Methode wird der zu bestimmende Stoff durch Elektrolyse aus der Probenlösung abgeschieden. Als Maß für die Stoffmenge dient die durch die Lösung fließende Ladungsmenge (Stromstärke \times Zeit ... Amperesekunden = Coulomb).

Durch entsprechende Maßnahmen muss dafür gesorgt werden, dass die Substanzmenge und die Elektrizitätsmenge zueinander direkt proportional sind und dass der Endpunkt der elektrochemischen Reaktion exakt feststellbar ist.

d) Polarographie:

Bei dieser Methode erfolgt nur eine geringfügige elektrolytische Abscheidung der zu analysierenden Substanz. Die dabei unter exakt festgelegten Bedingungen auftretende Stromstärke ist direkt proportional der in der Lösung enthaltenen Ionenmenge.

Die auftretende Spannung ist jeweils charakteristisch für das entsprechende Metall; d.h. die Methode ist in Grenzen auch gleichzeitig als qualitative Untersuchung einsetzbar. Die Polarographie kann als Mikromethode angesehen werden: Konzentration des zu bestimmenden Metalls zwischen 10^{-3} und 10^{-6} mol/L, Mindestprobenvolumen ca. 1 mL.

2. Elektrische Indikationsverfahren

Bei diesen wird durch die Messung von Strom, Spannung oder Leitfähigkeit nur der Ablauf einer Reaktion kontrolliert. Die Reaktion selbst erfolgt zwischen der Probensubstanz und zugesetzten Reagenzien.

a) Potentiometrie:

Messung des elektrischen Potentials unter weitgehender Vermeidung von Stromfluss (wichtigste Anwendung: elektrische pH-Messung).

b) Konduktometrie:

Messung des elektrischen Widerstandes bzw. der Leitfähigkeit der Probenlösung in Abhängigkeit vom Reagenzzusatz.

c) Voltametrie:

Messung der Spannung zwischen zwei in die Lösung eintauchenden Elektroden bei konstanter Stromstärke durch die Lösung in Abhängigkeit von der Reagenzzugabe.

d) Amperometrie:

Messung des Stromes durch die Lösung zwischen zwei eingetauchten Elektroden bei konstanter angelegter Spannung in Abhängigkeit von der Reagenzzugabe.

Anmerkung: Die Potentiometrie kann in einfachen Fällen auch als Bestimmungsverfahren eingesetzt werden. Z.B. lässt ein gemessener pH-Wert Rückschlüsse auf die Säurekonzentration zu, wenn die Art der Säure und alle anderen anwesenden Stoffe bekannt sind. Wichtiger ist in diesem Zusammenhang die Messung vieler anderer Ionen mit sogenannten "Ionensensitiven Elektroden", mit denen die Konzentrationen diverser Anionen und Kationen über eine Konzentrationsspanne von mehreren Zehnerpotenzen direkt gemessen werden können.

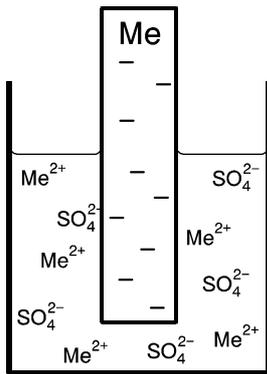
Die Genauigkeit dieser Messungen bleibt allerdings weit hinter den in der Maßanalyse üblichen Werten zurück.

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Fast alle elektrochemischen Erscheinungen und die damit verbundenen Redox-Vorgänge, lassen sich mit Hilfe der sogenannten

ELEKTROCHEMISCHEN SPANNUNGSREIHE erklären.

Taucht man einen Metallstab in eine Salzlösung mit Kationen des selben Metalls (z.B. einen Kupferstab in eine Kupfersulfatlösung oder einen Zinkstab in eine Zinksulfatlösung), so zeigt sich folgender Effekt:



An der Oberfläche des Metallstabes geht Metall in Form von Metallkationen in Lösung, wobei je nach Wertigkeit der Metallionen die entsprechende Anzahl von Valenzelektronen im Stab zurückbleibt. Der Stab lädt sich daher immer negativer auf.

Durch die zunehmende negative Ladung wird es für die folgenden Metallatome immer schwerer Elektronen an den Stab abzugeben und ebenfalls als Kation in Lösung zu gehen. Der Lösevorgang kommt daher bald zum Stillstand. Es herrscht ein dynamisches Gleichgewicht, wobei laufend gleich viele Metallkationen in Lösung gehen, wie Metallkationen aus der Lösung vom Stab angezogen werden und sich unter Elektronenaufnahme an dessen Oberfläche ablagern.

Wird diese Gleichgewichtsladung des Stabes verändert, indem man Elektronen zuführt oder ableitet, so scheidet sich so lange Metall am Stab ab oder es gehen so lange Metallkationen in Lösung, bis die ursprüngliche Ladung des Gleichgewichts wieder eingestellt ist.

(Anmerkung: alle diese Vorgänge verlaufen in der Praxis extrem schnell!)

Wie hoch die Ladung im Gleichgewichtszustand ist, hängt vor allem von der Art des Metalls ab. Einfluss haben darauf auch noch die Temperatur und die Konzentration (genauer die Aktivität) der Metallionen in der Lösung. Um den Einfluss der beiden letzteren Punkte konstant zu halten, hat man als **Standardbedingungen** die Metallionenkonzentration mit **1 mol/L** und die Temperatur mit $25^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$, manchmal auch mit 18°C oder 20°C festgelegt.

Die Stärke der sich einstellenden negativen Ladung, die man als **elektrisches Potential** bezeichnet, ist ein Maß dafür, wie edel oder unedel das betreffende Metall ist.

Je größer sein Bestreben ist Elektronen abzugeben, desto negativer wird sich der Stab aufladen und umso unedler ist es. Unedle Metalle wie Mg oder Zn zeigen also ein viel größeres Bestreben Elektronen abzugeben und in Lösung zu gehen als etwa Cu oder Ag.

Eine für die Praxis sehr wichtige Messung oder Angabe der Ladung (des elektr. Potentials) ist sehr schwierig oder fast unmöglich, wenn man nicht gleichzeitig irgend einen Bezugspunkt annimmt. (Auch Höhenangaben in der Geographie ohne Festlegung eines Null-Niveaus sind praktisch unmöglich.)

Sehr leicht lässt sich aber die Differenz zweier elektrischer Potentiale messen, denn es gilt:

$$\text{elektrische Potentialdifferenz} = \text{elektrische Spannung}$$

Verbindet man zwei unterschiedlich geladene Metallstäbe mit einem Spannungsmesser (Voltmeter), so kann man die Potentialdifferenz direkt ablesen.

Um den Stromkreis zu schließen, müssen auch die beiden Lösungen miteinander verbunden werden. Diese Verbindung muss zwar Ionen (Anionen) durchlassen, soll aber ein Mischen der beiden Lösungen verhindern.

Meist verwendet man dazu einen sogenannten Stromschlüssel. Das ist ein mit einer neutralen Salzlösung (KCl, NaNO₃ usw.) gefülltes Glasrohr, dessen Enden mit einer porösen Schicht verschlossen sind. Eine

andere Möglichkeit ist die Verwendung eines Diaphragmas, d.h. einer halbdurchlässigen, porösen Schicht aus Keramik, Glas usw.

Die Elektronen fließen (durch das Voltmeter oder einen "Verbraucher") vom negativer geladenen Zinkstab zum positiver geladenen Kupferstab.

Da beide Stäbe versuchen, ihr Potential zu halten, gehen laufend die der übergeleiteten Elektronenanzahl entsprechenden Zinkatome in Lösung und es werden am Kupferstab die gleiche Menge Cu²⁺-Ionen unter Elektronenaufnahme als Metall abgeschieden.

Die ganze Kombination (ohne Voltmeter) nennt man **galvanisches Element** oder galvanische Kette, jeden Me-Stab mit der Salzlösung für sich nennt man ein **Halbelement**.

Man könnte nun alle möglichen Halbelemente miteinander kombinieren, und so eine riesige und unübersichtliche Menge an Messwerten erhalten.

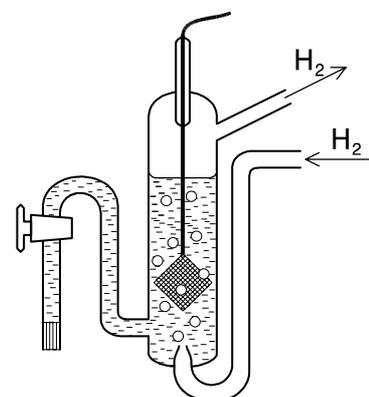
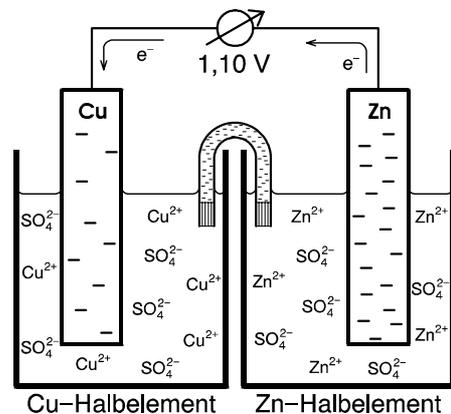
Z.B.:	Cu - Zn	1,10 V	
	Ag - Zn	1,56 V	
	Cu - Ag	0,46 V	usw .

Um besser vergleichen zu können, musste man ein Halbelement als Bezugsbasis auswählen. Dazu hätte man das edelste oder das unedelste Metall, also das höchste oder das niederste Potential wählen können. Aus praktischen Gründen hat man als willkürlichen Nullpunkt das Potential des Wasserstoffhalbelements festgesetzt.

Man nennt dieses Bezugshalbelement meist die

Normal-Wasserstoffelektrode:

Da sich aus Wasserstoffgas kein Stab herstellen lässt, muss man einen kleinen Umweg einschlagen.

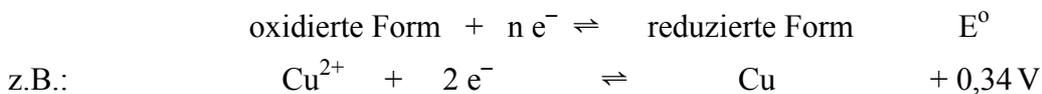


Man benützt die Tatsache, dass viele Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems (bes. das Platin), H_2 an der Oberfläche binden und eine feste Lösung von H_2 im Metall bilden. Das Metall verhält sich dann elektrochemisch wie ein Stab aus H_2 und nicht mehr wie das Metall. Die Normal-Wasserstoffelektrode besteht in der Praxis aus einem Pt-Blech, das zur Vergrößerung der Oberfläche mit feinstem Pt-Staub (Pt-Mohr) überzogen ist. Dieses Pt-Blech taucht in eine Lösung mit einer Protonenaktivität von 1,00 (z.B. 1,153-molare HCl) und wird von H_2 -Gas unter Normaldruck (1,013 Bar) umspült.

Die Zahlenwerte, die man bei der Messung aller möglichen Halbelemente gegen diesen willkürlich festgelegten Nullpunkt erhält, nennt man die **"elektrochemischen Normalpotentiale"** bzw. die **"Standardpotentiale"** (abgekürzt E^0 oder ϵ^0). Sie gelten bei der angegebenen Temperatur (meist $25^\circ C$) und für 1-molare Lösungen. Die Werte liegen zwischen ca. $-3,0$ und $+1,7$ Volt.

Die Aneinanderreihung nennt man **"Elektrochemische Spannungsreihe"**.

Die Angabe erfolgt meist in nachstehender allgemeiner Form:



Spannungsreihe von Metallen

in saurer Lösung

Ox.	\rightleftharpoons	Red.	E^0 in V
Li^+	$+ e^- \rightleftharpoons$	Li	-3,045
K^+	$+ e^- \rightleftharpoons$	K	-2,925
Ca^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Ca	-2,866
Na^+	$+ e^- \rightleftharpoons$	Na	-2,714
Mg^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Mg	-2,263
Al^{3+}	$+ 3 e^- \rightleftharpoons$	Al	-1,662
Mn^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Mn	-1,180
Zn^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Zn	-0,763
Cr^{3+}	$+ 3 e^- \rightleftharpoons$	Cr	-0,744
Fe^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Fe	-0,400
Cd^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Cd	-0,403
Co^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Co	-0,277
Ni^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Ni	-0,250
Sn^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Sn	-0,136
Pb^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Pb	-0,126
H^+	$+ e^- \rightleftharpoons$	H	$\pm 0,000$
Cu^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Cu	+0,337
Ag^+	$+ e^- \rightleftharpoons$	Ag	+0,799
Hg^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Hg	+0,854
Pt^{2+}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Pt	$\approx +1,2$
Au^{3+}	$+ 3 e^- \rightleftharpoons$	Au	+1,498

in basischer Lösung

Ox.	$+ n e^- \rightleftharpoons$	Red.	E^0 in V
Li^+	$+ e^- \rightleftharpoons$	Li	-3,045
$Ca(OH)_2$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Ca + 2 OH^-	-3,02
K^+	$+ e^- \rightleftharpoons$	K	-2,925
Na^+	$+ e^- \rightleftharpoons$	Na	-2,714
$Mg(OH)_2$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Mg + 2 OH^-	-2,690
$Al(OH)_4^-$	$+ 3 e^- \rightleftharpoons$	Al + 4 OH^-	-2,33
$Mn(OH)_2$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Mn + 2 OH^-	-1,55
$Zn(OH)_4^{2-}$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Zn + 4 OH^-	-1,215
$Cr(OH)_4^-$	$+ 3 e^- \rightleftharpoons$	Cr + 4 OH^-	-1,27
$Sn(OH)_3^-$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Sn + 3 OH^-	-0,909
$Fe(OH)_2$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Fe + 2 OH^-	-0,877
$Cd(OH)_2$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Cd + 2 OH^-	-0,809
$Co(OH)_2$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Co + 2 OH^-	-0,73
$Ni(OH)_2$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Ni + 2 OH^-	-0,72
$Sb(OH)_4^-$	$+ 3 e^- \rightleftharpoons$	Sb + 4 OH^-	-0,66
$Pb(OH)_3^-$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Pb + 3 OH^-	-0,540
$Cu(OH)_2$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Cu + 2 OH^-	-0,22
$HgO + H_2O$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Hg + 2 OH^-	+0,098
$Pt(OH)_2$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Pt + 2 OH^-	+0,15
$Ag_2O + H_2O$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	2 Ag + 2 OH^-	+0,345
$H_2AuO_3^- + H_2O$	$+ 3 e^- \rightleftharpoons$	Au + 4 OH^-	+0,70

Die Spannung, die man zwischen zwei beliebigen Halbelementen messen kann, ist die Differenz der beiden Standardpotentiale.

z.B.: Cu - Zn - Element (Daniell-E.) : $+0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$

Zu beachten ist, dass bei den obigen Redoxpotentialen unterschieden werden muss, ob die Reaktion in stark saurer oder in stark alkalischer Lösung abläuft. Im letzteren Fall kommt es in vielen Fällen zur Bildung unlöslicher Me-Hydroxide oder von Metallat-Anionen (andere Aktivitätsverhältnisse)!

Ähnlich wie für die obigen sehr einfachen Redox-Vorgänge, lassen sich auch für alle anderen Vorgänge mit Elektronenübergängen die Standardpotentiale angeben, auch wenn keine Metalle sondern nur Nichtmetalle bzw. Metallionen dabei vorkommen. (Die Spannungsmessungen sind dabei natürlich nicht so einfach wie bei Metallelektroden und die Werte sind oft nur über Umwege zu ermitteln bzw. zu errechnen.)

Auch hier steht die oxidierte Form links, die reduzierte Form rechts. Zusätzlich werden auch alle zum Ablauf nötigen Reaktionspartner angeführt.

Ox.	+ n e ⁻	⇌	Red.	E° in V	a(H ⁺ , OH ⁻) = 1
S + 2 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	H ₂ S	+ 0,142	sauer
S	+ 2 e ⁻	⇌	S ²⁻	- 0,447	basisch
I ₂	+ 2 e ⁻	⇌	2 I ⁻	+ 0,536	sauer – basisch
Br ₂	+ 2 e ⁻	⇌	2 Br ⁻	+ 1,065	sauer – basisch
Cl ₂	+ 2 e ⁻	⇌	2 Cl ⁻	+ 1,360	sauer – basisch
NO ₃ ⁻ + 3 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	HNO ₂ + H ₂ O	+ 0,940	sauer
Sn ⁴⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Sn ²⁺	+ 0,154	sauer
Sn(OH) ₆ ²⁻	+ 2 e ⁻	⇌	Sn(OH) ₃ ⁻ + 3 OH ⁻	- 0,93	basisch
Fe ³⁺	+ e ⁻	⇌	Fe ²⁺	+ 0,771	sauer
Fe(OH) ₃	+ e ⁻	⇌	Fe(OH) ₂ + OH ⁻	- 0,559	basisch
2 Hg ²⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Hg ₂ ²⁺	+ 0,908	sauer
PbO ₂ + 4 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Pb ²⁺ + 2 H ₂ O	+ 1,455	sauer
PbO ₂ + H ₂ O	+ 2 e ⁻	⇌	PbO + 2 OH ⁻	+ 0,247	basisch
Ce ⁴⁺	+ e ⁻	⇌	Ce ³⁺	+ 1,28	sauer
MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺	+ 5 e ⁻	⇌	Mn ²⁺ + 4 H ₂ O	+ 1,51	sauer
MnO ₂ + 4 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Mn ²⁺ + 2 H ₂ O	+ 1,23	sauer
S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	2 HSO ₄ ⁻	+ 2,18	sauer
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ⁺	+ 6 e ⁻	⇌	2 Cr ³⁺ + 7 H ₂ O	+ 1,33	sauer
CrO ₄ ²⁻ + 4 H ₂ O	+ 3 e ⁻	⇌	Cr(OH) ₃ + 5 OH ⁻	- 0,13	basisch
H ⁺	+ e ⁻	⇌	H·	- 2,107	sauer
H ₂ O	+ e ⁻	⇌	H· + OH ⁻	- 2,935	basisch
H ₂	+ 2 e ⁻	⇌	2 H ⁻	- 2,25	sauer – basisch
O ₂ + 2 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	H ₂ O ₂	+ 0,682	sauer
HO ₂ ⁻ + H ₂ O	+ 2 e ⁻	⇌	3 OH ⁻	+ 0,878	basisch
½O ₂ + 2 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	H ₂ O	+ 1,229	sauer
O ₂ + 2 H ₂ O	+ 4 e ⁻	⇌	4 OH ⁻	+ 0,401	basisch

Abhängigkeit der Potentiale von der Temperatur und der Konzentration

Die Standardpotentiale lassen sich mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung auf die jeweiligen Potentiale für jede beliebige Temperatur bzw. Konzentration der einzelnen Reaktionspartner umrechnen. In ihrer allgemeinsten Form lautet die Nernst'sche Gleichung:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod a_{\text{ox.}}}{\prod a_{\text{red.}}}$$

darin bedeuten: R . . . universelle Gaskonstante (8,31441 J/K·mol)

T . . . absolute Temperatur

z . . . Anzahl der übergehenden Elektronen

F . . . Faraday-Konstante (96484,56 As/mol)

$\prod a_{\text{ox.}}$ bzw. $\prod a_{\text{red.}}$. . . Produkte der Aktivitäten aller reagierenden Stoffe der oxidierten bzw. reduzierten Seite (evtl. mit Hochzahl)

Wissenswertes:

- a) Die **Faraday-Konstante** gibt die Ladung von einem Mol Elektronen (oder einem Mol eines anderen einwertigen Ions) an, wie bereits aus ihrer Dimension zu erkennen ist.

