



PROTOKOLL ANALYTIK

Versuch 1.2

Fällungstitation

Bestimmung des Chloridgehaltes in Leitungswasser
(Konduktometrie und Potentiometrie)

Gruppe 2.4 (BCUC4)

Teilnehmer:

Willy Messerschmidt
Roman-Luca Zank

Datum der Versuchsdurchführung: 06.07.2020

Abgabedatum: 09.07.2020

Merseburg den 09.07.2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theorie	2
3	Geräte und Chemikalien	4
4	Durchführung	4
5	Ergebnisse und Berechnungen	6
6	Diskussion	9
7	Fehlerbetrachtung	9
	Anhang	10
	Literaturverzeichnis	12

1 Einleitung

Ein hoher Chloridgehalt im Trink-, sowie Brauchwasser kann aufgrund von Geschmacksbeeinträchtigung bei der Herstellung von Getränken wie Tee oder Kaffee unerwünscht sein. Für eisenhaltige Metalle können zu hohe Chloridgehalte sogar korrosiv wirken. Die Herkunft von erhöhten Chloridgehalten kann in Abwässern, Düngemitteln oder auch Fäkalien liegen. Unter der Voraussetzung, dass das Trinkwasser nicht korrosiv wirken sollte, gilt es, laut Trinkwasserverordnung, einen Grenzwert von $250 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Chlorid einzuhalten.

Im Praktikum wird eine Leitungswasserprobe mittels Argentometrie auf diesen Grenzwert untersucht. Für die Titration werden die Messmethoden der Konduktometrie und Potentiometrie angewandt. Im Protokoll sind dabei verschiedene Methoden für Äquivalenzpunktbestimmung darzustellen.

2 Theorie

Für die Bestimmung des Äquivalenzpunktes einer argentometrischen Fällungstitration kann auf die Methodiken der Konduktometrie oder der Potentiometrie gesetzt werden. Hierbei werden sprunghafte Änderungen der Leitfähigkeit oder des gemessenen Potentials genutzt um den Äquivalenzpunkt zu bestimmen. Mit Hilfe dieses Punktes ist es beispielsweise möglich den Gehalt von Chlorid in einer Wasserprobe zu bestimmen.

Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

Das Löslichkeitsprodukt K_L ist das Produkt der Aktivitäten des zu untersuchenden Salzes in einer gesättigten Elektrolytlösung. Es ist abhängig von Druck, Temperatur und der Art des Lösemittels. Berechnet werden kann mit der folgenden Gleichung: **Löslichkeitsprodukt:**

$$K_L = \gamma(A^{b+})^a \cdot \gamma(A^{a-})^b \quad (1)$$

Die Löslichkeit L beschreibt die temperaturabhängige Eigenschaft eines Stoffes sich homogen in einer Flüssigkeit aufzulösen. **Löslichkeit:**

$$L = \gamma(A_m B_n) = \frac{1}{m} \cdot A^{n+} = \frac{1}{n} \cdot B^{m-} \quad (2)$$

Die Löslichkeit eines Salzes kann aus dem Löslichkeitsprodukt K_L berechnet werden.

$$L = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m \cdot n^n}} \quad (3)$$

Nernst'sche Gleichung

Die NERNST'sche Gleichung beschreibt das Potential einer Elektrode, bei welcher das Redoxsystem an der Elektrode potentialbestimmend ist. Sie kann für die Erklärung des Lösungsdrucks von Metallen, Redoxpotentialen, des pH-Wertes oder der Theorie der Elektrolyse herangezogen werden. [1]

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} \right) \quad (4)$$

Konduktometrie

Die Konduktometrie beschreibt elektro-analytische Methoden zur Verfolgung von Reaktionsabläufen. Dies erfolgt durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit κ , welche abhängig ist von der Ladung und der Konzentration an freibeweglichen Ionen. Hierfür werden an zwei gleiche Elektroden eine Wechselspannung angelegt und diese mit der zu untersuchenden Lösung in Kontakt gebracht. Ein hochohmiges Messgerät ist nun in der Lage die elektrische Leitfähigkeit der Lösung zu bestimmen.