Die Ladung eines Elektrons beträgt $1,602189 \cdot 10^{-19}$ As (alte Bezeichnung: Coulomb [C]). Das Produkt dieser Zahl mit der Avogadro'schen Zahl ($6,022045 \cdot 10^{23}$ Teilchen/mol) ergibt eben diese Konstante "F". Um z.B. bei einer Elektrolyse ein Mol eines einwertigen Metalls (oder ein halbes Mol eines zweiwertigen Metalls) abzuscheiden, muss 96485 Sekunden (das sind 26,80 Stunden) lang ein Strom von 1 Ampere fließen (bei 100% Stromausbeute!).

Diese Tatsachen bilden die Grundlage für die bereits 1833 von Michael Faraday (engl. Phys.) aufgestellten **Faraday'schen Gesetze**:

- 1.: Die abgeschiedene Stoffmasse **m** ist direkt proportional der Stromstärke **I** und der Zeit **t** des Stromflusses durch den Elektrolyten.

$$m(\text{Stoff}) = k \cdot I \cdot t$$

- 2.: Die durch gleich große Elektrizitätsmengen aus verschiedenen Elektrolyten abgeschiedenen Stoffmassen verhalten sich zueinander wie die jeweiligen Äquivalentmassen der Stoffe.

- b) Für die meisten Anwendungen lassen sich einige Vereinfachungen treffen:

Betrachtet man die Nernst'sche Gleichung, so enthält sie einige konstante Zahlenwerte, die man natürlich zu einer einzigen Konstante zusammenziehen kann.

Diese Zahlenwerte sind die Gaskonstante und die Faraday-Konstante.

In der Praxis rechnet man immer mit dem dekadischen Logarithmus. Der in der Gleichung vorkommende natürliche Logarithmus wird daher mit dem Umrechnungsfaktor 2,30259 (= ln 10) multipliziert, welcher ebenfalls eine Konstante darstellt. Zieht man diese unveränderlichen Zahlenwerte zusammen, erhält man eine stark vereinfachte Form der Gleichung:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0001984 \cdot T}{z} \cdot \lg \frac{\prod a_{\text{ox.}}}{\prod a_{\text{red.}}}$$

Für eine gegebene Temperatur (z.B. Standardtemperatur 25 °C) ergibt sich dann für die Nernst'sche Gleichung der Ausdruck:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,05916}{z} \cdot \lg \frac{\prod a_{\text{ox.}}}{\prod a_{\text{red.}}}$$

Den Zahlenwert 0,05916 nennt man oft den sogenannten **Nernst-Faktor**.

Für die Temperaturen 18 °C bzw. 20 °C besitzt er die Werte 0,05777 bzw. 0,05817 .

Für die Praxis bedeutet der Nernst-Faktor, dass eine Änderung der Konzentration in der Lösung eines Halbelementes auf 1/10 oder auf den 10-fachen Wert, eine Änderung der Spannung gegen ein beliebiges anderes Halbelement von 59,16 Millivolt bewirkt.

- c) In den Bruch nach dem \lg kann man meist ohne großen Fehler statt der Aktivitäten die wahren Konzentrationen der einzelnen reagierenden Stoffe einsetzen (wie beim MWG).

Darüber hinaus besitzen Feststoffe (z.B. Metallelektroden oder aus der Lösung abgeschiedene Feststoffe) definitionsgemäß die Aktivität = 1,0 (d.h. sie brauchen im Bruch nicht aufzuscheinen). Das Gleiche gilt auch für das mitreagierende Wasser, wenn es wie meist im großen Überschuss (z.B. als Lösungsmittel) vorliegt.

Bei reagierenden Gasen kann man für die Aktivität den jeweiligen Partialdruck einsetzen, solange dieser nicht zu hoch ist.

Einzelne praktische Anwendungen und Auswirkungen

Beispiel: Cu-Halbelement bei 25 °C, $c(\text{CuSO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0592}{z} \cdot \lg \frac{\prod a_{\text{ox.}}}{\prod a_{\text{red.}}} = 0,337 + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{0,1}{1} = 0,337 - 0,0296 = 0,307 \text{ V}$$

Beispiel: Redox-Paar Mn(II)-salz / Permanganat bei verschiedenen pH-Werten und 20 °C :

$$E = 1,51 + \frac{0,0582}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Bei diesem Beispiel sieht man die starke Abhängigkeit des Redoxpotentials und damit der Oxidationskraft von Permanganat von der Wasserstoffionenkonzentration.

Angenommen wird eine Lösung mit $c(\text{MnSO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$.

Berechnet wird das Potential bei verschiedenen pH-Werten:

$$\text{pH} = 0: \Rightarrow [\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$$

$$E = 1,51 + \frac{0,0582}{5} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot 1^8}{0,1} = 1,51 + 0,0116 \cdot \lg 1 = 1,51 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 1: \Rightarrow [\text{H}^+] = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$E = 1,51 + \frac{0,0582}{5} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot 0,1^8}{0,1} = 1,51 + 0,0116 \cdot \lg 10^{-8} = 1,42 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 5: \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

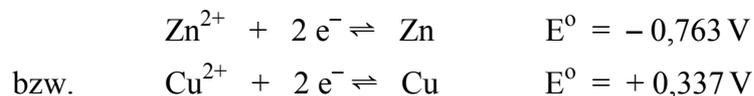
$$E = 1,51 + \frac{0,0582}{5} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot (10^{-5})^8}{0,1} = 1,51 + 0,0116 \cdot \lg 10^{-40} = 1,05 \text{ V}$$

Anmerkung: Bei Anwesenheit von zu wenig Säure tritt ein anderer Reaktionsmechanismus in den Vordergrund und es erfolgt nur eine Reduktion von Mn(VII) zu Mn(IV):



Betrachtet man das Cu - Zn - Element, so läuft in diesem eine ganz normale Redoxreaktion ab, bei der Cu^{2+} -Ionen durch metallisches Zink zu Cu-Metall reduziert werden, bzw. bei welcher Zn-Metall durch Cu^{2+} -Ionen zu Zn^{2+} -Ionen oxidiert werden.

Wie bei dieser Reaktion, müssen auch bei jeder anderen Redoxreaktion zwei einzelne Redoxgleichgewichte aufeinander treffen. Hier sind es die Gleichgewichte:



Mit Hilfe der Redoxpotentiale ist es nun möglich festzulegen, welcher der Stoffe in den beiden Redoxgleichgewichten oxidiert und welcher reduziert wird.

Aus den bisherigen Erläuterungen lässt sich folgende, praktisch immer gültige Regel ableiten:

Treffen zwei einzelne Redoxgleichgewichte mit unterschiedlichen Redoxpotentialen zusammen, so gibt die (rechtsstehende) reduzierte Form des Gleichgewichts mit dem negativeren Potential Elektronen ab, bildet also das Reduktionsmittel und wird dabei selbst oxidiert.

Die oxidierte Form des anderen Gleichgewichts (mit dem positiveren Potential) nimmt die Elektronen auf, bildet also das Oxidationsmittel und wird selbst reduziert.

Kurz gefasst, reagiert also immer die rechte Seite (die reduzierte Form) der Reaktion mit negativerem Potential mit der linken Seite (der oxidierten Form) der Reaktion mit dem positiveren Potential.

Kombination von zwei gleichartigen Halbelementen

Bildet man ein galvanisches Element aus zwei Silberstäben, wobei einer in eine 2-molare und der andere in eine 0,1-molare Silbernitratlösung eintaucht, so besitzen die beiden Halbelemente gemäß der Nernst'schen Gleichung unterschiedliche Potentiale:

1. Halbelement: $[\text{Ag}^+] = 2 \text{ mol/L}$

$$E = 0,799 + \frac{0,0582}{1} \cdot \lg \frac{2}{1} = 0,799 + 0,0582 \cdot \lg 2 = 0,817 \text{ V}$$

2. Halbelement: $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol/L}$

$$E = 0,799 + \frac{0,0582}{1} \cdot \lg \frac{0,1}{1} = 0,799 + 0,0582 \cdot \lg 0,1 = 0,741 \text{ V}$$

Verbindet man die beiden Silberelektroden mit einem Voltmeter, so stellt man eine Spannung von $0,817 - 0,741 = 0,076 \text{ Volt}$ fest. Lässt man den Strom fließen, so wird der Silberstab 2 langsam gelöst und damit die Silberkonzentration in der Lösung und somit das Potential höher. Die Elektronen fließen zum Stab 1, an dem sich Silber aus der Lösung abscheidet. Durch die abnehmende Silberkonzentration sinkt das Potential von Halbelement 1.

Durch den Stromfluss kommt es also zu einem Ausgleich der Konzentrationen, die Spannung sinkt gegen Null. Ein galvanisches Element aus zwei gleichartigen Halbelementen mit unterschiedlicher Salzkonzentration nennt man eine **Konzentrationskette**.

Die bei der Redoxreaktion freiwerdende Energie kann man als elektrische Energie gewinnen. Sie entspricht bei Konzentrationsketten ungefähr der Verdünnungswärme.

Kombination von verschiedenartigen Halbelementen

Für den Ablauf der Reaktion ist eine Trennung der beiden Halbelemente nicht nötig und bei den meisten Redoxreaktionen auch nicht möglich. Es kommt dann eben zu einem direkten Übergang der Elektronen, also zu einem "Kurzschluss". Die Energie wird dann meist als Wärme frei.

Taucht man einen Eisenstab in eine Kupfersulfatlösung, so gibt das Eisen Elektronen an die Cu^{2+} -Ionen ab und geht als Fe^{2+} in Lösung, während die Cu^{2+} -Ionen als metallische Kupferschicht auf dem Stab abgeschieden werden. Ein Kupferstab in einer Eisen(II)-Lösung bleibt unverändert.

Analog verhält es sich auch mit allen anderen Kombinationen aus der Spannungsreihe. Die (rechte) reduzierte Form eines Redoxvorganges mit negativerem Potential reduziert die (linke) oxidierte Form aller Redoxvorgänge mit positiverem Potential.

Taucht man einen Stab eines Metalls mit negativem Standardpotential in eine ca. 1-molare H^+ -Lösung (= Säure), so werden die Protonen zu Wasserstoffgas reduziert und die entsprechende Metallmenge wird in Lösung gehen.

Das bedeutet, Metalle mit negativen Standardpotentialen werden von nichtoxidierenden Säuren unter H_2 -Entwicklung angegriffen bzw. gelöst, Metalle mit positiven Potentialen (z.B. Cu) nicht.

Leitet man umgekehrt Wasserstoffgas in Salzlösungen von Edelmetallen ein, so werden diese zum Metall reduziert.

Das Potential von Wasserstoff bei pH = 7 (neutrale Lösung) beträgt:

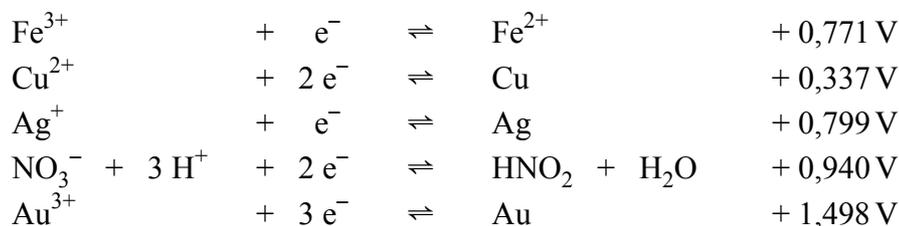
$$E = 0,000 + 0,0592 \cdot \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ Volt}$$

Das bedeutet, dass alle Metalle mit negativerem Potential als ca. -0,41 Volt bereits von neutralem Wasser unter Wasserstoffentwicklung angegriffen werden. (Durch gelöstes CO₂ besitzt Wasser meist pH-Werte zwischen 5,5 und 6 und Wasserstoffpotentiale von -0,32 bis -0,36 V!)

Zum Auflösen der sogenannten Edelmetalle benötigt man Oxidationsmittel bzw. oxidierende Säuren. FeCl₃-Lösung löst z.B. Kupfer auf unter Bildung von FeCl₂ und CuCl₂.

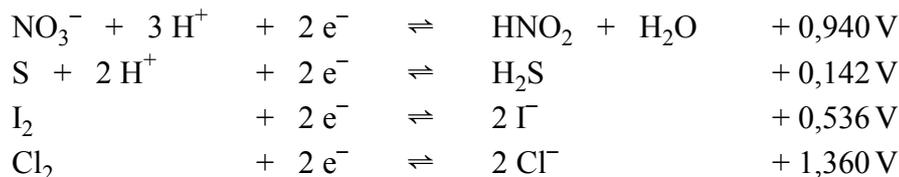
Silber wird so nicht gelöst. Man vergleiche die Einzelpotentiale!

Salpetersäure oxidiert und löst z.B. Kupfer und Silber, kann aber Gold wegen seines zu hohen Potentials nicht angreifen ("Scheidewasser").

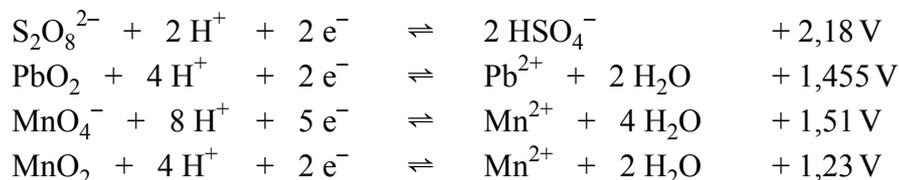


(Umgekehrt müssten Goldsalzlösungen salpetrige Säure zu Salpetersäure oxidieren und dabei elementares Gold ausscheiden.)

Nitrat besitzt in saurer Lösung auch höheres Potential als Schwefel und Iod aber tieferes Potential als Chlor. Es oxidiert daher Sulfid zu Schwefel und Iodid zu Iod, aber nicht Chlorid zu Chlor.



Peroxodisulfat oxidiert Nitrit, Sulfid, Chlorid, Bromid und Iodid, aber auch Mangan(II)-Salze.



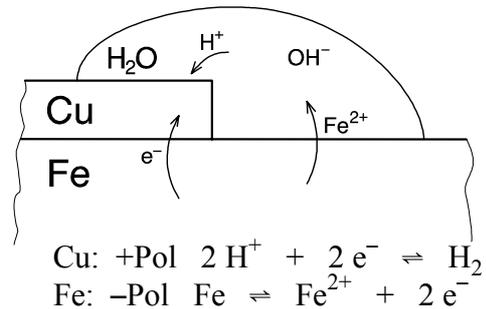
Zinn(II)-Salze (+0,15 V) reduzieren Fe³⁺ zu Fe²⁺ (+0,77 V), aber nicht zu Eisen (-0,40 V). Sie reduzieren Hg(II)-Chlorid zu Hg(I)-Chlorid und dieses in weiterer Folge zu Quecksilber (+0,63 bzw. +0,27 V).

Stark saure Permanganatlösung oxidiert Chlorid, Bromid und Iodid jeweils zu den Elementen, bei pH 5 wird Chlorid nicht mehr oxidiert !

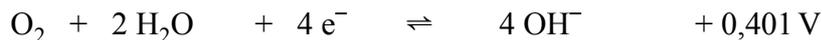
Korrosion

Fast alle Korrosionserscheinungen sind elektrochemische Vorgänge und lassen sich mit Hilfe der Spannungsreihe erklären. In den meisten Fällen kommt es zur Bildung von galvanischen Ketten. Die drei Hauptursachen dafür sind:

- a) In wässrigen Medien mit pH-Werten < 4 reicht die Protonenkonzentration aus um die vom Metall abgegebenen Elektronen aufzunehmen. Die entstehenden H-Atome vereinigen sich zu H_2 -Molekülen, das Metall geht als Kation in Lösung bzw. fällt durch Hydrolyse als Metallhydroxid aus. Man spricht von "**Wasserstoff-Korrosion**".
- b) Das elektrisch leitfähige Berühren zweier unterschiedlicher Metalle bei Anwesenheit von Wasser (Kontaktelement, Lokalelement). Die beiden Metalle verhalten sich wie zwei Halbelemente, die elektrisch kurzgeschlossen sind. Das unedlere Metall gibt Kationen in die wässrige Phase ab und würde sich seinem unedlen Charakter entsprechend negativ aufladen. Da die Elektronen zum edleren Metall abgeleitet werden, kann der dynamische Gleichgewichtszustand nicht erreicht werden und der Lösevorgang läuft weiter, bis das gesamte Metall umgesetzt ist. Das edlere der beiden Metalle wird negativer aufgeladen, als es seinem Charakter entspricht. An seiner Oberfläche werden die Kationen mit dem positivsten Potential entladen und abgeschieden, die in der wässrigen Phase vorhanden sind. Das sind in den meisten Fällen Wasserstoffionen, da ja Kationen des edleren Metalls in der Flüssigkeit nicht enthalten sind. Man spricht von "**elektrochemischer Korrosion**".

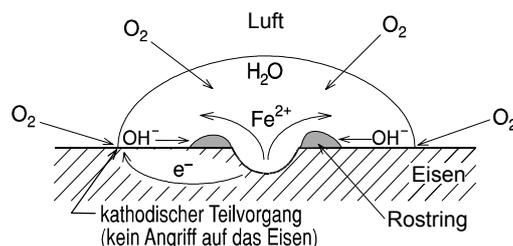
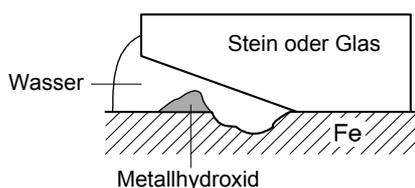


- c) Bei Anwesenheit von Wasser oder Feuchtigkeit auf einheitlichen Metallen durch unterschiedlichen O_2 -Partialdruck und der dadurch verursachten Bildung von Konzentrationsketten (des Sauerstoffs). Leicht einzusehen ist die Tatsache, dass in mit Wasser gefüllten Spalten und Ritzen, die Konzentration des gelösten O_2 im Inneren geringer ist als in der Nähe des Luftzutritts. Eines der beteiligten Halbelemente ist die sogenannte "Sauerstoffelektrode":



Die vom sich lösenden Metall abgegebenen e^- werden vom gelösten O_2 aufgenommen. Je geringer die O_2 -Konzentration in der Flüssigkeit, desto niedriger ist das Potential dieses Halbelements. Die Reaktion des O_2 mit den e^- erfolgt daher im sauerstoffreichsten Bereich mit dem höchsten Potential. Die gebildeten Hydroxyionen wandern in das Spaltinnere, wo wegen der Überschreitung des Löslichkeitsprodukts Me-Hydroxid ausgefällt wird. Durch die dadurch bewirkte Verarmung der Lösung an Me-Ionen geht besonders im O_2 -armen, inneren Bereich mehr Metall in Lösung (Korrosion). Die zurückbleibenden e^- reagieren hauptsächlich im O_2 -reicheren, äußeren Bereich. Die Korrosion erfolgt daher im Inneren von Spalten oder von tiefen Kratzern oder im Zentrum von Wassertropfen.

Man spricht von "**Sauerstoff-Korrosion**".



ELEKTROGRAVIMETRIE

Theoretische Grundlagen und Arbeitsprinzip der Analysenmethode

Bei dieser Methode wird das Analyseergebnis direkt durch den Ablauf einer elektrochemischen Reaktion mit der Probensubstanz erhalten. Der fließende Strom wirkt als Reagenz.

Aus der zu analysierenden Lösung wird nach entsprechender Probenvorbereitung mittels Gleichstrom der zu bestimmende Stoff auf einer Elektrode in einer gut wägbaren Form abgeschieden und ausgewogen. Am häufigsten erfolgt die Abscheidung in metallischer Form auf der Kathode. Seltener ist eine Abscheidung von Metalloxiden auf der Anode (z.B. PbO_2 , MnO_2).

Damit ein Metall elektrogravimetrisch bestimmbar ist, müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt werden:

Vor allem müssen die an der Elektrode abgeschiedenen Niederschläge in dichter, porenfreier Form, wenn möglich mit glatter Oberfläche erhalten werden. Niederschläge in nadeliger oder pulvriger Form sind meist ungeeignet, weil sie sich schwer sauberspülen lassen und meist schon vor der Wägung teilweise abfallen.

Die Form der Abscheidung wird stark von den Arbeitsbedingungen beeinflusst. Besonders eine gewisse Stromdichte (meist 0,5 – 1 Ampere pro 100 cm^2 Elektrodenoberfläche) darf nicht überschritten werden.

Bei Proben mit mehreren verschiedenen Metallen können diese durch geeignete Wahl der Spannung und der anderen Arbeitsbedingungen getrennt nacheinander abgeschieden werden. Als grobe Regel gilt dabei, dass sich zwei Metalle dann gut trennen lassen, wenn sich ihre Standardpotentiale um mindestens 0,2 Volt unterscheiden. An der Kathode abgeschieden wird jeweils das edelste der Metalle bei niedriger Spannung, und erst anschließend bei jeweils etwas erhöhter Spannung die Metalle mit negativeren Potentialen.

Wählt man die Elektrolysespannung zu hoch, so wird gleichzeitig mit dem Metall auch gasförmiger Wasserstoff abgeschieden und man erhält poröse Niederschläge die sich kaum auswaschen lassen und oft auch leicht abfallen.

Besonders schöne, dichte und glatte Metallschichten auf der Elektrode erhält man meist aus komplexen Metallsalzlösungen. Überhaupt spielen die vorhandenen Anionen und der pH-Wert eine große Rolle.

Als Material für die Elektroden verwendet man fast immer Platin oder Platin-Iridiumlegierungen. Die Kathode besteht meist aus einem zylinderförmig gebogenen Drahtnetz. Die Anode wird bei der Elektrolyse im Inneren dieses Netzzylinders angeordnet und besteht entweder ebenfalls aus einem etwas kleineren Netzzylinder oder aus einem stärkeren, schraubenförmig gewendeltem Platindraht. Manchmal ist die Anode auch als Rührer ausgebildet.

Um die **Elektrolyse zu beschleunigen**, wird oft bei **höherer Temperatur** und unter **kräftigem Rühren** gearbeitet. Wegen der dadurch etwas **erhöhten Leitfähigkeit** der Lösung kann man mit **höherer Stromdichte** arbeiten, **ohne dass die Spannung erhöht werden muss** (was ja eine schlechtere Abscheidungsqualität bewirken könnte). Zum Rühren verwendet man meist einen Magnetrührer.

Bei der **praktischen Ausführung taucht man die Kathode zu Beginn nicht ganz ein**, sondern lässt sie ca. 1 cm aus der Flüssigkeit herausschauen. Um das Ende der Abscheidung festzustellen, wird sie nach entsprechender Zeit etwas weiter eingetaucht und nach einigen Minuten beobachtet, ob sich auf den vorher blanken Stellen noch etwas Metall abgeschieden hat. Eine andere Möglichkeit besteht darin, mit Tüpfelreaktionen auf noch vorhandenes Metall in der Lösung zu prüfen.

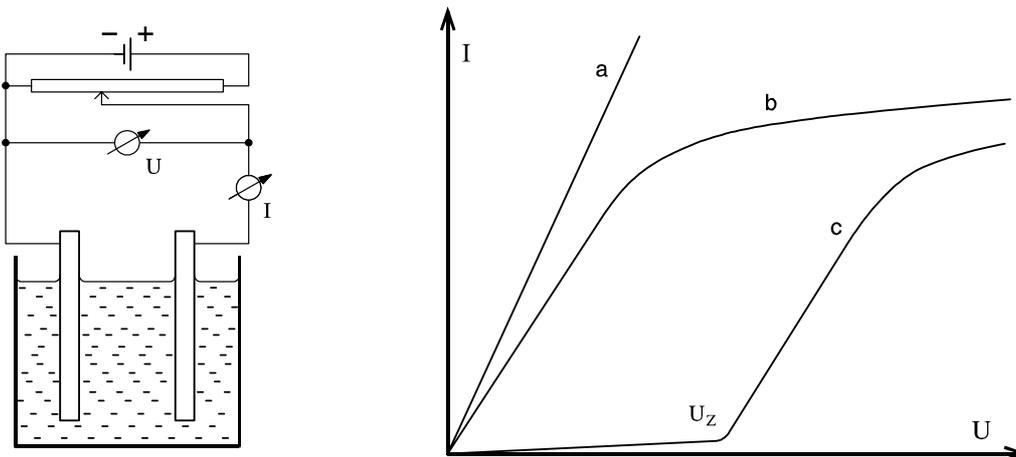
Zu Beginn der Elektrolyse wird am Gerät eine gewisse, von der Probe abhängige Spannung und damit auch eine von der Elektrodenoberfläche abhängige bestimmte Stromstärke (d.h. die Stromdichte) eingestellt. (Die Abscheidung jedes Metalls erfolgt innerhalb eines relativ engen Spannungsbereiches, der aber auch von anderen Stoffen im Elektrolyt abhängt. Darunter scheidet sich das Metall noch nicht ab, darüber werden zusätzlich auch schon andere evtl. anwesende Substanzen wie andere Metalle oder Wasserstoff abgeschieden.) Das Ende der Elektrolyse macht sich meist durch ein Absinken des Stromes bemerkbar. Wenn nicht die Gefahr besteht, dass sich ein anderes Metall aus der Lösung abscheidet, kann man am Schluss für einige Minuten die Spannung um 0,3 – 0,5 Volt erhöhen.

Strom - Spannungskurven

- a) Wird eine gewisse Spannung nicht an die Elektroden einer Elektrolyse sondern an einen rein ohm'schen Widerstand angelegt (z.B. an einen Heizdraht), dann gilt das Ohm'sche Gesetz:

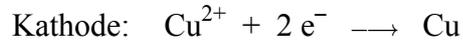
$$I = \frac{U}{R}$$

Misst man die Stromstärke in Abhängigkeit von der jeweils angelegten Spannung, so ergibt sich ein streng linearer, direkt proportionaler Zusammenhang. Im I/U-Diagramm erhält man (bei konstanter Temperatur) eine Gerade durch den Koordinatenschnittpunkt (**Kurve a**).



Der Stromtransport im Metall erfolgt durch die Wanderung der relativ leicht beweglichen Valenzelektronen (Strom fließt vom + Pol zum – Pol, Elektronenbewegung vom – Pol zum + Pol). Der Strom kann beliebig lang fließen, die Metalle werden dadurch überhaupt nicht verändert. Man nennt sie **Leiter 1. Klasse**.

- b) Taucht man zwei Kupferelektroden in eine Kupfersalzlösung, so besitzen die beiden zueinander keine Spannung, da sowohl das Elektrodenmaterial als auch die Elektrolytzusammensetzung gleich sind. Legt man von 0 Volt beginnend Spannung an, so steigt mit dieser auch der Strom. Am + Pol (der Anode) gehen der Stromstärke entsprechend viele Cu-Atome als Ionen in Lösung und wandern durch den Elektrolyt. Am – Pol (der Kathode) werden die gleiche Menge Cu^{2+} -Ionen unter Aufnahme von je $2 e^-$ wieder als Metall abgeschieden.



In der Praxis dient diese Art der Elektrolyse meist zur Reinigung des betreffenden Metalls (z.B. zur Kupfer-Raffination). Die Anode besteht dann z.B. aus Rohkupfer, das auch noch kleine Mengen edlerer und unedlerer Metalle enthält. Die unedleren Metalle gehen zwar in Lösung, werden an der Kathode aber nicht abgeschieden, solange Cu-Ionen in der Lösung sind. Der Elektrolyt wird also zunehmend verunreinigt und muss von Zeit zu Zeit erneuert werden. Die in der Anode enthaltenen edleren Metalle würden erst dann an der Anode oxidiert werden und damit in Lösung gehen, wenn das gesamte (unedlere) Kupfer der Anode verbraucht ist. Während der normal ablaufenden Raffination fallen sie daher ungelöst als sehr feiner Anodenschlamm ab und können durch eine entsprechende Aufarbeitung gewonnen werden. Das so gewonnene Elektrolytkupfer besitzt je nach Arbeitsbedingungen eine Reinheit von 99,98% oder noch besser.

Steigert man die Spannung und damit die Stromstärke, so kommt es im näheren Bereich der Kathode zu einer Verarmung an Cu-Ionen und bei der Anode zur Bildung eines Bereiches mit erhöhter Cu^{2+} -Konzentration, weil die Cu-Ionen nicht schnell genug diffundieren können. Es bildet sich so innerhalb der Elektrolysevorrichtung eine Konzentrationskette, deren Spannung der angelegten Spannung entgegenwirkt. (Die zur Elektrolyse wirksame Spannung ist also um diese Spannung geringer als die angelegte Spannung.) Die Folge dieser Erscheinung ist, dass der Strom nicht mehr linear mit der Spannung ansteigt (**Kurve b**).

Im Extremfall wird eine gewisse Stromstärke nicht überschritten, auch wenn man die Spannung weiter erhöht, weil die engste Umgebung der Kathode praktisch frei von Metallionen ist und laut Nernst'scher Gleichung ihr Potential in Richtung hoher negativer Werte verschoben wird. Umgekehrtes gilt für den Anodenbereich. Diese höchste Stromstärke entspricht dann der Anzahl der Metallionen, die pro Zeiteinheit aus der Umgebung zur Elektrodenoberfläche diffundieren können (\longrightarrow Diffusionsstrom).

Diese ganzen Sättigungserscheinungen treten umso eher auf, je kleiner die Elektrodenoberfläche ist. Zurückgedrängt werden sie durch Erhöhung der Temperatur (höhere Beweglichkeit der Ionen) und Rühren der Lösung.

(Daher kann man in der Elektrogravimetrie durch Temperaturerhöhung und Rühren die Metallabscheidung beschleunigen ohne die Spannung zu erhöhen und damit die Abscheidungsqualität zu gefährden.)

Das Entstehen einer Gegenspannung nennt man **Polarisation**, in diesem speziellen Fall Konzentrationspolarisation. Senkt man Strom und Spannung, so kommt es zu einem Konzentrationsausgleich. Der ganze Vorgang ist also reversibel bzw. umkehrbar und man spricht bei den Cu-Elektroden in der Cu-Lösung von **nicht polarisierbaren Elektroden**.

- c) Taucht man zwei Platinelektroden in eine Cu-Sulfatlösung, so zeigen diese zueinander keine Spannung, da sowohl das Elektrodenmaterial als auch die Elektrolytzusammensetzung übereinstimmen. Legt man von 0 Volt beginnend eine langsam steigende Spannung an, so fließt zunächst fast kein Strom. Erst ab einer gewissen Spannung beginnt die Stromkurve (**Kurve c**) anzusteigen, und zeigt dann eine ähnliche Form wie Kurve b. Dabei wird dann an der Kathode Kupfer, und an der Anode Sauerstoffgas abgeschieden.

Dieses Verhalten ist typisch für nichtangreifbare Elektroden und leicht zu erklären:

Bereits beim Anlegen einer sehr geringen Spannung wandern Metallionen zur Kathode und lagern sich unter Elektronenaufnahme in Spuren auf dieser ab. Umgekehrt scheidet sich an der Anode etwas Sauerstoff ab. Durch diese beiden Vorgänge bilden sich aber zwei unterschiedliche Halbelemente (ein Sauerstoff-Halbelement und ein Cu-Halbelement), die eine Gegenspannung zur angelegten Spannung liefern. Erst wenn die angelegte Spannung diese Gegenspannung übersteigt, kommt es zum Ansteigen des Stromes und erst dann setzt die eigentliche Elektrolyse ein. Schaltet man die angelegte Spannung ab, so zeigt das Voltmeter noch einige Zeit eine gewisse Spannung an, die erst langsam zusammenbricht.

Die Pt-Elektroden wurden durch die angelegte Spannung polarisiert. Die dazu nötige Energie kann zumindest theoretisch zurückgewonnen werden.

Man spricht von **reversibler Polarisation**.

Die aus den obigen Gründen für eine Elektrolyse mindestens nötige Spannung (Knick im I/U-Diagramm) nennt man **Zersetzungsspannung**. Sie hängt ab vom Elektrodenmaterial, der Konzentration der Ionen, von der Art der Kationen aber auch von den anwesenden Anionen. Besonders anwesende Komplexbildner haben einen starken Einfluss, weil sie auch die Metallionenkonzentration regeln. Je nach Elektrodenmaterial und ablaufenden Reaktionen besitzt auch die sogenannte Überspannung (besonders die von Sauerstoff an der Anode) einen merkbaren Einfluss auf die Zersetzungsspannung. Wegen dieser zahlreichen Möglichkeiten ist die Zersetzungsspannung kaum zu berechnen und wird in praktischen Versuchen bestimmt.

Beispiele für Zersetzungsspannungen 1-molarer Lösungen an Pt-Elektroden:

H ₂ SO ₄	1,67 V	AgNO ₃	0,70 V	CoSO ₄	1,92 V
HNO ₃	1,69 V	CuSO ₄	1,49 V	CoCl ₂	1,78 V
HCl	1,31 V	Pb(NO ₃) ₂	1,52 V	NiSO ₄	2,09 V
HI	1,16 V	CdSO ₄	2,03 V	NiCl ₂	1,85 V
H ₃ PO ₄	1,70 V	Cd(NO ₃) ₂	1,98 V	ZnSO ₄	2,35 V
CH ₃ COOH	1,57 V	CdCl ₂	1,88 V	ZnCl ₂	2,28 V
NaOH	1,69 V				
NH ₄ OH	1,74 V				

In den Fällen der Kurven b und c erfolgt der Stromtransport durch die Lösung durch die Wanderung von Ionen, die dann an den Elektroden ihre Ladung ausgleichen, was gleichzeitig zur Abscheidung des betreffenden Stoffes führt. Die Zusammensetzung der Elektrolytlösung ändert sich durch den Stromtransport. Man spricht von **Leitern 2. Klasse**.

Überspannung

Auch viele relativ unedle Metalle wie Ni, Co, Fe, Cd und Zn können unter geeigneten Umständen elektrolytisch abgeschieden werden, obwohl gemäß Spannungsreihe vor diesen Metallen eigentlich Wasserstoffgas abgeschieden werden sollte.

Verhindert wird die Wasserstoffabscheidung auf zweifache Weise:

1. Durch Herabsetzen der Protonenkonzentration, indem man in alkalischer Lösung arbeitet. (z.B. liegt entsprechend der Nernst'schen Gleichung das Potential des Wasserstoffs bei pH 11 bereits bei $-0,65\text{ V}$)
2. Durch das Phänomen der Überspannung:
Darunter versteht man die Erscheinung, dass die Abscheidung eines Stoffes an der Elektrodenoberfläche mehr oder weniger gehemmt ist. Um dennoch eine Abscheidung zu erreichen, ist eine etwas höhere Spannung nötig, als dem nach Nernst ermittelten Potential entsprechen würde. Die Höhe dieser Überspannung hängt jeweils vom abzuscheidenden Stoff, von der Elektrodenoberfläche und etwas von der Stromdichte ab. Für Metalle liegen die Überspannungswerte bei einigen hundertstel Volt und sind daher für die Praxis meist unbedeutend.

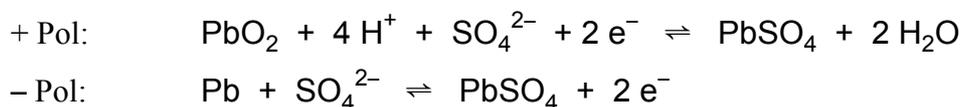
Bei H_2 und bei O_2 sind die Werte technisch sehr wichtig und hängen sehr stark vom Elektrodenmaterial und der herrschenden Stromdichte ab:

Stromdichte:	1 mA/cm ²		10 mA/cm ²		100 mA/cm ²	
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
Pt _{platinert}	0,015	0,398	0,030	0,521	0,041	0,638
Pt _{blank}	0,024	0,721	0,068	0,850	0,288	1,28
Au	0,241	0,673	0,390	0,963	0,588	1,244
Cu	0,479	0,422	0,584	0,580	0,801	0,660
Ag	0,475	0,580	0,762	0,729	0,875	0,984
Ni	0,563	0,353	0,747	0,519	1,048	0,726
Zn	0,716		0,746		1,064	
Graphit	0,600		0,779		0,977	
Hg	0,90		1,00		1,10	
Pb	0,52		1,090		1,179	

Die Reihenfolge von Wasserstoffüberspannung und Sauerstoffüberspannung sind sehr unterschiedlich. (Es gibt kein Metall, an dem die Überspannung von O_2 null ist!)

Infolge der Überspannung erscheint der Wasserstoff wesentlich unedler, als er laut Spannungsreihe ist.

Anmerkung: Ohne Überspannung wäre auch der technisch so wichtige Bleiakku nicht möglich, weil sich beim Laden am $-$ Pol statt dem metallischen Blei Wasserstoff abscheiden würde. Wird die Überspannung gestört, z.B. durch Spuren von Ag- oder Cu-Salzen oder auch verschiedene organische Stoffe, lässt sich der Akku nicht mehr laden!



Praktische Ausführung verschiedener Bestimmungen

Allgemeine Fehlerquellen

Unabhängig von Fehlermöglichkeiten die speziell bei jeder einzelnen Methode möglich sind, gibt es einige, die bei jeder Bestimmungsmethode eintreten können:

Bei Anwesenheit von Chlorid in der Lösung bildet sich an der Anode elementares Chlor, welches das Platin angreift. Das eventuell gelöste Platin scheidet sich an der Kathode ab, und man erhält zu hohe Analysenergebnisse. (Die Anode wird natürlich immer leichter!)

Einige Metalle, besonders Zn und Cd bilden mit Pt sehr leicht Legierungen und sollten nicht direkt auf einer Pt-Elektrode abgeschieden werden. Man verkupfert die Elektrode vorher oder verwendet gleich eine Cu-Elektrode. (Nur die Kathode!)

Die folgenden Störmöglichkeiten werden in der Literatur angegeben, leider ohne genauere theoretische Erläuterung:

Bei Gegenwart von organischen Säuren kann an der Kathode Kohlenstoff abgeschieden werden, was ebenfalls zu hohe Werte ergibt.

Sind in der Lösung Eisensalze vorhanden, kann sich ein störender Kreislauf einstellen:

Fe^{3+} wird an der Kathode zu Fe^{2+} reduziert. Die entstehenden Fe^{2+} -Ionen werden an der Anode wieder zu Fe^{3+} oxidiert. Dieser Kreislauf verbraucht einen großen Teil des Stromes und kann eine vollständige Abscheidung der anderen Metalle behindern.

Kupferbestimmung aus schwefelsaurer Lösung

Die Platinnetzkatode wird vor der Bestimmung mit halbkonz. Salpetersäure (evtl. heiß) gereinigt, mit Wasser gewaschen und dann mit reinstem Ethanol oder Aceton gespült. Nach dem Trocknen bei 110°C wird analytisch genau gewogen.

(Anmerkung: taucht man nach dem Alkohol auch noch in Ether, so geht das Trocknen schneller. Nötig ist das aber nicht, weil die Metallelektroden auch so sehr schnell gewichtskonstant werden. Sind die Lösungsmittel unsauber, erhält man später eine schlechte Metallabscheidung.)