In der Konduktometrie ergibt sich das Sinken der Leitfähigkeit aus der Reaktion der Maßlösung mit der Analysenlösungen, welche der Lösung freibewegliche Ionen entzieht. Nach dem Erreichen des Äquivalenzvolumens steigt die elektrische Leitfähigkeit wieder aufgrund der Zunahme an freibeweglichen Ionen der Maßlösung, welche nicht mehr aufgrund des fehlenden Analyten abreagieren können.[2]

Das Äquivalenzvolumen lässt sich am Tiefpunkt des aufgezeichneten Graphen feststellen.

Potentiometrie

Bei der Potentiometrie handelt es sich ebenfalls um elektro-analytische Verfahren, welche jedoch im Gegensatz zu Konduktometrie, Rückschlüsse auf die Aktivitäten von Komponenten in einer Elektrolytlösung zulässt. Hierfür wird mittels Indikator- und Referenzelektrode stromlos das Potential der Lösung während der Titration mit einer Maßlösung gemessen. Die angezeigte Potentialdifferenz, welche schlussendlich angezeigt wird, setzt sich dabei aus dem bekannten Elektrodenpotential der Referenzelektrode und dem Elektrodenpotential an der Indikatorelektrode zusammen. Da sich die Konzentration von Ionen und mit ihr die Potentialdifferenz am Äquivalenz Punkt signifikant ändert (siehe NERNST'sche Gleichung), lässt sich über diesen Wendepunkt das Äquivalenzvolumen bestimmen. Dieser Punkt beschreibt den Endpunkt der Titration und kann rechnerisch beispielsweise über die KOLTHOFF-HAHN-Gleichung bestimmt werden.[3]

Biamperometrische und bivoltametrische Indikation

Die bivoltametrische Indikation beschreibt die Messung der Spannung über einer konstanten Stromstärke. Die amperometrische Indikation hingegen erfolgt durch die Messung der Stromstärke über einer konstanten Spannung. In beiden Fällen handelt es sich hierbei um die Indikation mittels stromdurchflossenen Elektroden. Gerade wenn die Potentiometrie nicht ausreichend für die Untersuchung ist, beispielsweise aufgrund von gehemmten Elektrodenreaktionen, kann mit diesen Methodiken dennoch eine Indikation erfolgen.

In beiden Fällen der Indikation ist die Auswertung der Messdaten mittels *Knickpunktverfahren* möglich. Alternative grafische Methoden sind unter den Bezeichnungen *Kreismethode nach Tubbs*, *Tangentenmethode* oder *differenzierte Titrationskurve* zu finden.

3 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- Vollpipetten (V=50 mL & 100 mL)
- Bechergläser
- Rührfisch mit Magnetrührer
- Konduktometer mit Leitfähigkeitselektrode
- pH-Meter mit Silber-Einstabmesskette (MICROPROCESSOR PH 539)
- Elektronische Bürette TITRONIC 97/20

Proben/Chemikalien:

- Leitungswasserprobe
- Destilliertes Wasser
- Silbernitratlösung ($c = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$)