Die beiden Elektroden werden dann so in den Elektrodenhalter geklemmt, dass sie sich nicht berühren. (Kurzschlussgefahr besteht besonders bei der Verwendung von zwei zylindrischen Netzelektroden. Eventuell klemmt man Abstandhalter aus Glas oder Kunststoff dazwischen.)

Zur Elektrolyse gibt man die Probenlösung mit bis zu 500 mg Kupfer in ein Becherglas (150 mL, hohe Form), versetzt mit 20 mL 2-molarer Schwefelsäure und verdünnt dann mit Wasser auf ca. 100 mL. (Die Säuremenge beeinflusst die Stromdichte, die sich bei gegebener Spannung einstellt!)

Man erwärmt die Lösung auf ca. $50-70^\circ\text{C}$, gibt ein Rührstäbchen zu und taucht die Elektroden so weit ein, dass die Kathode ca. 5–10 mm aus der Lösung herausragt. Elektrolysiert wird anschließend bei ca. 2,0–2,5 Volt und einer Stromdichte von $0,2-0,6 \text{ A/dm}^2$ und unter kräftigem Rühren. Die Heizung wird so geregelt, dass die Temperatur zwischen 50 und 70°C bleibt. Während der Elektrolyse wird das Becherglas mit einem geteilten Uhrglas abgedeckt, damit keine Dämpfe an den Elektrodenhaltern kondensieren.

Wenn nach 30–60 Minuten die Lösung ganz entfärbt ist, setzt man noch etwas Wasser zu, so dass die Elektroden etwa 5 mm weiter eintauchen, und elektrolysiert noch ca. 15 Minuten weiter. Dabei müssen die neu eingetauchten Stellen frei von Cu bleiben.

Abschließend werden die Elektroden unter noch eingeschalteter Spannung langsam gehoben und gleichzeitig mit warmen Wasser abgespritzt. Dann werden sie in ein Glas mit heißem Wasser getaucht und erst jetzt darf die Spannung abgeschaltet werden. Man entfernt das Wasser, spült mit Ethanol oder Aceton, trocknet bei 110 °C und wiegt nach dem Erkalten aus.

Zur Sicherheit prüft man die elektrolysierte Lösung noch durch Zusatz von Kaliumhexacyanoferrat(II) oder etwas Sulfid (unter dem Abzug!) auf Cu-Freiheit. (Sind keine anderen Metalle in der Probe enthalten, so muss die Lösung nach Sulfidzusatz klar und farblos bleiben.)

Das abgeschiedene Kupfer soll einen dichten, hellroten, leicht glänzenden Überzug bilden. Zu seiner Entfernung nach der Auswaage taucht man die Elektrode in halbkonz. Salpetersäure. Die kupferüberzogene Elektrode kann aber auch gleich zur nächsten Bestimmung eingesetzt werden, wenn der Metallüberzug offensichtlich dicht und fest haftend ist.

Kupferbestimmung aus salpetersaurer Lösung (bzw. bei Anwesenheit von Nitrat)

Diese ist in der Praxis wesentlich wichtiger, weil Salpetersäure zum Auflösen von Legierungen oder von Niederschlägen nötig ist. Das abgeschiedene Kupfer bildet meist eine wesentlich glattere und glänzendere Oberfläche, weil die anwesenden Nitrationen zu einer Depolarisation der Protonen an der Kathode führen und so eine Abscheidung von H₂ verhindern:



Probleme ergeben sich dadurch, dass das Nitration in einer Nebenreaktion an der Kathode zum Nitrition reduziert wird. Dieses wird in der stark sauren Lösung zu giftigem NO und NO₂ zerlegt und oxidiert in weiterer Folge auch das bereits abgeschiedene Kupfer.

Um die sich bildende salpetrige Säure zu zerstören, setzt man zu Beginn und später alle 15 Minuten ca. 0,25 g Harnstoff zu (Azoreaktion).



Man arbeitet praktisch gleich wie bei der Bestimmung aus schwefelsaurer Lösung, allerdings nur bei etwa 40 °C. Eine vorher neutrale Probenlösung versetzt man mit 10 mL 2-molarer Schwefelsäure und 10 mL 2-molarer Salpetersäure. Wurde Salpetersäure zum Lösen verwendet, wird deren Zusatz entsprechend reduziert.

Kupferbestimmung aus chloridhaltiger Lösung

Eine normale Elektrolyse in saurer Lösung ist nicht möglich. An der Anode scheidet sich Cl₂ ab, welches die Platinelektrode oder auch andere Elektrodenmaterialien angreift. An der Kathode scheidet sich neben dem Kupfer (und evtl. Pt) auch das schwerlösliche Kupfer(I)-chlorid ab.

Eine störungsfreie Kupferabscheidung erfolgt aus ammoniakalischer Lösung aus dem Kupfer-tetramminkomplex, wobei sich meist auch (wie bei Komplexlösungen üblich) eine sehr schöne und glatte Abscheidung ergibt.

Elektrogravimetrische Silberbestimmung

Die Bestimmung erfolgt nach dem Abrauchen der Nitrationen mit Schwefelsäure in schwefelsaurer Lösung, der man noch ca. 5 % Ethanol zusetzt. (Eine Abscheidung aus salpetersaurer Lösung erfolgt in Form von feinen nadeligen Kristallen, die von der Kathode abfallen.)

Spannung: 1 bis max. 1,35 Volt, Stromdichte: max. $0,15 \text{ A/dm}^2$, Temperatur: ca. 80°C .

Silber lässt sich so von fast allen unedleren Metallen, aber nicht von Hg trennen.

Oft arbeitet man auch aus Cyanidkomplexlösungen.

Elektrogravimetrische Bestimmung von Kobalt bzw. Nickel

Die Elektrolyselösung enthält außer der eingesetzten Probe noch 25 mL konz. Ammoniak und 2 – 3 g Ammonsulfat. Spannung: für Co 2,2–2,4 Volt, für Ni 3,0–3,5 Volt, Stromdichte max. $1,2 \text{ A/dm}^2$, Temperatur: $50\text{--}60^\circ\text{C}$.

Achtung: Chlorid und Nitrat müssen vorher mit Schwefelsäure abgeraucht werden!

Die Entfernung des Metalls von der Elektrode erfolgt durch langes Erhitzen mit verd. HCl. (Konz. HNO_3 passiviert Nickel!)

Elektrogravimetrische Bestimmung von Blei

Das Blei wird bei dieser Bestimmung an der Anode oxidiert und dort als PbO_2 abgeschieden. Zur Ausführung wird die Probenlösung mit 15–20 mL konz. HNO_3 angesäuert, auf ca. 100 mL verdünnt und auf $60\text{--}70^\circ\text{C}$ erwärmt. Elektrolysiert wird mit einer Spannung von 2,0–2,5 Volt und einer Stromdichte von $0,4\text{--}1,2 \text{ A/dm}^2$.

Zur Zersetzung der entstehenden HNO_2 gibt man alle 10 Minuten eine Spatelspitze Harnstoff zur Lösung. Am Ende der Elektrolyse wird sehr vorsichtig gespült (der entstehende dunkelbraune Überzug aus PbO_2 ist mechanisch wesentlich empfindlicher als eine Metallabscheidung!) und dann 90 Minuten bei 220°C getrocknet. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird ausgewogen.

Da das abgeschiedene Bleidioxid etwas mehr Sauerstoff enthält, als es seiner Formel entspricht, wird mit dem empirischen Faktor 0,864 auf Blei umgerechnet.

Entfernt wird das PbO_2 von der Platinelektrode am besten indem man in der alten Probenlösung die Spannung umkehrt und als Anode einen Kohle- oder einen Graphitstift einspannt.

Eine weitere Möglichkeit besteht im Auflösen des Niederschlags in einer Mischung aus verdünnter HNO_3 und H_2O_2 , in welcher das Pb(IV) durch das H_2O_2 zu Pb(II) reduziert wird.

Keinesfalls darf man HCl verwenden!!! Das dabei entstehende Chlor würde die Elektrode sehr stark angreifen.

ELEKTRISCHE INDIKATIONSVERFAHREN (Elektrische Methoden der Endpunkterkennung)

Bei diesen wird durch die Messung von Strom, Spannung oder Leitwert der Ablauf von Reaktionen zwischen Probensubstanz und zugesetzten Reagenzien verfolgt. Alle diese Methoden haben gemeinsam, dass sich der Endpunkt der Titration an einer mehr oder weniger deutlichen Änderung einer dieser elektrischen Messgrößen erkennen lässt. Ein Vorteil dieser Methoden liegt darin, dass sie auch für Reaktionen anwendbar sind, für die es keinen Indikator gibt, oder wenn die Eigenfarbe der Lösung eine Indikatoranwendung unmöglich macht. Außerdem ist der Äquivalenzpunkt meist schärfer zu erkennen. Weil bei der Titration elektrische Messwerte erhalten werden, ergibt sich die Möglichkeit für automatische Titration.

Durch die meist wesentlich höhere Empfindlichkeit der elektrischen Messungen ist die Verwendung von stärker verdünnten Titerlösungen und die Bestimmung von Proben mit sehr geringen Konzentrationen möglich.

POTENTIOMETRIE

Sie beruht auf der Messung der Potentialänderung einer geeigneten **Messelektrode** (Indikatorelektrode), welche in die zu bestimmende Lösung eintaucht. Die Messelektrode bildet dabei im Allgemeinen mit in der Lösung befindlichen und an der Reaktion teilnehmenden Ionen ein galvanisches Halbelement. Zur Messung des Potentials ist die Kombination mit einem geeigneten **Bezugs-** oder **Vergleichshalbelement** nötig, dessen Elektrolyt mittels eines Stromschlüssels mit der Probenlösung in leitender Verbindung steht. Die gemessene Spannung entspricht der Differenz der beiden Einzelpotentiale:

$$U = E_{\text{Probe}} - E_{\text{Referenz}}$$

Die Bezugshalbelemente sind dabei meistens so aufgebaut, dass ihr Potential unter den üblichen Arbeitsbedingungen möglichst konstant ist. Die gemessene Spannung hängt somit nur von der Messelektrode und der Probenlösung ab. Die Bezugshalbelemente sind heute meist in gut handhabungsfähige Glas- oder Kunststoffrohre eingebaut und werden oft etwas unexakt als **Bezugs-, Vergleichs-** oder **Referenzelektrode** bezeichnet.

Im Idealfall gilt für das Potential jedes Halbelementes die Nernst'sche Gleichung. Zu bedenken ist dabei aber, dass besonders bei Redoxreaktionen die Konzentrationen mehrerer Stoffe (nicht nur der beiden Redoxpartner!) den Messwert beeinflussen.

z.B. Permanganometrie: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

$$E = 1,51 + \frac{0,0582}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Anmerkung: Bei verdünnten Lösungen wird die Konzentration des Wassers als konstant angesehen und scheint daher in Verhältnisbruch der Variablen nicht auf.

Referenzelektroden

a) Kalomelektrode

Sie besteht aus einem kleinen Glasrohr in welchem sich übereinander eine Schicht aus metallischem Quecksilber und eine Schicht einer Verreibung aus Quecksilber und Quecksilber(I)-chlorid befinden. Abgedeckt und damit mechanisch fixiert werden die Schichten mit inertem Fasermaterial. Zur Ableitung des Potentials wird ein Draht vom Quecksilber zum Messgerät geführt.

Das Glasröhrchen befindet sich im Elektrodenglasgefäß, welches meist mit KCl-Lösung als Elektrolyt gefüllt ist. Die Verbindung zur Probenlösung stellt ein am unteren Ende des Elektrodengefäßes befindliches Diaphragma her.

Als Diaphragma üblich sind entweder sehr dünn geschliffene, schon etwas poröse Stellen im Glasrohr, oder dünne, in das Glas eingeschmolzene Keramikstifte, Asbestschnüre oder Platindrahtgeflechte.

Die Hg(I)-Ionenkonzentration und damit das elektrische Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode (bei 25 °C) wird über das Löslichkeitsprodukt und die Konzentration des Kaliumchlorids bestimmt. Folgende KCl-Konzentrationen sind üblich:

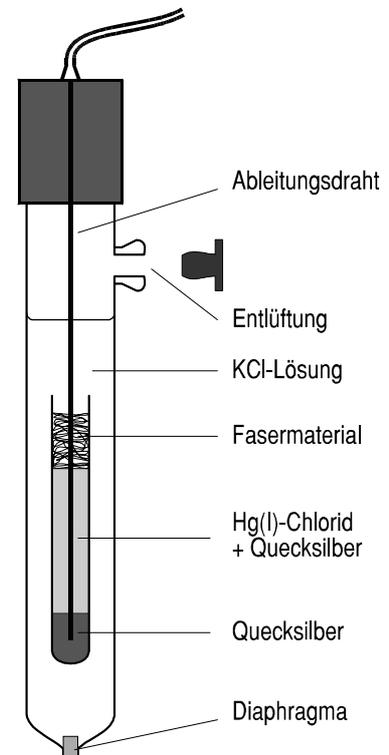
gesättigte KCl-Lösung:	$E = + 244 \text{ mV}$ (bei 60 °C $E = + 220 \text{ mV}$)
3,5-molare KCl-Lösung:	$E = + 252 \text{ mV}$
1-molare KCl-Lösung:	$E = + 283 \text{ mV}$
0,1-molare KCl-Lösung:	$E = + 336 \text{ mV}$

Am gebräuchlichsten sind die "gesättigte Kalomelektrode" und die mit 3,5-molarer KCl-Lösung gefüllte Elektrode. Einsetzbar ist die Kalomelektrode bis ca. 80 °C; bei noch höheren Temperaturen erfolgt Disproportionierung des Hg_2Cl_2 . Die Elektrode wird dadurch unbrauchbar.

Eine Abart der Kalomelektrode ist die **Hg/Hg(I)-Sulfatelektrode** mit gesättigter Kaliumsulfatlösung als Elektrolyt. Sie besitzt bei Raumtemperatur ein Potential von $E = + 658 \text{ mV}$.

Weil sie frei von Chloridionen ist, wird sie gerne als Referenzelektrode für die Argentometrie eingesetzt. Durch die Diaphragmen diffundiert nämlich immer eine geringe Menge des in der Elektrode befindlichen Elektrolyten. Eine Chloridbestimmung wird dadurch evtl. verfälscht.

(Eine andere Möglichkeit die Störung durch Chloridionen in der Argentometrie zu verhindern, wird bei den Anmerkungen aufgezeigt.)



b) Thalamidelektrode

Der Aufbau ist analog zur Kalomelektrode: Die Metallschicht im Inneren besteht aus 40%igem Thalliumamalgam, die Verreibung besteht aus TlCl + Thalliumamalgam.

Als Elektrolyt sind üblich:

$$\text{gesättigte KCl-Lösung: } E = -576 \text{ mV}$$

$$3,5\text{-molare KCl-Lösung: } E = -571 \text{ mV}$$

Das Potential der Thalamidelektrode ist auffallend negativ, was bei der Anwendung eventuell berücksichtigt werden muss. Einsetzbar ist sie bis ca. 130°C .

c) Silber/Silberchloridelektrode

Sie besteht aus einem Silberdraht, der mit Silberchlorid überzogen ist. Als Elektrolyt dient KCl-Lösung mit verschiedenen Konzentrationen, welche über das Löslichkeitsprodukt die Silberionenkonzentration und somit das Potential der Elektrode bestimmen. Um immer, auch bei höheren Temperaturen, eine gesättigte AgCl -Lösung sicherzustellen, enthält die Elektrode noch einen kleinen Vorrat an festem AgCl . (In einer gesättigten KCl-Lösung lösen sich bei Raumtemperatur ca. $1,2 \text{ g/L AgCl}$!)

Das Diaphragma ist wie bei der Kalomelektrode aufgebaut.

Folgende KCl-Konzentrationen sind üblich:

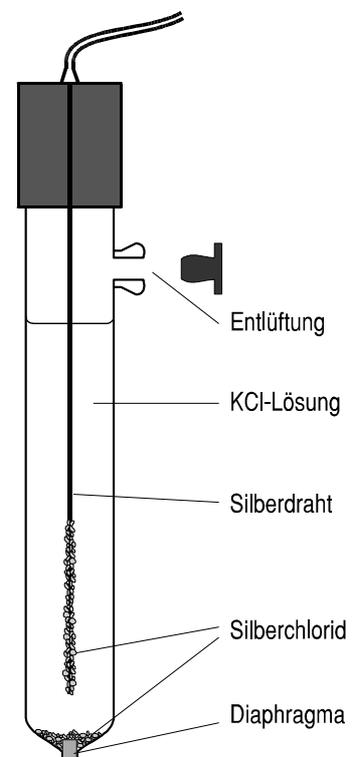
$$\begin{aligned} \text{gesättigte KCl-Lösung: } E &= +197 \text{ mV} \\ &(\text{bei } 90^\circ\text{C } E = +127 \text{ mV}) \end{aligned}$$

$$3,5\text{-molare KCl-Lösung: } E = +204 \text{ mV}$$

$$3\text{-molare KCl-Lösung: } E = +208 \text{ mV}$$

$$1\text{-molare KCl-Lösung: } E = +239 \text{ mV}$$

$$0,1\text{-molare KCl-Lösung: } E = +292 \text{ mV}$$



Einsetzbar ist die Elektrode bis ca. 130°C .

Für **Spezialanwendungen** gibt es verschiedene **Abarten der Silber/Silberchloridelektrode**:

$\text{Ag/Ag-Acetatelektrode}$... $E = +640 \text{ mV}$; anwendbar bis 150°C

Statt KCl-Lösung als Elektrolyt:

gesättigte KNO_3 -Lösung ... $E = +467 \text{ mV}$... chloridfrei!

gesättigte NaCl -Lösung ... $E = +208 \text{ mV}$... für tiefe Temperaturen bis -5°C ,

ohne dass Salz auskristallisiert

Elektrolyt mit Eisessig, Ethanol oder Acetonitril für Messungen in Lösungsmitteln,

mit LiCl oder NaClO_4 als Salz.

d) Anmerkungen zu den Referenzelektroden

Bei praktisch allen Referenzelektroden wird ein stabiles Potential dadurch erreicht, dass die Kationenkonzentration durch das Löslichkeitsprodukt eines schwer löslichen Salzes des jeweiligen Metalls festgehalten wird, auch wenn kleine Mengen des Metalls in Lösung gehen sollten oder auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden werden. Trotzdem sollte die Messung annähernd stromlos erfolgen, um Elektrolysevorgänge möglichst zu vermeiden.

Das Potential der Elektroden gegen die Normalwasserstoffelektrode ändert sich mit der Temperatur nicht nur entsprechend der Nernst'schen Gleichung, sondern auch entsprechend der Änderung des Löslichkeitsproduktes des jeweiligen Metallsalzes.

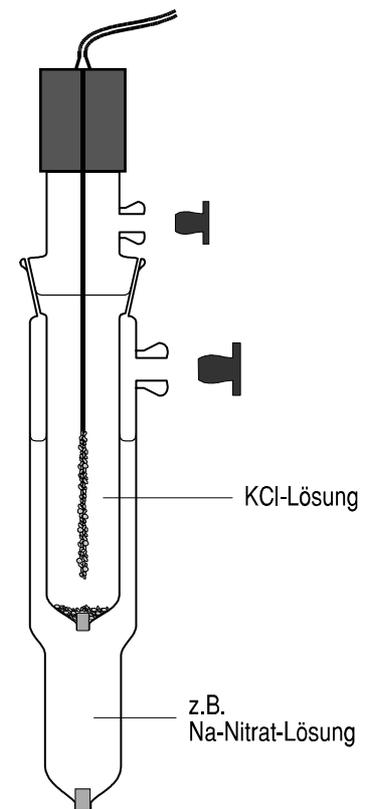
Das Diaphragma besitzt auch für die Lösungen eine gewisse Durchlässigkeit. Diese beträgt z.B. bei einer Druckdifferenz von 100 mm Wassersäule ca. 0,05–0,2 mL/Stunde. Je nach den Druckverhältnissen tritt daher etwas Elektrolytlösung in die Probe oder etwas Probenlösung in die Elektrode über. Um eine Verunreinigung und damit eine Schädigung der Elektrode zu vermeiden, darf man eine normale, offene Elektrode nur so weit in die Probenlösung eintauchen, dass der Flüssigkeitsstand in der Elektrode noch etwas über dem Stand außerhalb liegt.