4 Durchführung

Der Versuch begann mit dem Einschalten der elektronischen Bürette und des Leitfähigkeitsmessgerätes. Es wurde ohne Temperaturkorrektur durch das Messgerät gearbeitet. Die Messsonde wurde mit destilliertem Wasser gespült und in das Stativ eingespannt. Die Einstellungen an der elektronischen Bürette wurden beibehalten. An dieser Stelle wurden mittels einer Vollpipette exakt 100 mL der Wasserprobe abgemessen und zusammen mit einem Rührfisch in ein Becherglas mit einem Volumen von 125 mL eingefüllt. Das becherglas wurde auf dem Magnetrührer platziert und die Elektrode herabgesenkt bis selbige ausreichend in die Lösung eingetaucht war. Es ist wichtig dass über dem Rührfisch genügend Raum bleibt um die Sonde gut eintauchen zu können. Das Drücken der Start-Taste an der elektronischen Bürette startet die Zugabe der 0,01 molaren Silbernitratlösung. Diese wird durch die automatische Bürette alle 15 Sekunden in Portionen von 0,5 mL zugegeben bis ein Gesamtvolumen von 20 mL eingebracht wurde. Nach dem Einspritzen der Silbernitratlösung wurde immer 10 Sekunden gewartet, bis der Messwert vom Messgerät abgelesen wurde. Dieser Ablauf wurde 3 mal wiederholt, wobei für jede neue Wasserprobe ein frisches Becherglas genutzt wurde. Dann erfolgte der Wechsel von Sonde und Messgerät. Die Leitfähigkeitssonde wurde gespült und wieder in destilliertes Wasser getaucht, während die Silber-Silberchlorid-Elektrode als Einstabmesskette in das Stativ eingespannt wurde. Das Leitfähigkeitsmessgerät wurde aus- und das pH-Meter zur Messung der Potentialdifferenz eingeschaltet. Für die Potentiometrische Indikation wurden je nur 50 mL Wasserprobe abgemessen. Da die Elektrode nicht vom rotierenden Rührfisch getroffen werden darf und die Silberelektrode doch bis über das innenliegende Diaphragma eingetaucht sein muss, wurden auch entsprechend kleinere Bechergläser genutzt. Aus den vorangegangenen

konduktometrischen Messungen konnte geschlossen werden, dass der Äquivalenzpunkt bei etwa 3,5 mL Silbernitratlösung zu erwarten war. Die insgesamt zutitrierte Menge wurde daher an der elektronischen Bürette von den zuvor 20 mL, auf 10 mL herabgesetzt. Dies geht mit einer großen Zeitersparnis und Einsparung von Chemikalien einher. Wiederum wurden die Werte nach 10 Sekunden abgelesen und notiert. Auch diesmal wurde eine Dreifachbestimmung vorgenommen.

Nach Abschluss der Messungen wurden alle silberhaltigen Abfälle in einen Sammelbehälter entsorgt und die Geräte abgewaschen. Die Silberelektrode wurde wie die Leitfähigkeitssonde auch in ein Becherglas mit destilliertem Wasser gegeben um dem Austrocknen vorzubeugen.

Eine Bestimmung des Korrekturfaktors musste aus Zeitgründen entfallen.

5 Ergebnisse und Berechnungen

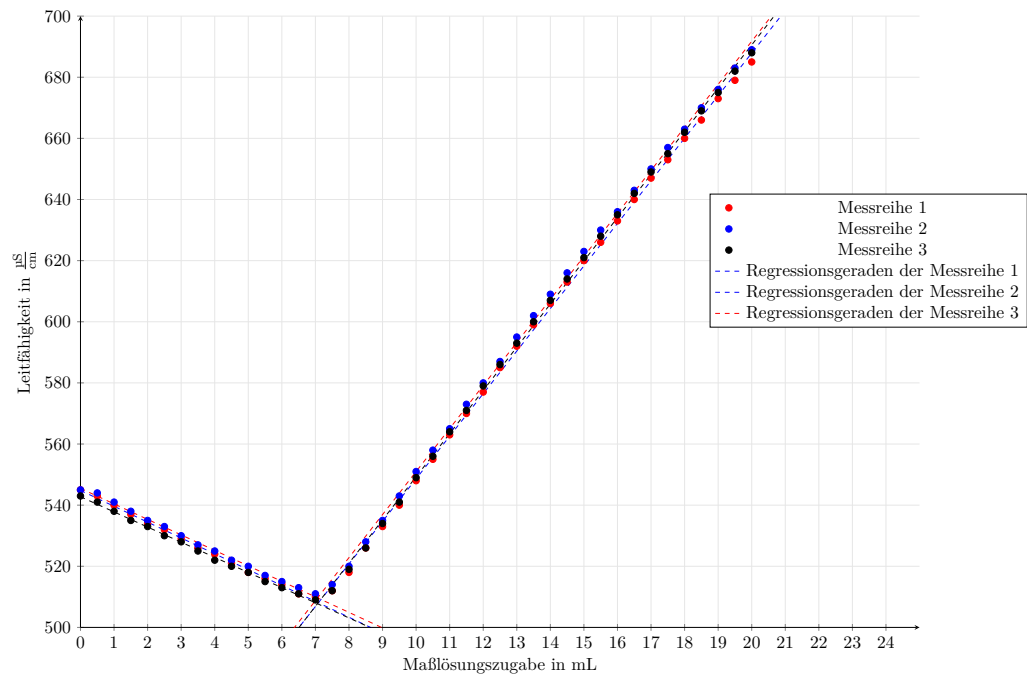


Abb. 1: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Maßlösungszugabe

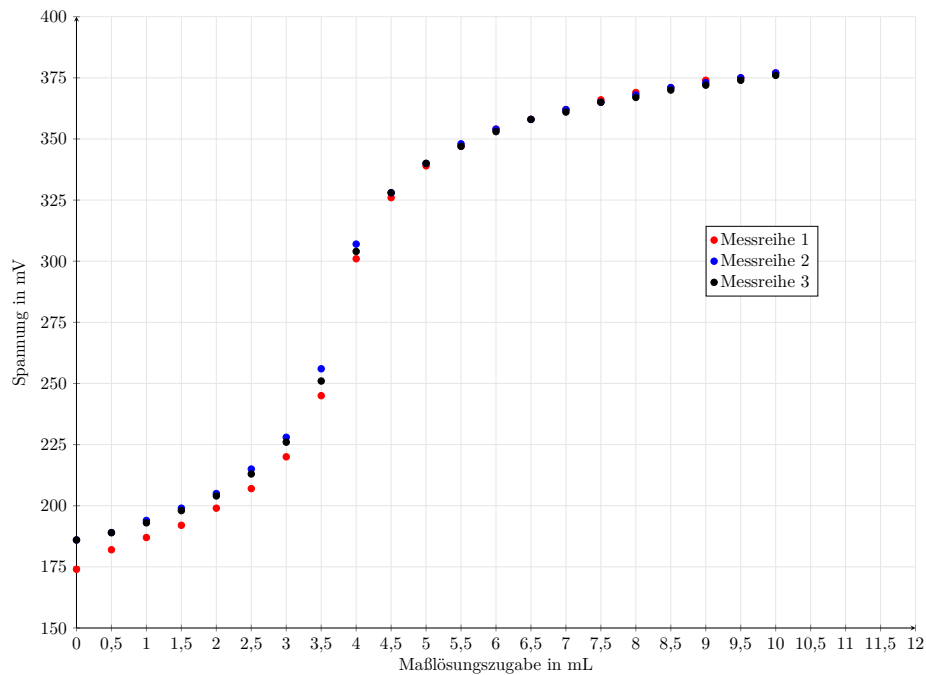


Abb. 2: Spannungen in Abhängigkeit der Maßlösungszugabe

Tab. 1: Geradengleichungen der Messreihen 1 bis 3 für die Konduktometrie

	Reaktionsgerade (links)	Überschussgerade (rechts)	R_1^2	R_2^2	Äquivalenzvolumen
Messreihe 1	$\kappa_{11} = -5,186 \cdot V + 544,817$	$\kappa_{12} = 13,928 \cdot V + 409,343$	0,999	1,000	7,137 mL
Messreihe 2	$\kappa_{21} = -5,071 \cdot V + 545,483$	$\kappa_{22} = 14,077 \cdot V + 410,221$	0,999	1,000	7,113 mL
Messreihe 3	$\kappa_{31} = -4,957 \cdot V + 542,750$	$\kappa_{32} = 14,129 \cdot V + 407,993$	0,999	1,000	7,110 mL

Berechnung des Äquivalenzvolumens über Konduktometrie:

Es werden die jeweiligen Regressionsgeraden gleichgesetzt und nach den Volumina umgestellt. Die Regressionsgeraden finden sich in der Tabelle 1.