Will man eine Verunreinigung der Probe durch Ionen aus dem Elektrolyten (z.B. Chloridionen bei der Argentometrie) oder eine Verunreinigung des Elektrodenraumes mit sogenannten Elektrodengiften aus der Probe (z.B. starke Redoxmittel, Sulfid, starke Komplexbildner, Tenside, organische Stoffe usw.) verhindern, schaltet man einen sogenannten **Elektrolytschlüssel** mit einem unschädlichen Zwischenelektrolyten (z.B. NaNO_3) zwischen Probenlösung und Referenzelektrode.

Dieser Zwischenelektrolyt wird dann in kürzeren Abständen ausgetauscht. Auf die Messung hat er praktisch keinen Einfluss.

Während einer Messung ist die Einfüllöffnung der Elektrode zu öffnen, um den zwar geringen aber vorgesehenen Elektrolytaustausch und einen Druckausgleich zu ermöglichen. Eine verschlossene Elektrode kann zu geringen Abweichungen im Messergebnis führen.

Das **Aufbewahren** von nicht in Verwendung befindlichen Elektroden erfolgt mit geschlossener Einfüllöffnung und eingetaucht in die gleiche Salzlösung, die sich auch im Inneren der Elektrode befindet. Beim Lagern der Elektrode in Wasser, kommt es durch Osmose zum Eindringen von Wasser und durch die damit bewirkte Verdünnung zu einer Änderung des Elektrodenpotentials.



Messelektroden

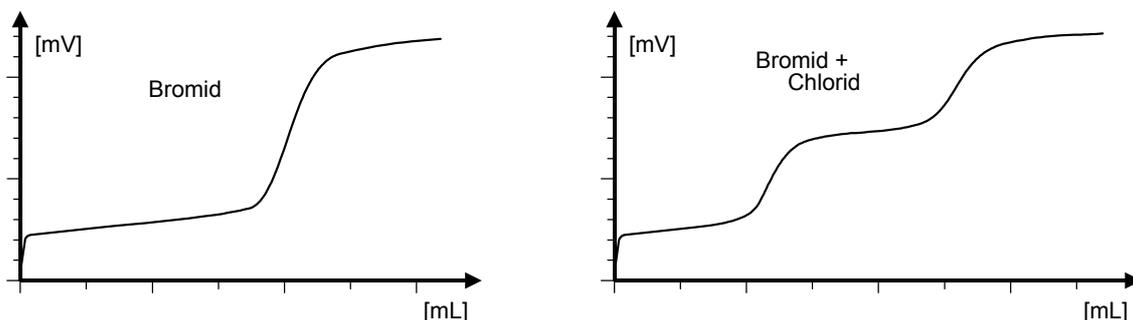
a) Metallelektroden:

Obwohl theoretisch jedes Metall, das in die Lösung mit den jeweils eigenen Metallionen eintaucht ein Potential annimmt, welches der Metallionenkonzentration entspricht, sind nur sehr wenige Metalle direkt zur Messung der Metallionenkonzentration geeignet. Die meisten Metalle nehmen durch Reaktion mit dem Wasser und durch Bildung von Hydroxidschichten völlig andere Potentiale an, als sie dem blanken Metall entsprechen würden. Verwendung finden daher praktisch nur Elektroden aus Silber zur Anzeige der Silberionenkonzentration und Elektroden aus Platin oder Gold zu Messung des Redoxpotentials in der Lösung.

a) Silberelektrode:

Sie dient vor allem als Indikatorelektrode bei fast allen argentometrischen Bestimmungen. Dabei ist weniger wichtig die Bestimmung von Silberproben als die Titration von vielen Anionen, welche mit Ag schwer lösliche Salze bilden (z.B. Halogenide und Pseudohalogenide).

Die am Beginn der Titration relativ niedere Ag^+ -Konzentration wird durch das Löslichkeitsprodukt des jeweiligen Niederschlags bestimmt. \Rightarrow Die Elektrode hat niederes Potential. Am Äquivalenzpunkt wird das weiter zugesetzte Silberion nicht mehr ausgefällt. Daher steigt die Ag^+ -Konzentration um mehrere Zehnerpotenzen. Und weil die gemessene Spannung pro Zehnerpotenz um ca. 58 mV zunimmt, ergibt sich im Diagramm Spannung/Verbrauch ein steiler Anstieg der Kurve. Der Wendepunkt der Kurve (also die Stelle, bei welcher die größte Spannungsänderung pro mL Titerlösung erfolgt) entspricht dem Äquivalenzpunkt. Liegen die Löslichkeitsprodukte der Niederschläge mehrerer Anionen weit genug auseinander, so können sie hintereinander titriert werden. Die Spannungswerte der flachen Kurventeile werden durch die Löslichkeiten der einzelnen Niederschläge bestimmt.



Als Silberelektrode kann im einfachsten Fall ein Stück sauberer Silberdraht in die Lösung eingetaucht werden, den man mit der einen Eingangsbuchse des Messgerätes verbindet.

Für höhere Ansprüche gibt es Silberelektroden auch in Glas- oder Kunststoffrohre eingebaut bzw. als sogenannte kombinierte Silberelektroden (Einstabmesskette), bei welchen die eigentliche Silberelektrode gemeinsam mit einer geeigneten Referenzelektrode in ein Rohr eingebaut wird.

β) Platinelektrode (Goldelektrode):

Diese Edelmetallelektroden dienen hauptsächlich für Redox-Reaktionen. Im Idealfall sollen sie reine Elektronenleiter sein und nur auf den Elektronendruck eines Redox-Systems ansprechen.



In der Praxis gibt es häufig Störungen durch die Ausbildung von irgendwelchen Schichten an der Oberfläche, wobei vor allem die Vorgeschichte der Elektrode eine große Rolle spielt.

Absolutmessungen der Redox-Kraft einer Lösung sind daher oft nur auf 25 mV genau möglich. Bei Relativmessungen wie z.B. bei der Verfolgung von Redox-Titrationen stört das nicht.

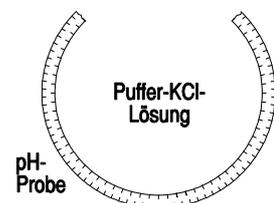
Goldelektroden besitzen oft eine gewisse Querempfindlichkeit gegen Chlorid und Cyanid. Eine höhere Konzentration dieser Ionen beeinflusst daher das Elektrodenpotential.

Bezüglich der möglichen Bauformen dieser Edelmetallelektroden gilt das Gleiche wie bei den Silberelektroden.

b) Glaselektrode:

Sie dient zur Messung der Wasserstoffionenaktivität in wässrigen Lösungen. Der pH-empfindliche Teil einer Elektrode besteht aus ganz speziellem Li-Ba-Glas in Form einer runden, sehr dünnen Glasmembran, welche eine gewisse Ionenleitfähigkeit aufweist.

Bei längerem Kontakt mit wässrigen Lösungen bildet sich innen und außen eine Quellschicht, in welcher in Abhängigkeit vom pH-Wert ein teilweiser Ionentausch mit Protonen stattfindet. Ist die Protonenkonzentration auf beiden Membranseiten unterschiedlich, so stellt sich eine Potentialdifferenz ein, die z.B. mit einem Silberdraht abgeleitet wird. Besitzt die äußere Lösung den gleichen pH-Wert wie die Pufferlösung im Inneren der Elektrode, so ergibt sich theoretisch ein Potential von null.



Durch verschiedene Einflüsse (z.B. Glasschädigung in der Vorgeschichte der Elektrode) zeigt sich meist ein geringes Restpotential, welches man als **Asymmetriepotential** bezeichnet.

Die Pufferlösung im Inneren der Glaselektrode ist gleichzeitig auch die Elektrolytlösung für eine eingebaute Ableitelektrode, welche zum Ableiten des sich einstellenden Potentials nötig ist. Meist besteht sie aus einem mit AgCl überzogenen Ag-Draht, also aus einem Ag/AgCl-Halbelement (manchmal auch aus einem Thalamid-Halbelement).

Da die Glaselektrode nur ein Halbelement darstellt, ist zur Messung des pH-Wertes noch eine Referenzelektrode nötig. In der Praxis gibt es die Möglichkeit eine separat in die Probe eintauchende Referenzelektrode zu verwenden, wobei man standardmäßig eine Kalomelektrode einsetzt. Bei vielen pH-Elektroden wird die Referenzelektrode gleich in das selbe Elektrodenrohr mit eingebaut, und bildet dann meist eine Ummantelung der Glaselektrode. Man spricht von einer kombinierten Glaselektrode oder einer Einstabmesskette (engl.: combined glass electrode assembly or single-rod electrode assembly).

Die in Einstabmessketten eingebauten Referenzelektroden sind immer die gleichen Halbelemente, wie sie auch zur Potentialableitung in der Glaselektrode dienen. Die sich einstellenden Potentiale heben daher einander auf und die gemessene Spannung hängt nur mehr vom pH-Wert der Lösung und vom pH-Wert der Pufferlösung in der Glaselektrode ab.

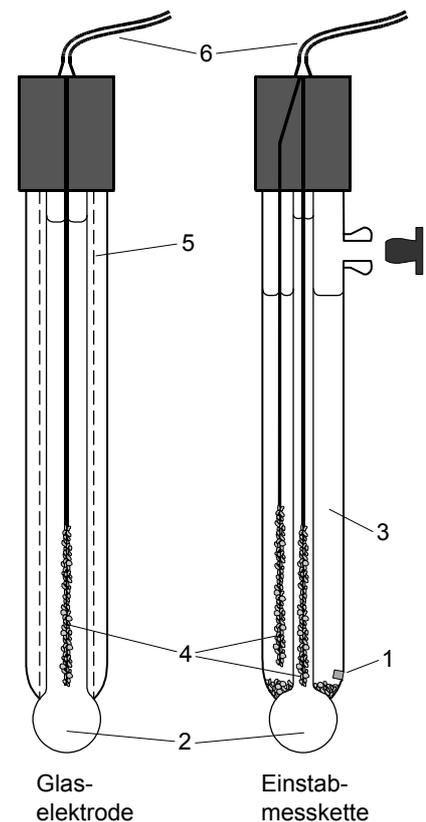
Bei handelsüblichen pH-Elektroden wird die Pufferlösung so gewählt, dass sie in Probenlösungen mit $\text{pH} = 7,0$ eine Spannung von 0 mV abgeben. (d.h. pH-Messgeräte zeigen bei einer Eingangsspannung von 0 mV $\text{pH} 7,0$ an. Geringe Abweichungen die durch das Asymmetriepotential der betreffenden Elektrode verursacht werden, müssen im Zuge der Kalibrierung vor der Messung elektrisch kompensiert werden.)

Achtung: Glaselektroden ohne eingebaute Referenzelektrode sind standardmäßig auf Kalomelreferenzelektroden eingestellt und geben nur mit diesen bei $\text{pH} 7$ eine Spannung von ca. 0 mV ab.

Bei Verwendung von z.B. einer Ag/AgCl -Elektrode als Referenz würde sich ein "Asymmetriepotential" von ca. 48 mV einstellen, was einer Abweichung von über $0,8 \text{ pH-Einheiten}$ entspricht. So viel lässt sich aber bei den meisten pH-Messgeräten elektrisch nicht mehr kompensieren!

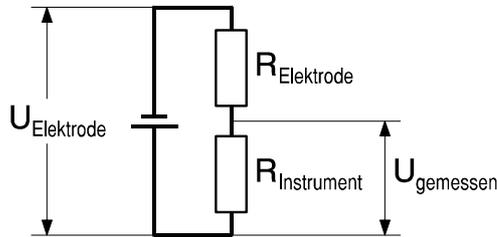
Folgende Punkte sind bei der Verwendung von pH-Elektroden zu beachten:

1. Membran und Diaphragma müssen vor der Messung mehrere Stunden zur Quellung in Wasser oder (noch besser) KCl -Lösung gelagert werden. Ist die Quellung nicht vollständig, kommt es bei der Messung zu einem Driften der Messwerte.
2. Ideale Aufbewahrungsflüssigkeit für Einstabmessketten ist die gleiche Lösung, die sich auch in der Referenzelektrode befindet (konz. KCl , $3,5\text{-molare KCl}$ usw.). Verwendet man nur destilliertes Wasser, so erfolgt Osmose durch das Diaphragma der Referenzelektrode und damit eine Verdünnung der KCl -Lösung.
3. Bei Standardelektroden kommt es bei sehr hoher Na^+ -Konzentration zu Nichtlinearität im Zusammenhang zwischen pH-Wert und der Spannung im pH-Bereich über 12. Man spricht vom Alkalifehler (besser wäre Na-Fehler !). Dieser führt zu etwas zu niederen Messwerten. Folgende Fehler sind zu erwarten: bei $\text{pH} 13$: $0,05 - 0,5$; bei $\text{pH} 14$: $0,3 - 1,5 \text{ pH-Einheiten}$ bei einer 1-molaren Na^+ -Lösung (= Querempfindlichkeit gegen Na^+ -Ionen). Abhilfe bietet die Verwendung von Elektroden aus Hochalkaliglas. (Ein Nachteil dieser Elektroden ist allerdings ihr wesentlich höherer elektrischer Widerstand; ca. $650 \text{ M}\Omega$ statt ca. $200 \text{ M}\Omega$ bei Standardelektroden.)



- 1 Diaphragma
 2 Puffer-KCl-Lösung
 3 KCl-Lösung
 4 AgCl/Ag -Draht
 5 Abschirmung
 6 abgeschirmte Leitung

4. Möglichst alle potentiometrischen Messungen, vor allem aber **Messungen mit Glaselektroden sollen praktisch ohne Fließen von Strom** erfolgen. Nötig ist das
- um Elektrolyse- und Polarisationserscheinungen zu vermeiden, welche eine Elektrode sehr schnell zerstören würden
 - um Fehler durch Spannungsteilung zu vermeiden:



$$U_{\text{gemessen}} = \frac{U_{\text{Elektrode}} \cdot R_{\text{Messinstrument}}}{R_{\text{Elektrode}} + R_{\text{Messinstrument}}}$$

Soll der Fehler kleiner als 0,1% werden, muss der Eingangswiderstand des Messgerätes ca. 3 Zehnerpotenzen über dem Elektrodenwiderstand liegen. (Moderne Geräte besitzen Eingangswiderstände von 10^{12} – 10^{14} Ohm. Geräte mit Werten darunter sollte man schon wegen einer eventuellen Elektrodenschädigung nicht verwenden.)

5. Bei Nichtverwendung sollte der Stromkreis der Elektrode durch einen **mechanischen Schalter** von der Geräteelektronik getrennt werden. Bei manchen "modernen" Geräten erfolgt das Abschalten durch einen Schalttransistor. Der immer vorhandene Leckstrom durch so einen Transistor verändert aber mit der Zeit die elektrischen Eigenschaften der Elektrode. (Bei längerem Nichtgebrauch ist es dann günstiger den Elektrodenstecker vom Gerät abzuziehen.)
6. Viele Probenlösungen können zu Störungen führen:

Eiweißlösungen verursachen bald eine träge Messwerteinstellung (Abhilfe: Elektrode mit 5%iger Pepsinlösung in 0,1-molarer HCl behandeln.)

Tenside, starke Redox-Mittel bewirken ebenfalls eine träge Messwerteinstellung bzw. ein Driften der Messwerte (Abhilfe: langes Lagern der Elektrode in KCl-Lsg., dann in Wasser. Abschließend sollte man die Elektrolytlösung in der Referenzelektrode austauschen.)

Oft ist das Diaphragma verstopft. (Abhilfe: über Nacht in NH_3 lagern, dann gut spülen und Elektrolyt auswechseln. Eventuell kann man das Diaphragma etwas abschleifen.)

Achtung: Bei schlecht und träge anzeigenden Elektroden wird öfter (von Elektrodenherstellern) vorgeschlagen, die Glaselektrode kurz mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure bzw. mit angesäuerter Fluoridlösung zu behandeln und so die geschädigte Gelschicht wegzuätzen. Praktisch jeder derartige Versuch erleichtert nur die Entscheidung die betreffende Elektrode zu entsorgen und dient so meist nur dem Hersteller.

7. Im Idealfall müsste die Glaselektrode pro Zehnerpotenz der Protonenaktivität (d.h. pro pH-Einheit) ca. 58 mV Spannung (Nernst-Faktor!) abgeben. Meist liegt dieser Wert aber etwas tiefer (ca. 53–58 mV). Man nennt diesen Wert die "**Steilheit**" der Elektrode. Diese muss für jede Elektrode durch Kalibrierung mit bekannten Pufferlösungen ermittelt und am Messgerät eingestellt werden.

Da die Steilheit ja auch von der Temperatur abhängt, muss auch die Messtemperatur am Gerät eingestellt werden, falls nicht ein Temperaturfühler für eine automatische Regelung sorgt.

Zur Kalibrierung benötigt man zuerst eine Pufferlösung pH 7 zum **Abgleich des Asymmetriepotentials** der Elektrode. **Anschließend** wird mit einer um 2–4 pH-Einheiten abweichenden Pufferlösung die **Steilheit** eingestellt. Ob man saure oder alkalische Pufferlösungen dazu auswählt, hängt davon ab, in welchem Bereich die Messungen erfolgen werden.

Ausführung der pH-Messung:

- a) Bei Zeigerinstrumenten wird im ausgeschalteten Zustand der mechanische Nullpunkt geprüft bzw. eingestellt.
- b) Gerät einschalten, auf "messen" oder "pH" stellen und eventuell die Temperatur einstellen.
- c) Füllöffnung der in Wasser oder besser in KCl-Lösung gelagerten Elektrode öffnen, Elektrode mit Wasser gut abspülen und in eine Pufferlösung pH 7 bringen. Weicht die Anzeige von 7,00 ab, so wird mit dem entsprechenden Knopf (Schraube) auf Anzeige pH 7,00 eingestellt (Abgleich des Asymmetriepotentials). Die auf den Geräten aufgedruckten Bezeichnungen sind sehr unterschiedlich; z.B. " Δ pH", "A", "Asymm." usw.
- d) Elektrode mit Wasser gut abspülen und dann in eine andere Pufferlösung (pH 3–5 oder pH 9–10) bringen. Mit dem Eichknopf wird dann der entsprechende Wert auf der Anzeige eingestellt. (Einstellen der Steilheit). Die auf den Geräten aufgedruckten Bezeichnungen für den Eichknopf sind meist "E", "Eichung", "Kal.", "mV/pH", "S", "Steilheit", "slope" usw.

Damit sind die vor der eigentlichen pH-Messung nötigen Tätigkeiten abgeschlossen. Solange die Einstabmesskette nicht ausgetauscht wird und diese richtig und schonend behandelt wird, sollten sich die oben eingestellten Werte über einen längeren Zeitraum (Tage, Wochen) nicht ändern. Man wird sie aber trotzdem zumindest einmal am Tag kontrollieren.

Bei Messungen in kritischen Medien (starke Redoxwirkung, Anwesenheit von Eiweiß oder Tensiden oder organischen Lösungsmitteln usw.) müssen die Schritte "c" und "d" eventuell alle 30 Minuten wiederholt werden.

Zur eigentlichen pH-Messung wird die Elektrode gut mit Wasser abgespült, in die Probe getaucht und das Stabilwerden des angezeigten Messwertes abgewartet. Dabei sind noch folgende Punkte zu beachten:

- Das Diaphragma der Referenzelektrode muss sich immer vollständig unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche befinden.
- Werden durch zu starkes Rühren der Lösung Luftblasen an das Diaphragma gewirbelt, kommt es zu einem starken Springen der Messwerte.
- Nach einer Messung wird die Elektrode gut abgespült und auch in sehr kurzen Arbeitspausen in Wasser eingetaucht gelagert. Jedes, auch noch so kurze Lagern der Elektrode an der Luft bewirkt Trocknungserscheinungen in der Gelschicht der Glaselektrode. Diese muss dann einige Zeit in Wasser oder besser in KCl-Lösung gelagert werden, bis die Messwerte wieder stabil werden.

c) Ionenspezifische bzw. Ionensensitive Elektroden:

Von einigen Metallelektroden abgesehen war die erste und auch heute noch wichtigste Ionensensitive Elektrode die sogenannte Glaselektrode zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration bzw. des pH-Wertes.

Die Ionensensitiven Elektroden sind im Allgemeinen nicht wirklich auf ein Ion spezifisch, sondern zeigen für dieses Ion nur eine besondere Empfindlichkeit.

Heute gibt es für mehr als 20 Ionen die entsprechenden Elektroden (z.B.: für F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , S^{2-} , BF_4^- , NO_3^- , ClO_4^- , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Me^{2+}).

Bei den **Ionensensitiven Elektroden** unterscheidet man grundsätzlich **drei Bauprinzipien**:

1. Glasmembranelektroden:

Neben der Glaselektrode gehören in diese Gruppe Elektroden, bei denen man den Alkalifehler besonders herausgezüchtet hat. Man erhielt dadurch eine Na^+ -sensitive Elektrode. Da natürlich die Empfindlichkeit gegenüber Protonen nicht wesentlich verändert ist, besitzt sie eine besonders hohe Querempfindlichkeit für Protonen. Bei Messungen der Na^+ -Konzentration muss man daher in einer natriumfreien Puffermischung arbeiten.

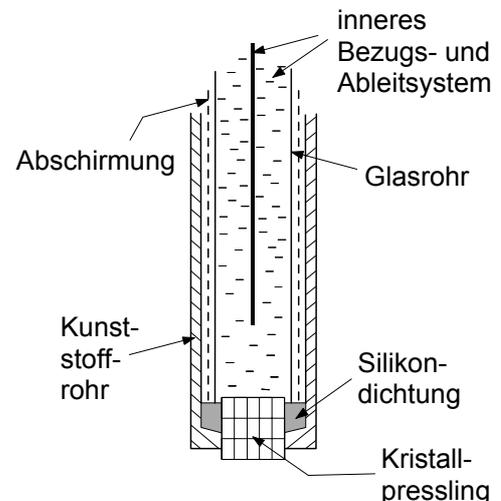
2. Kristallmembran-Elektroden:

Geeignete Membranmaterialien bestehen aus Presslingen oder Einkristallen schwerlöslicher, ionenleitender Salze. Z.B. von Silberhalogeniden, Silber-, Kupfer-, Cadmium- und Bleisulfid, sowie Lanthanfluorid. Aus derartigen Materialien gefertigte Messelektroden können sowohl zur Direktmessung ("Direktpotentiometrie") als auch zur Endpunkt-Indikation verwendet werden.

3. Polymermembran-Elektroden:

Weitere ionensensitive Membranen lassen sich auf der Basis organischer Ionenaustauscher und Komplexbildner herstellen. Zur besseren Handhabung werden diese Substanzen in einer gelartigen Kunststoffmatrix immobilisiert, wobei der Gehalt an Weichmacher und Lösungsmittel eine wesentliche Rolle für die Membranfunktion spielt.

Da alle Weichmacher und Lösungsmittel einen gewissen Dampfdruck besitzen, verarmt die Membran allmählich an diesen Stoffen, was zu einer schlechteren Elektrodenfunktion führt. Bei intensivem Gebrauch der Elektrode werden zudem auch Spuren von Ionenaustauschermaterial herausgelöst. Die Lebensdauer von Polymermembran-Elektroden ist daher begrenzt. Deshalb werden derartige Elektrodentypen meistens mit austauschbaren Elektrodenspitzen geliefert.



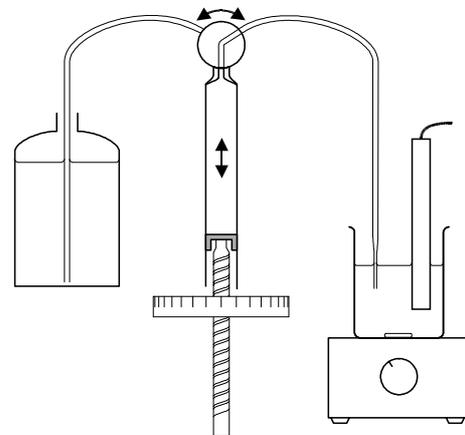
Bei der **Anwendung** von Ionensensitiven Elektroden unterscheidet man zwei Möglichkeiten:

1. **Als Indikatorelektroden zur Endpunktbestimmung** bei maßanalytischen Bestimmungen, analog zum Einsatz von pH-Elektroden, Silberelektroden, Redoxelektroden usw.
2. **Zur direkten potentiometrischen Konzentrationsmessung** geeigneter Ionen in Lösungen. (Entsprechend der pH-Messung mit Glaselektroden!) → **Direktpotentiometrie**

Arbeitsweise bei potentiometrischen Titrationsen

Die vorgelegte Probenlösung wird entsprechend vorbereitet (z.B. verdünnt, Hilfsstoffe zugesetzt), das Messgerät entsprechend eingestellt und die Elektroden der Messkette eingetaucht.

Die Titerlösung wird dann in möglichst gleichen Volumenschritten (z.B. 1,0 oder 0,5 oder 0,2 mL) unter ständigem Rühren (Magnetrührer) zugesetzt und der Messwert (z.B. mV oder pH-Wert) nach dem Einstellen des Gleichgewichts in der Lösung (nach ca. 10–20 Sek.) abgelesen und notiert.



Die Zugabe erfolgt meist mit einer Kolbenbürette.

Die Bürettenspitze ist dabei zu einer Kapillare ausgezogen und taucht in die Probe ein.

Die Zugabe muss dabei noch deutlich über einen eventuell bereits erkennbaren Äquivalenzpunkt hinaus erfolgen, um gut auswertbare Titrationskurven zu erhalten. Bricht man mit der Zugabe zu früh ab, so ergeben sich bei der graphischen Auswertung meist Schwierigkeiten.

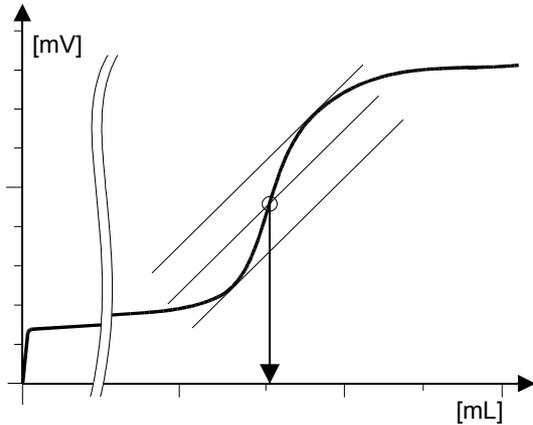
Die Auswertung kann dann graphisch oder rechnerisch erfolgen.

Zur **graphischen Auswertung** wird die Titrationskurve in ein mV/mL-Diagramm gezeichnet und graphisch der Wendepunkt ermittelt. Der Wendepunkt entspricht dem Teil der Titrationskurve mit dem steilsten Anstieg, d.h. der größten Änderung des Messwertes pro zugesetztem Reagenz-volumen. Dieser Punkt entspricht bei praktisch allen Titrationsen dem Äquivalenzpunkt.

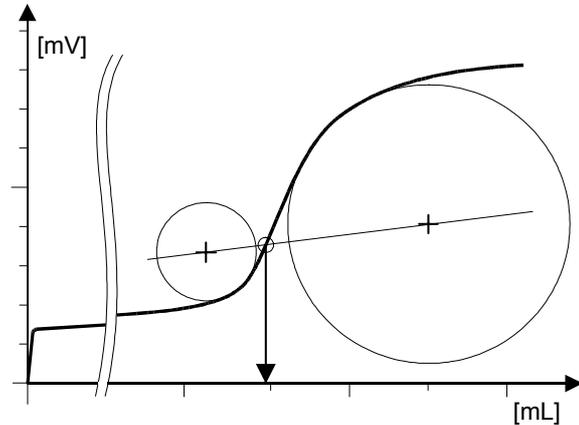
Die graphische Ermittlung des Wendepunktes hängt von der Form der erhaltenen Kurve ab:

Ist die Titrationskurve halbwegs **symmetrisch S-förmig**, so verwendet man die sogenannte **Tangentenmethode**: Man zeichnet zuerst **im Bereich der stärksten Krümmung** und zueinander parallel die beiden Tangenten an die Rundungen der Titrationskurve (also unter einem Winkel von ca. 30 – 60° zur x-Achse!). Zieht man nun genau in der Mitte zwischen beiden eine parallele Linie, so schneidet diese die Titrationskurve ziemlich genau im Wendepunkt.

Besitzt die Titrationskurve **stark unterschiedliche Krümmungsradien**, so verwendet man zur Ermittlung des Wendepunktes das sogenannte **TUBB's-Verfahren**. Dazu versucht man in die beiden Bögen der Titrationskurve möglichst kleine, aber sich gut anschmiegende Kreise einzuzeichnen. Die Verbindungsgerade durch die beiden Mittelpunkte dieser Kreise schneidet die Titrationskurve in ihrem Wendepunkt.



Auswertung mit Tangentenmethode



Auswertung mit TUBB's-Verfahren

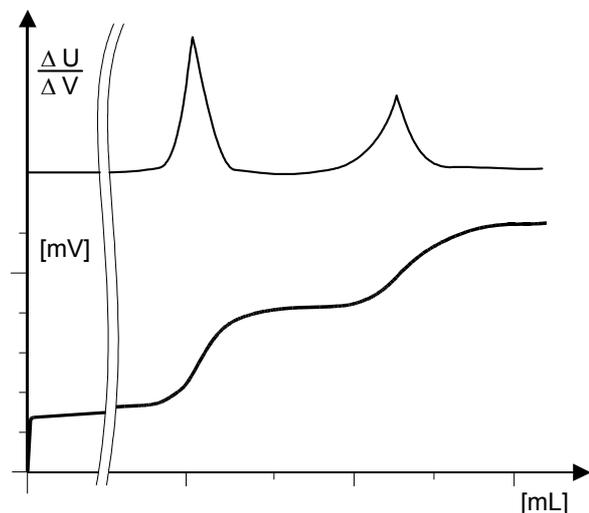
Für beide Auswertemethoden sind im Handel Lineale bzw. Schablonen erhältlich, mit denen die graphische Auswertung innerhalb weniger Sekunden zu erledigen ist.

Das Lot durch den so ermittelten Wendepunkt auf die x-Achse ergibt den Titrationsverbrauch am Äquivalenzpunkt.

Anmerkungen: Moderne Geräte (sogenannte Titratoren) setzen die Titerlösung mittels elektrisch betriebener Kolbenpumpe kontinuierlich mit einstellbarer Geschwindigkeit der Probenlösung zu und zeichnen die Titrationskurve selbsttätig auf.

Diese Geräte zeichnen auf Wunsch auch die erste Ableitung (also den Anstieg) der Titrationskurve auf (y-Achse: $\Delta U/\Delta V$), wodurch sich am Äquivalenzpunkt ein scharfes, nadelförmiges Maximum in der Kurve ergibt.

Manche vollautomatischen Geräte lassen sich auch so einstellen, dass sie die Titration abbrechen, nachdem der Punkt mit der höchsten Steilheit erreicht wurde.



Die **rechnerische Auswertung** besteht darin, den Volumenschritt zu finden, der zur größten Potentialänderung geführt hat (steilster Anstieg bzw. Wendepunkt der Kurve). Der genaue Verbrauchswert wird am einfachsten durch zweifache Differenzbildung ermittelt. Die größte Differenz bei der Differenzenbildung zwischen den einzelnen Spannungswerten ($\Delta_1 \text{mV}$) gibt das Volumenintervall an, in dem der genaue Verbrauch liegen muss. Mit Hilfe einer zweiten Differenzenbildung wird der genaue Wert in diesem Intervall interpoliert.

Beispiel:

mL	mV	$\Delta_1 \text{mV}$	$\Delta_2 \text{mV}$
5,60	+54	18	
5,80	+36	42	24
6,00 $\Rightarrow V_1$	-6	<u>187</u>	145
6,20 $\Rightarrow V_2$	-193	33	154
6,40	-226	15	18
6,60	-241		

$$V_{\text{Äqu.}} = V_1 + \frac{\Delta_2 \text{mV}_1}{\Delta_2 \text{mV}_1 + \Delta_2 \text{mV}_2} \cdot (V_2 - V_1) = 6,00 + \frac{145}{145 + 154} \cdot 0,2 = 6,097 \text{ mL}$$

(Lit.: Hahn u. Weiler, Z. analyt. Chem. 69, 417 (1926))

(Anmerkung: Bei häufigen Routineanalysen wird man meist nur bis zu einem gewissen Potentialwert titrieren, der dem Wendepunkt entspricht. Bei Säure-Basen-Titrationen (wässrig!) z.B. bis zu bestimmtem pH-Wert.)

KONDUKTOMETRIE

(Leitfähigkeitsmessung)

Grundlagen

Die Endpunkterkennung durch Leitfähigkeitsmessung benutzt die Eigenschaft wässriger Elektrolytlösungen, den elektrischen Strom zu leiten. Diese Leitfähigkeit ist möglich durch das Vorhandensein einer mehr oder weniger großen Anzahl an Kationen und Anionen in der Lösung, die durch die elektrolytische Dissoziation entstehen. Im elektrischen Feld zwischen zwei Elektroden wandern die Ionen und transportieren dabei pro Mol Äquivalentteilchen stets die gleiche Ladungsmenge, nämlich 96485 As zu den Elektroden.

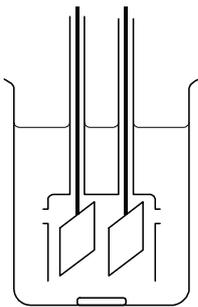
Die **Gesamtleitfähigkeit** der Lösung setzt sich dabei additiv aus den Beiträgen aller vorhandenen (eventuell auch verschiedenen) Ionen zusammen. Bei einer verdünnten Lösung hängt sie von den folgenden Faktoren ab:

- der Anzahl der Ionen in der Lösung, d.h. von deren Konzentration (reines Wasser fast null!)
- von der Anzahl der Ladungen, die jedes dieser Ionen trägt
- von der *Wanderungsgeschwindigkeit* oder **Ionenbeweglichkeit u** der Ionen in der betreffenden Lösung bzw. dem betreffenden Lösungsmittel
- von der Temperatur (pro Grad ändert sich die Leitfähigkeit um ca. 2,5%)
- von der Polarität des Lösemittels (je polarer das Lösemittel, desto besser ist der Elektrolyt darin dissoziiert, desto höher ist die Leitfähigkeit)

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften bei Metallen (Leitern 1. Klasse) wird üblicherweise der elektrische Widerstand angegeben. Will man die Metalleigenschaft angeben, bezieht man sich dabei meist auf einen Leitungsquerschnitt von 1 mm^2 und eine Länge von 1 Meter. Ein typischer Wert wäre z.B. ein Widerstand von $0,0178 \text{ Ohm}$ für reines Kupfer.

Bei Messungen an Elektrolyten (Leiter 2. Klasse, Ionenleiter) gibt man meist die Leitfähigkeit an. Unter der **Leitfähigkeit** oder dem **Leitwert G** eines elektrischen Leiters versteht man das Verhältnis der sich einstellenden Stromstärke zur angelegten Spannung. Der Leitwert ist also der Reziprokwert des elektrischen Widerstandes.

$$\text{Leitwert } G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R} \quad \text{Einheiten: } 1 \text{ Siemens} = \frac{1 \text{ Ampere}}{1 \text{ Volt}}$$



Bei einem gegebenen Stoff (einer Elektrolytlösung) hängt der Leitwert von der Länge und vom Querschnitt des Leiters ab (Temp. ... konst.). Zur Kennzeichnung der Stoffeigenschaft bezieht man daher auf eine gewisse Länge und auf einen bestimmten Querschnitt und spricht dann von der **spezifischen Leitfähigkeit κ** (Kappa). (SI-Einheit: Siemens / Meter)

Bei Elektrolytlösungen wird dabei meist die Leiterlänge 1 cm und der Querschnitt 1 cm^2 verwendet. Die Ermittlung erfolgt durch Widerstandsmessung zwischen zwei parallelen Platinblechen mit 1 cm^2 Oberfläche und einem Abstand von 1 cm zueinander.

Die spezifische Leitfähigkeit κ setzt sich aus der Summe der Leitfähigkeiten welche durch die einzelnen Ionenarten bewirkt werden additiv zusammen. Es gilt:

$$\kappa = F \cdot \sum u_i \cdot c_i \cdot z_i = F \cdot \sum u_i \cdot c_i(\text{eq})$$

(F ... Faraday-Konst.; u_i = Ionenbeweglichkeit, c_i = Konzentration, z_i = Ladung der Ionensorte i)

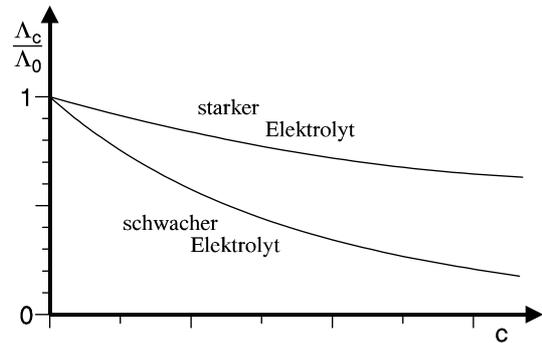
Die **Ionenbeweglichkeit u** hängt sehr stark von der Art der Ionen ab und ist sehr unterschiedlich. Starken Einfluss hat vor allem die Größe des Ions, die ihrerseits besonders von der Hydratation, d.h. von der Anzahl der Wassermoleküle am Ion abhängt.

Für quantitative Angaben der Ionenbeweglichkeit und zu Vergleichszwecken bezieht man die spezifische Leitfähigkeit auf die jeweilige Ionenkonzentration und die Wertigkeit und erhält so die **Äquivalentleitfähigkeit Λ** (Lambda). Es gilt:

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{z \cdot c} \quad [\Lambda] = \frac{\text{S/cm}}{z \cdot \text{mol/cm}^3} = \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{z \cdot \text{mol}}$$

(Der Faktor 1000 ergibt sich durch Umrechnung von cm^3 der Messzelle auf dm^3 der Konz.)

Die Äquivalentleitfähigkeit Λ ist von der Konzentration nicht unabhängig, sondern strebt mit steigender Verdünnung (sinkender Konzentration) einem Höchstwert zu, weil die gegenseitige Behinderung der Ionen abnimmt.



Um eine Maßzahl für die Beweglichkeit der einzelnen Ionenarten zu erhalten bildet man $\lim c \rightarrow 0$ und erhält so die sogenannte

Grenz(äquivalent)leitfähigkeit Λ_0

(= Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung).

Diese Grenzleitfähigkeit Λ_0 ist direkt proportional der Ionenbeweglichkeit u aller in der Lösung enthaltener Kationen und Anionen.

Ionenäquivalentleitfähigkeiten Λ_0 in Wasser bei 25 °C (in $\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$)

Kation	Λ_0	Kation	Λ_0	Anion	Λ_0	Anion	Λ_0
H^+	349,6	$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	53,1	OH^-	198,6	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	80,0
Li^+	38,7	$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	59,5	F^-	55,4	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	69,3
Na^+	50,1	$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	63,6	Cl^-	76,4	$\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{2-}$	83,0
K^+	73,5	$\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$	53,6	Br^-	78,1	$\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$	74,2
Ag^+	61,9	$\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}$	52,8	I^-	76,8	$\frac{1}{2}(\text{Tartr.})^{2-}$	55,0
NH_4^+	73,5	$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$	69,5	SCN^-	66,0	$\frac{1}{3}\text{PO}_4^{3-}$	69,0
CH_3NH_3^+	58,7	$\frac{1}{2}\text{Hg}^{2+}$	53,0	NO_3^-	71,5		
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	51,8	$\frac{1}{2}\text{Co}^{2+}$	55,0	ClO_3^-	64,6		
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	47,2	$\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}$	50,0	ClO_4^-	67,3		
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	44,9	$\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}$	53,0	HCO_3^-	44,5		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	32,6	$\frac{1}{3}\text{Ce}^{3+}$	69,8	HCOO^-	54,6		
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$	23,4	$\frac{1}{3}\text{La}^{3+}$	69,7	CH_3COO^-	40,9		
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	19,4			$\text{Cl-CH}_2\text{COO}^-$	42,2		

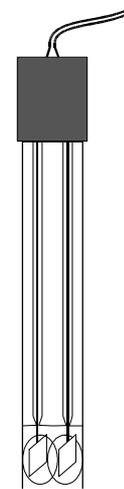
Die Tabellen lassen folgende Tatsachen erkennen:

- a) Die Ionenbeweglichkeit von H^+ und auch OH^- liegt ein Vielfaches über der Beweglichkeit der anderen Ionen. Der Grund dafür liegt in einem anderen Leitmechanismus: H^+ wandert nicht als Ion durch die Lösung, sondern gibt nur die Ladung weiter. Eine ähnliche Begründung gilt auch bei den Hydroxylionen. Als Folge dieser "hohen Beweglichkeit" macht sich eine Konzentrationsänderung von H^+ oder OH^- besonders stark durch eine Änderung der Leitfähigkeit bemerkbar.
- b) Die meisten anderen Ionen zeigen untereinander relativ ähnliche Werte. Die Alkalimetalle besitzen vom $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ trotz steigender Ionengröße eine zunehmende Beweglichkeit, weil die Hydrathülle in Richtung $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ sehr stark abnimmt.

Praktische Ausführung der Leitfähigkeitsmessung

Zur Messung der Leitfähigkeit benützt man im Labor meist sogenannte Tauchmesszellen, welche in das mit der Flüssigkeit gefüllte Probengefäß getaucht werden. Diese bestehen aus zwei in einem gewissen Abstand voneinander angebrachten kleinen Platinblechen. Die Platinbleche sind entweder im Inneren eines glockenförmigen Glaszylinders mit Strömungslöchern oder auch im Inneren eines Strömungstunnels eines Kunststoffstabes angebracht. Größe und Abstand richten sich dabei nach dem erwarteten Leitwert der Probenlösung.

Manche Messzellen bestehen aus einem dünnen Kunststoffstab, mit zwei übereinanderliegenden Ringelektroden (Abstand 1–2 cm) welche durch eine darübergeschobene Kunststoffhülse (mit Strömungslöchern) geschützt werden. (Oft genügen aber auch zwei kurze in Glas eingeschmolzene Platindrähte und die Verwendung einer höheren Frequenz.)



An diese Platinelektroden wird eine geringe Spannung angelegt und im angeschlossenen Messgerät der dadurch fließende Strom und damit der Leitwert G gemessen.

Würde man für diese Messung Gleichspannung verwenden, so würden sich die Kationen der Lösung an der Kathodenoberfläche und die Anionen an der Anodenoberfläche anreichern. Es kommt zur Ausbildung von dünnen Grenzschichten welche von den Ionen durchdrungen werden müssen, und im Extremfall zu einer Art Elektrolyse. Dadurch bilden sich galvanische Elemente, deren Spannung (Polarisationsspannung) der angelegten Spannung entgegen wirkt und einen sehr großen Widerstand der Lösung vortäuscht.

Um solche Störungen durch Polarisation zu vermeiden, misst man meist mit Wechselfeldspannung mit 1000–2000 Hz (auch 50 Hz sind meist schon brauchbar).

Eine weitere Maßnahme zur Vermeidung von Polarisationserscheinungen ist das Aufbringen von Platinmohr und damit eine starke Vergrößerung der Elektrodenoberfläche. (Nachteilig ist bei solchen Elektroden, dass die elektrolytisch aufgebrachte Schicht nicht wischfest ist und Probleme bei der Reinigung machen kann.)

Die spezifische Leitfähigkeit κ einer Lösung entspricht dem gemessenen Leitwert G in einer Leitfähigkeitszelle mit einer Elektrodenoberfläche von 1 cm^2 und einem Elektrodenabstand von 1 cm . Bei gegebener Leitfähigkeit κ hängt der ablesbare Leitwert von den Abmessungen der Messzelle ab, die man aber durch direkte Messungen kaum ermitteln kann. Es gilt:

$$\kappa = G \cdot \frac{s}{A} = G \cdot C$$

Das Verhältnis von Elektrodenabstand s / Elektrodenoberfläche A nennt man **Zellkonstante C** . Bei handelsüblichen Messzellen wird deren Zellkonstante vom Hersteller angegeben. Ermittelt wird sie durch Messung einer geeigneten Kalibrierlösung mit bekannter spez. Leitfähigkeit κ . (z.B. 1-molare KCl-Lösung: $\kappa_{25^\circ} = 0,11173 \text{ S/cm}$.)

Im Handel befinden sich Messzellen mit Konstanten zwischen $0,01 - 100 \text{ cm}^{-1}$, um jeweils im für das Messgerät günstigsten Bereich arbeiten zu können. Bei analytischen Arbeiten benützt man in wässrigen Lösungen Zellen mit Konstanten zwischen $0,1 - 10 \text{ cm}^{-1}$.

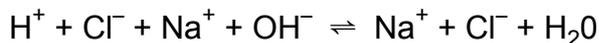
Moderne, elektronische Leitfähigkeitsmessgeräte zeigen den Leitwert G direkt an. Meistens besitzen sie einen Messbereichseinstellknopf, mit dem man zwischen drei bis fünf verschiedenen Messbereichen (z.B. μS , mS ...) wählen kann. Mit dem Knopf wird zwischen einigen Widerständen und Kondensatoren im Gerät umgeschaltet, um optimale Bedingungen für den Verstärker zu schaffen. Viele Geräte erlauben auch die Eingabe der jeweiligen Zellkonstanten und zeigen dann die spezifische Leitfähigkeit κ der Lösung direkt an.

Konduktometrische Titration

Die Gesamtleitfähigkeit der Lösung setzt sich aus den Einzelleitfähigkeiten der in der Lösung vorhandenen Kationen und Anionen zusammen. Ein hoher Gehalt an Ionen, die an der Reaktion nicht beteiligt sind (z.B. Salzgehalt in der Lösung) stört daher, weil er die relative Leitfähigkeitsänderung im Verlauf der Titration verringert. Die Empfindlichkeit der Anzeige sinkt dadurch.

Eine Änderung der Leitfähigkeit ergibt sich im Verlauf der Titration dadurch, dass eine Ionenart der Probe durch eine andere Ionenart mit höherer oder geringerer Ionenbeweglichkeit ersetzt wird.

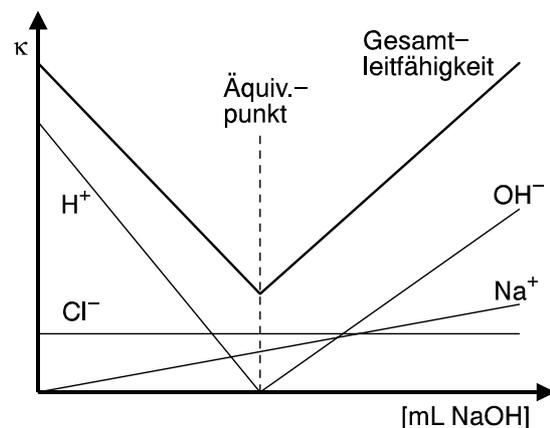
z.B.: Acidimetrie:



Zu Beginn wird die Leitfähigkeit zu ca. 82,1% von H^+ getragen und nur zu 17,9% von den Chloridionen¹⁾. Im Lauf der Titration wird H^+ durch Na^+ ersetzt, das nur ca. 14,3% der Leitfähigkeit der entfernten Protonen bringt²⁾. Die Gesamtleitfähigkeit am Äquivalenzpunkt beträgt daher ca. $82,1 \cdot 0,143 + 17,9 = 29,6\%$ vom Anfangswert.

¹⁾ Verhältnis der Tabellenwerte: $349,6 \cdot 100 / (349,6 + 76,4) = 82,1\%$ bzw.

²⁾ $50,1 \cdot 100 / 349,6 = 14,3\%$



Beiträge der einzelnen Ionenarten zur Gesamtleitfähigkeit im Verlauf der Titration

Nach dem Äquivalenzpunkt werden zusätzliche Na^+ - und OH^- -Ionen in die Lösung eingebracht, wodurch die Leitfähigkeit wieder ansteigt. Wie aus dem Beispiel zu ersehen ist, bewirken die an der Reaktion nicht beteiligten Chloridionen einen ca. 18%igen Grundpegel der zu messenden Leitfähigkeit. Würde sich in der Säureprobe die gleiche molare Menge an neutralem Kochsalz befinden, so würde dieser Leitfähigkeitsgrundpegel ca. 2,6 mal höher liegen und am Äquivalenzpunkt über $\frac{1}{3}$ der Leitfähigkeit zu Beginn der Titration bewirken.

Wird die Leitfähigkeitsmessung nur zur Endpunkterkennung benützt, so genügt es den Leitwert G der Lösung zu registrieren. Ein Umrechnen mit der Zellkonstante ist nicht nötig.

Bei der praktischen Arbeit werden mehrmals kleine Mengen an Titerlösung zugesetzt und die sich danach jeweils einstellende Leitfähigkeit in ein Diagramm eingetragen. Der Schnittpunkt der zwei Geraden entspricht dem Äquivalenzpunkt. (Im Bereich des Äquivalenzpunktes ergibt sich in der Praxis allerdings meist eine gewisse Rundung der Kurve.) Um das Volumen an Titerlösung für jeden Einzelschritt sinnvoll zu wählen, sind bei völlig unbekanntnen Proben meist Vorversuche nötig. (Man setzt dazu einer kleinen Vorlage tropfenweise Titerlösung zu, bis die anfangs sinkende Leitfähigkeit wieder anzusteigen beginnt.)

Bei der eigentlichen Titration selbst, muss nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes noch mindestens ca. 30–50% des bisherigen Verbrauchs weitertitriert werden, um ein auswertbares Diagramm zeichnen zu können.

Je höher der Fremdsalzgehalt ist und je geringer der Unterschied in der Ionenbeweglichkeit der sich bei der Reaktion austauschenden Ionen ist, desto schleifender ist der Schnitt der beiden Geraden. (Hoher Grundpegel der Leitfähigkeit!)

Die Leitfähigkeit der Lösung hängt linear von der Konzentration der darin enthaltenen Ionen ab. Wird das Volumen der Arbeitslösung während der Titration durch die zugesetzte Titerlösung zu stark verdünnt, so erhält man deswegen keine Geraden sondern gekrümmte Linien im Diagramm, die sich schlecht auswerten lassen. Um das Volumen der Lösung während der Titration möglichst wenig zu verändern, arbeitet man meist mit **konzentrierteren Titerlösungen** (z.B. 1-molar) und verwendet Mikrobüretten. Noch günstiger ist die Verwendung der sehr genauen Kolbenbüretten.

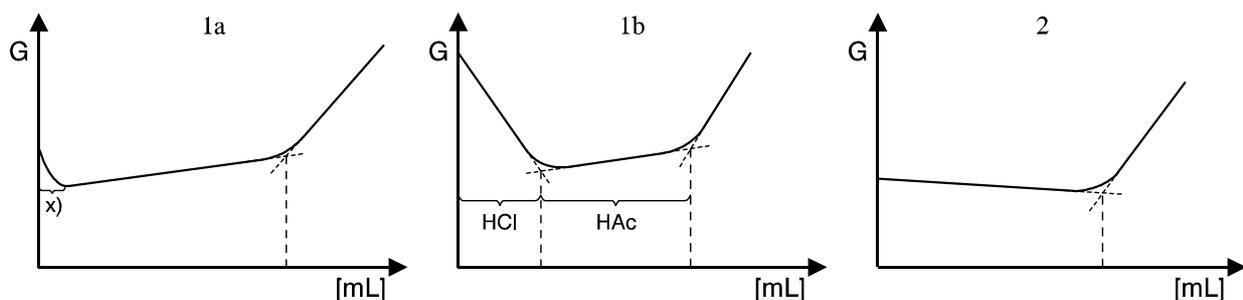
Diagrammformen bei verschiedenen Anwendungen:

1. Neutralisationsanalyse:

a) schwache Säure (z.B. Essigsäure) mit NaOH

b) Mischung von starker und schwacher Säure (z.B. HCl mit HAc oder NH_4^+ -salz) mit NaOH

2. Fällungstitration (z.B. Ag-Halogenide, Ba-Sulfat)



x) Anmerkung: Leitfähigkeitsabfall zu Beginn, weil H^+ der schwachen Säure durch Na^+ ersetzt werden; durch das entstandene Salz wird die Dissoziation der schwachen Säure zurückgedrängt und die H^+ -Konz. sinkt stark ab.

HOCHFREQUENZTITRATION

Sie ist als eine Abart der Konduktometrie anzusehen. Die Vorteile der HF-Titration liegen darin, dass keine Elektroden mit der Probe in Kontakt kommen, und dass auch das Arbeiten in nicht-wässrigen Lösungen möglich ist.

Theoretische Grundlagen

Die Kapazität eines Kondensators bzw. die Induktivität einer Spule hängen neben der jeweiligen Bauform auch vom Medium ab, das sich zwischen den Platten des Kondensators bzw. im Inneren der Spule befindet. Es gilt:

Kapazität C eines Kondensators:
$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{l} \quad [1 \text{ Farad}]$$

ϵ_0 ... absolute Dielektrizitätskonstante (elektr. Feldkonstante) $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A}\cdot\text{s}/\text{V}\cdot\text{m}$

ϵ_r ... relative Dielektrizitätskonstante. Sie ist abhängig vom Stoff, der sich zwischen den Kondensatorplatten befindet (z.B. Vakuum ... 1; Glas ... 5 – 15; Wasser ... 81).

A ... Plattenoberfläche (in m^2) l ... Plattenabstand (in m)

Induktivität L einer Spule:
$$L = \frac{\mu_r \cdot \mu_0 \cdot A \cdot N^2}{l} \quad [1 \text{ Henry}]$$

μ_0 ... absolute Permeabilität (magnetische Feldkonstante) $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V}\cdot\text{s}/\text{A}\cdot\text{m}$

μ_r ... relative Permeabilität. Sie ist abhängig vom Stoff, der sich innerhalb der Spule befindet und besitzt Werte zwischen 1 ... > 1000.

A ... Querschnittsfläche der Spule l ... Länge der Spule N ... Windungszahl

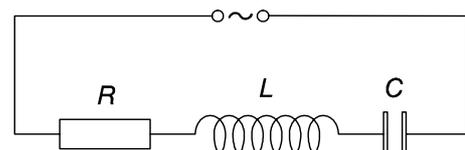
Legt man an einen Kondensator bzw. an eine Spule eine Wechselspannung an, so besitzen beide nicht nur einen ohm'schen Widerstand (dieser ist bei Kondensatoren extrem groß, bei Spulen sehr klein) sondern auch noch jeweils einen Wechselstromwiderstand, welcher von der Frequenz f der angelegten Spannung abhängt:

Wechselstromwiderstand des Kondensators: $X_C = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot C}$ der Spule: $X_L = 2\pi \cdot f \cdot L$

Legt man an eine in Serie geschaltete Kombination von ohm'schen Widerstand, Spule und Kondensator (Schwingkreis) eine Wechselspannung an, so hängt die Höhe des fließenden Wechselstromes vom Wechselstromwiderstand (der sog. Impedanz Z) ab, welche in das Ohm'sche Gesetz statt R eingesetzt werden kann.

Die Impedanz Z setzt sich aus den drei Komponenten R , X_C und X_L folgendermaßen zusammen:

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(2\pi \cdot f \cdot L - \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot C}\right)^2}$$

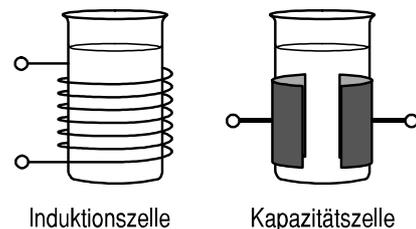


X_C und X_L sind wie man aus der Gleichung ersieht gegenläufig und es gibt eine Frequenz, bei der sie sich gegenseitig aufheben. Bei dieser Frequenz hat der Schwingkreis den geringsten Widerstand (nämlich nur R) und es fließt bei gegebener Spannung der höchste Strom. Man nennt diese Frequenz die **Resonanzfrequenz** des Schwingkreises. Bei ihr sind der kapazitive Widerstand und der induktive Widerstand gleich groß. Für sie gilt daher:

$$f = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{L \cdot C}} \quad (\text{Thomson'sche Gleichung})$$

Bei der Hochfrequenztitration sind entweder der Kondensator oder die Spule des Schwingkreises als Messzellen ausgebildet (Glas mit der Probenlösung im Inneren einer Spule bzw. zwischen zwei halbrund geformten Kondensatorplatten).

Im Verlauf der Titration ändern sich die relative Permeabilität der Lösung und damit die Induktivität der Spule bzw. die relative Dielektrizitätskonstante des Mediums im Kondensators und daher seine Kapazität. In beiden Fällen ändert sich sowohl der Wechselstromwiderstand bei konstanter Frequenz oder auch die Resonanzfrequenz des Schwingkreises.



Je nachdem, ob man in einem Diagramm den Wechselstromleitwert oder die Resonanzfrequenz gegen den Titrationsverbrauch aufträgt, erhält man glockenförmige Kurven oder Kurven mit Wendepunkt ähnlich den potentiometrischen Titrationskurven. Wegen der in der Praxis nur sehr kleinen Kapazitäten arbeitet man im Megahertzbereich.

Der Hauptvorteil der HF-Titration liegt darin, dass keine Elektroden mit der Messlösung in Kontakt kommen und daher auch keine Polarisationserscheinungen auftreten können. Auch Lösungen mit sehr geringer Eigenleitfähigkeit (organ. Lösungsmittel) aber auch mit sehr hohem Fremdsalzgehalt sind gleich gut titrierbar, da sich die Form der Titrierkurve durch geeignete Geräteeinstellung stark beeinflussen lässt.

DIREKT POTENTIOMETRIE

Für diese Art der Anwendung sind Messgeräte nötig, welche eine entsprechend große Spanne für die Steilheitsanpassung zulassen ("Ionenmeter"), um (nach entsprechender Kalibrierung) Ionenkonzentrationen direkt ablesen zu lassen. Geräte die das nicht zulassen, müssen zumindest eine genügend hohe Auflösung in ihrem mV-Messbereich besitzen, damit der Messfehler innerhalb vertretbarer Grenzen liegt. Man arbeitet dann meist mit Kalibrierkurven.

Bei Direktmessungen von Ionenkonzentrationen ist zu bedenken, dass bei jeder Konzentrationsänderung um eine Zehnerpotenz sich der Messwert nur um ca. 58 mV ändert. Dadurch ergibt sich zwar eine riesige Konzentrationsspanne, in welcher Messungen möglich sind, die Genauigkeit der Messwerte ist aber stark beschränkt und liegt auch bei umsichtigem Arbeiten meist nur im Bereich von $\pm 10\text{rel}\%$. Durch Mehrfachmessungen bei verschiedenen Verdünnungen kann dieser Wert meist wesentlich verbessert werden.

Theoretische Grundlagen

Im Gegensatz zur pH-Elektrode gibt es bei Ionensensitiven Elektroden (ISE) zahlreiche Einschränkungen bei der praktischen Anwendung.

Selektivität

Die Selektivität der Glaselektrode wird von keiner anderen ISE auch nur annähernd erreicht. Auch ihre chemische Beständigkeit ist unerreicht.

Da die Selektivität und die Beständigkeit von ionensensitiven Membranen wesentlich geringer ist, sollte die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Probe bezüglich der anderen Inhaltsstoffe der Lösung möglichst genau bekannt sein. Insbesondere auf die Anwesenheit von Elektrodengiften ist zu prüfen!

Konzentrationsbereich

Bei der Glaselektrode liegt der mögliche und interessierende Konzentrationsbereich zwischen $c = 1 \text{ mol/L}$ und $c = 10^{-14} \text{ mol/L}$. Eine Genauigkeit von 0,1 pH-Einheiten reicht für Messungen in der Praxis meist aus. (Eine höhere Genauigkeit wird nur mit hohem Aufwand erreicht, auch wenn die digitale Anzeige von modernen Messgeräten mit zwei oder drei Stellen nach dem Komma eine solche vortäuscht!)

Wegen des logarithmischen Maßstabs, entspricht aber die Unsicherheit von 0,1 pH-Einheiten einer Unsicherheit von ca. 26% auf die Ionenkonzentration bezogen!

Der Arbeitsbereich von Ionensensitiven Elektroden erstreckt sich meist nur über einen Konzentrationsbereich von 5–7 Zehnerpotenzen. Eine Messunsicherheit von über 20% (wie bei der Messung der H^+ -Konzentration) ist bei den meisten Anionen und Kationen unbrauchbar. Eine Verbesserung erreicht man durch Mehrfachmessungen bei verschiedenen Verdünnungen mit anschließender statistischer Auswertung.

Weitere Verbesserungen ergeben sich durch eine entsprechende Probenvorbereitung.

Diese nachteilige Tatsache wird aber teilweise dadurch kompensiert, dass auch in sehr stark verdünnten Lösungen gemessen werden kann, in denen mit herkömmlichen Bestimmungsmethoden überhaupt keine brauchbaren Ergebnisse zu erzielen sind.

Komplexbildung

Das elektrische Signal entspricht der **Aktivität der freien Ionen** in der Lösung.

Durch eine entsprechende Probenvorbereitung muss dafür gesorgt werden, dass nicht ein Teil der zu bestimmenden Ionen in Komplexen gebunden und damit elektrochemisch unwirksam wird.

(Beispiel Fluoridbestimmung: Al^{3+} - oder Fe^{3+} -Ionen binden die Fluoridionen).

Durch Zusätze wird die Komplexbildung unterbunden oder auf einen definierten Wert fixiert.

Bezugselektroden

Bei allen potentiometrischen Messungen setzt sich die am Gerät ablesbare Kettenspannung U aus dem Potential (Spannungsanteil) der ISE und dem Potential der Bezugselektrode zusammen.

Von den drei häufigsten Bezugselektroden (Ag/AgCl-, Kalomel- und Thalamidelektrode) wird bei ISE-Messungen meist die Ag/AgCl-Elektrode, viel seltener die Kalomelelektrode eingesetzt.

Die Kalomelelektrode zeigt eine stärkere Temperaturhysterese.

Die Thalamidelektrode ist empfindlicher gegen Sauerstoff als die Ag/AgCl-Elektrode.

Es hat sich gezeigt, dass bei praktischen Messungen **fast alle Störungen** welche die Genauigkeit beeinflussen **von der Bezugselektrode** hervorgerufen werden.

Das Potential der Ag/AgCl-Elektrode setzt sich hauptsächlich aus zwei Anteilen zusammen:

1. Potential des eigentlichen Halbelementes (Ag/AgCl) E_A
Dieses unterliegt dem Nernst'schen Gesetz.
2. Diffusionspotential ("Diffusionsspannung") am Diaphragma E_D

zu 1: Potential des Halbelementes E_A

Gefordert wird ein möglichst konstanter Wert. Die Temperaturabhängigkeit hängt von der Elektrolytkonzentration in der Bezugselektrode ab.

Beispiel: gesätt. KCl-Lösung . . . 0,09 mV/° 0,001-molare KCl-Lösung . . . 0,75 mV/°

Günstig ist also eine hohe Konzentration des Innenelektrolyten! Für genaue Messungen muss man sowohl die Kalibrier- wie auch die Probenlösungen auf die gleiche Temperatur thermostatisieren.

zu 2: Diffusionspotential E_D

Bei jedem Kontakt zwischen zwei unterschiedlichen Lösungen (unterschiedliche Ionenstärke) entsteht ein Diffusionspotential. Bei direktpotentiometrischen Messungen (mit ISE) ist ihr Einfluss viel wesentlicher als bei pH-Messungen.

Beispiel: ein Messfehler von 1 mV ergibt: 4% Konzentrationsfehler bei einwertigen Ionen
8% Konzentrationsfehler bei zweiwertigen Ionen

Für die Praxis wichtig ist die Differenz der E_D zwischen Kalibriermessungen und den eigentlichen Probenmessungen. Die **wichtigste Voraussetzung** für genaue Messwerte ist daher, dass $E_D(\text{Kalibrierlösung}) = E_D(\text{Probenlösung})$.

Da die Probenlösungen unterschiedliche, vor allem aber meist unbekannte Konzentrationen an Fremdionen aufweisen, ist eine entsprechende Probenvorbereitung unbedingt nötig.

Das Diffusionspotential E_D wird dann klein wenn die Ionenbeweglichkeit und die Konzentration auf beiden Seiten des Diaphragmas möglichst gleich ist und die Konzentration möglichst hoch ist.

Meist versetzt man Kalibrier- und Probenlösungen mit konzentrierten Lösungen von inerten Salzen und erreicht damit eine relativ hohe Salzkonzentration. Diese bestimmt dann weitgehend das Diffusionspotential und überdeckt den Einfluss der Ionen in der Kalibrier- und Probenlösung, deren Konzentration dagegen ja relativ gering ist.

Beispiel: **Fluoridbestimmung in Trinkwasser**

Ionengehalt in der

Probe:	10^{-3} mol/L $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ + $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L KF	\Rightarrow	$E_D = 3,4$ mV
Kalibrierlsg. A:	10^{-4} mol/L KF	\Rightarrow	$E_D = 5,0$ mV
Kalibrierlsg. B:	10^{-5} mol/L KF	\Rightarrow	$E_D = 6,1$ mV

Ohne Zusatz von Fremdsalzen wären ΔE_D von 1,6mV bzw. von 2,7 mV zwischen der Probenlösung und der jeweiligen Kalibrierlösung zu erwarten, was einem Messfehler von 6% bzw. 11% der Fluoridkonzentration entspricht.

Werden alle zu messenden Lösungen durch einen **Probenvorbereitungszusatz** auf einen Gehalt von z.B. 0,5 mol/L NaCl + 0,4 mol/L Na-Acetat + 0,1 mol/L Essigsäure eingestellt, sinkt bei allen die E_D auf ca. 0,1 mV ab, weil bei allen Lösungen die Ionenstärke viel näher bei der Ionenstärke der Bezugselektrode liegt. **(Der Zusatz muss natürlich bei allen zu messenden Lösungen genau gleich sein, sonst wird der Fehler extrem groß!)**

Verunreinigte, schlecht durchlässige Diaphragmen bewirken noch wesentlich höhere Diffusionspotentiale und man benützt daher bei der Direktpotentiometrie Diaphragmen die leicht zu reinigen sind. Das sind meist sog. Schliffdiaphragmen. Diese sehen aus wie kleine Schliffstopfen und besitzen eine besonders hohe Durchlässigkeit für die Elektrolytlösung in der Elektrode.

Durchlässigkeiten verschiedener Diaphragmen:

Keramikdiaphragma \varnothing 0,5 mm	2,5 $\mu\text{l/h}$
Schliffdiaphragma	0,5 ... 2 mL/h (je nach Anpressdruck)

Im Diaphragma darf jedenfalls keine Reaktion zwischen Ionen der Messlösung und der Elektrodenfüllung ablaufen, welche die Durchlässigkeit verändert.

Konzentrationsmessungen

Das Potential von Ionensensitiven Elektroden wird nicht durch die **Konzentration c** sondern durch die **Aktivität a** der betreffenden Ionen bestimmt. Diese steht mit der Konzentration in folgendem Zusammenhang:

$$a(\text{Ion}) = f_a \cdot c(\text{Ion})$$

Analytisch interessant ist aber fast immer nur die Konzentration!

Der **Aktivitätskoeffizient** f_a hängt vor allem von der Konzentration **aller** in der Lösung vorhandener Ionen, d.h. von der **Ionenstärke I** in der Lösung ab. Für diese gilt:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$$

Für verdünnte Lösungen lässt sich der Aktivitätskoeffizient nach der sog. Debye-Hückel-Theorie berechnen, wobei allerdings noch einige temperatur- und konzentrationsabhängige Konstanten bekannt sein müssen, was die Berechnung in der Praxis sehr erschwert:

$$-\lg f_a = \frac{A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot k \cdot \sqrt{I}}$$

Für verdünnte wässrige Lösungen kann man mit brauchbarer Genauigkeit vereinfachen zu:

$$\lg f_a = -0,509 z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right) \quad (\text{Davies-Gleichung})$$

Das Problem des Aktivitätskoeffizienten, welcher stark von anwesenden Fremdionen abhängt, lässt sich an den folgenden Rechenbeispielen gut erkennen (Beispiel: Fluoridbestimmung in Trinkwasser von der Vorseite):

Trinkwasserprobe: $10^{-3} \text{ mol/L Ca(HCO}_3)_2 + 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L KF}$

$$I = 0,5 \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot (1 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2 + 5 \cdot 10^{-5} \cdot 1^2 + 5 \cdot 10^{-5} \cdot 1^2) = \underline{\underline{3,05 \cdot 10^{-3}}}$$

$$\lg f_a(\text{F}^-) = -0,509 \cdot 1^2 \left(\frac{\sqrt{3,05 \cdot 10^{-3}}}{1 + \sqrt{3,05 \cdot 10^{-3}}} - 0,3 \cdot 3,05 \cdot 10^{-3} \right) = -0,02617$$

$$\Rightarrow f_a(\text{F}^-) = \underline{\underline{0,942}}$$

Führt man diese Berechnungen auch noch für andere Lösungen durch, dann erhält man folgende Werte:

Kalibrierlsg. A (10^{-4} mol/L KF):	$I = 1 \cdot 10^{-4}$	$f_a(\text{F}^-) = \underline{\underline{0,989}}$
Kalibrierlsg. B (10^{-5} mol/L KF):	$I = 1 \cdot 10^{-5}$	$f_a(\text{F}^-) = \underline{\underline{0,996}}$
Kalibrierlsg. A + 1 mol/L NaCl:	$I = 1,0001$	$f_a(\text{F}^-) = \underline{\underline{0,791}}$
Wasserprobe + 1 mol/L NaCl:	$I = 1,0031$	$f_a(\text{F}^-) = \underline{\underline{0,792}}$

(Anmerkung: Eine Berechnung von f_a auf drei Kommastellen ist wegen der Verwendung von Näherungsformeln unsinnig und erfolgt nur wegen der besseren Vergleichbarkeit! Auch die Verwendung der Davies-Gleichung nach dem NaCl-Zusatz ist eigentlich nicht mehr zulässig. Die Fehlerverhältnisse sind aber richtig zu erkennen.)

Betrachtet man die obigen Zahlen für die Wasserprobe bzw. die Kalibrierlösungen, so ergibt sich durch das Hydrogencarbonat im Wasser eine Differenz bei den Aktivitätskoeffizienten (und damit eine Ungenauigkeit bei der Konzentrationsbestimmung) von $f_a(\text{F}^-) = 0,99 - 0,94$ (mehr als 5%).

Durch den Salzzusatz sowohl zur Probe als auch zu den Kalibrierlösungen wird der Aktivitätskoeffizient zwar in allen Lösungen stark gesenkt ($f_a(\text{F}^-) = 0,79$), kleine Fremdionenkonzentrationen in der Probenlösung (z.B. durch die Wasserhärte) bewirken neben der großen Salzmenge aber kaum mehr eine Änderung.

Da zumindest für die Probenlösung mit unbekannter Zusammensetzung eine Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten kaum möglich ist, umgeht man die Probleme durch die **Methode der konstanten Ionenstärke** (fixierten Ionenstärke).

Die Kalibrierlösung und die Probenlösung werden mit neutralen Salzen auf eine identische und hohe Salzkonzentration eingestellt, was in allen Lösungen zu gleichen Aktivitätskoeffizienten führt. Die für diesen Zweck vorgesehenen Lösungen nennt man **ISA-Lösungen** von **Ionic Strength Adjustor** (Ionenstärke-Einstelllösung).

Mit diesen Lösungen werden sowohl die Kalibrier- als auch die Probenlösung versetzt. Für jede zu messende Ionenart ist allerdings eine eigene ISA-Lösung notwendig!

Gleichzeitig bewirkt man so auch eine Unterdrückung der Probleme mit der Diffusionsspannung.

pH-Probleme

Bei den meisten Messungen mit Ionensensitiven Elektroden ist die Einhaltung eines **engen pH-Bereiches** notwendig.

Beispiel: **Fluoridbestimmung**

Die Elektrode reagiert nur auf Fluoridionen! Bei pH-Werten $< 5,0$ bildet sich aber ein immer größerer Anteil der schwachen und daher kaum dissoziierten HF-Säure. Dieser gebundene Fluoridanteil wird bei der Messung nicht erfasst.

Bei pH-Werten $> 9,0$ spricht die Elektrode auch auf die Hydroxylionen an, welche nahezu den gleichen Ionenradius aufweisen, wie die Fluoridionen. Darüber hinaus bildet sich bei höheren pH-Werten auf dem LaF_3 -Kristall eine $\text{La}(\text{OH})_3$ -Schicht, welche die Messungen stört. Man spricht von einem "Elektrodengift".

Die Fluoridmessungen müssen also im pH-Bereich zwischen 5,0 und 9,0 erfolgen!

Man setzt der ISA-Lösung daher noch entsprechende Puffermischungen zu.

Komplexbildung

Zahlreiche Stoffe in der Probenlösung können die Konzentration des **freien** zu messenden Ions durch Niederschlagsbildung oder Komplexbildung verringern. Durch geeignete Zusätze muss das verhindert werden.

Beispiel: **Fluoridbestimmung**

Al^{3+} -, Fe^{3+} - bzw. Ca^{2+} -Ionen würden die Fluoridionenkonzentration durch Komplex- bzw. durch Niederschlagsbildung stark reduzieren. Ein Zusatz von CDTA (= Titriplex IV) verhindert diese Störung.

Lösungen die alle diese Zusätze enthalten nennt man **TISAB-Lösungen** (von **Total Ionic Strength Adjustment Buffer**).

Achtung: Für jede einzelne zu bestimmende Ionenart ist eine eigene TISAB-Lösung nötig!

Beispiel für TISAB-Lösung zur Fluoridbestimmung:

1 mol/L NaCl	58,45 g/L NaCl
0,8 mol/L Na-Acetat	65,60 g/L CH ₃ COONa (108,86 g/L CH ₃ COONa · 3 H ₂ O)
0,2 mol/L Eisessig	12,00 g/L CH ₃ COOH (11,4 mL/L CH ₃ COOH)
0,01 mol/L CDTA	3,64 g/L CDTA (Titrplex IV)

Zur Probenvorbereitung wird die jeweilige fluoridhaltige Lösung **genau** 1 : 1 mit dieser TISAB-Lösung versetzt. Dadurch ergibt sich ein pH-Wert von 5,0 – 5,5 und eine Ionenstärke von ca. 1 mol/L in der jeweiligen Messlösung.

Bestimmung der Fluoridkonzentration in einer Probe

Die Bestimmung gliedert sich in zwei Abschnitte:

1. Erstellung einer Kalibrierkurve
2. Messung einiger Verdünnungsstufen der unbekannt Probe mit anschließender graphischer Auswertung und Berechnung des Endergebnisses.

1. Erstellung der Kalibrierkurve:

Man benötigt dazu eine Standard-Verdünnungsreihe im gewünschten (sinnvollen) Konzentrationsbereich. Dieser liegt bei der Fluoridbestimmung zwischen 0,1 mol/L und 10^{-5} mol/L. Die Herstellung erfolgt am besten durch genaue Einwaage von reinstem NaF, lösen und auffüllen auf ein gewünschtes Volumen zur Herstellung einer 0,1-molaren Fluoridstammlösung. Durch stufenweises Verdünnen erhält man die übrigen Stufen der Reihe.

Je 25 mL aus jeder dieser Verdünnungsstufen werden mit 25 mL TISAB-Lösung vermischt. Zur Messung werden die Ionensensitive Elektrode und die Bezugselektrode eingetaucht und unter gleichmäßigem Rühren (Magnetrührer!) und bei möglichst der selben Temperatur gemessen. (Die genaue Temperatur wird bei der Kalibrierkurve notiert.) Abgelesen wird wenn die Anzeige konstant ist, was jeweils einige Minuten dauern kann!

Man beginnt die Messungen mit der verdünntesten Lösung (wodurch der angezeigte Wert rascher konstant wird). Zwischen den einzelnen Messungen wird die Elektrode mit Wasser gut abgespült und mit einem weichen Papiertuch vorsichtig getrocknet.

Beispiel für eine Verdünnungsreihe:

420 mg NaF in Wasser lösen und auf 100 mL auffüllen	→	Lsg. A ₀ mit $c = 1 \cdot 10^{-1}$ mol/L
30 mL Lsg. A ₀ in Messkolben auf 100 mL verdünnen	→	Lsg. B ₀ mit $c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/L
10 mL Lsg. A ₀ in Messkolben auf 100 mL verdünnen	→	Lsg. A ₁ mit $c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L
10 mL Lsg. B ₀ in Messkolben auf 100 mL verdünnen	→	Lsg. B ₁ mit $c = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/L
10 mL Lsg. A ₁ in Messkolben auf 100 mL verdünnen	→	Lsg. A ₂ mit $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L
10 mL Lsg. B ₁ in Messkolben auf 100 mL verdünnen	→	Lsg. B ₂ mit $c = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/L
10 mL Lsg. A ₂ in Messkolben auf 100 mL verdünnen	→	Lsg. A ₃ mit $c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L
10 mL Lsg. B ₂ in Messkolben auf 100 mL verdünnen	→	Lsg. B ₃ mit $c = 3 \cdot 10^{-5}$ mol/L
10 mL Lsg. A ₃ in Messkolben auf 100 mL verdünnen	→	Lsg. A ₄ mit $c = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L