Das Äquivalenzvolumen bezieht sich auf 100 mL Probe.

$$\begin{aligned}
 \kappa_{11} &= \kappa_{12} \\
 m_{11} \cdot V_{\text{äq}} + n_{11} &= m_{12} \cdot V_{\text{äq}} + n_{12} \\
 V_{\text{äq}} &= \frac{n_{12} - n_{11}}{m_{11} - m_{12}} \cdot f_{\text{kor}} \\
 V_{\text{äq}} &= \frac{409,343 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} - 544,817 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}}{-5,186 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm} \cdot \text{mL}} - 13,928 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm} \cdot \text{mL}}} \cdot 1,007 \\
 &= \underline{7,137 \text{ mL}}
 \end{aligned} \tag{5}$$

Berechnung des Äquivalenzvolumens über Potentiometrie nach Kolthoff-Hahn:

Das Äquivalenzvolumen bezieht sich auf 50 mL Probe.

$$\begin{aligned}
 V_{\text{äq}} &= \left(V' + \frac{\Delta V \cdot (\Delta E_{\text{max}} - E_{\text{vor}})}{2 \cdot \Delta E_{\text{max}} - \Delta E_{\text{vor}} + \Delta E_{\text{nach}}} \right) \cdot f_{\text{kor}} \\
 &= \left(3,5 \text{ mL} + \frac{0,5 \text{ mL} \cdot (56 \text{ mV} - 25 \text{ mV})}{2 \cdot 56 \text{ mV} - 25 \text{ mV} + 25 \text{ mV}} \right) \cdot 1,007 \\
 &= \underline{3,664 \text{ mL}}
 \end{aligned} \tag{6}$$

Berechnung des Chloridgehaltes:

$$\begin{aligned}
 \beta_{\text{Cl}} &= \frac{V_{\text{äq}} \cdot f_{\text{stöch}}}{V_{\text{Probe}}} \\
 \beta_{\text{Cl},1,\text{kondukt.}} &= \frac{7,137 \text{ mL} \cdot 0,354 \, 53 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}}{100 \text{ mL}} \\
 &= \underline{25,304 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}}
 \end{aligned} \tag{7}$$

Berechnung des Mittelwertes:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N} \tag{8}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{x} &= \frac{25,304 \frac{\text{mg}}{\text{L}} + 25,219 \frac{\text{mg}}{\text{L}} + 25,206 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{3} \\
 &= \underline{25,243 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}
 \end{aligned} \tag{9}$$

Tab. 2: Zusammengefasste Äquivalenzvolumina und Chloridgehalte der Konduktometrie und der Potentiometrie

	Konduktometrie			Potentiometrie		
	$V_{\text{äq}}$ in [mL]	β_{Cl} in $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$		$V_{\text{äq}}$ in [mL]	β_{Cl} in $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$	
Messreihe 1	7,137	25,304		3,664	25,979	
Messreihe 2	7,113	25,219		3,646	25,855	
Messreihe 3	7,110	25,206		3,659	25,943	
Mittelwert	7,120	25,243		6,656	25,926	

Berechnung der Standardabweichung:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (10)$$

$$s = \sqrt{\frac{(25,304 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 25,243 \frac{\text{mg}}{\text{L}})^2 + (25,219 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 25,243 \frac{\text{mg}}{\text{L}})^2 + (25,206 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 25,243 \frac{\text{mg}}{\text{L}})^2}{2}}$$

$$= \underline{\underline{5,335 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mg}}{\text{L}}}} \quad (11)$$

Berechnung des Vertrauensintervalls:

$$\text{conf}(\bar{x}) = \bar{x} \pm \frac{t}{\sqrt{N}} \cdot s \quad (12)$$

$$\text{conf}(\bar{x}) = 25,243 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \pm \frac{2,920}{\sqrt{3}} \cdot 5,335 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$= \underline{\underline{25,243 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \pm 8,994 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mg}}{\text{L}}}} \quad (13)$$

Grenzwerttest:

$$t_{\text{emp}} = \frac{\bar{x} - x_{\text{Grenz}}}{s} \cdot \sqrt{N}$$

$$= \frac{25,243 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 250 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{5,335 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \cdot \sqrt{3}$$

$$= \underline{\underline{-7,297 \cdot 10^3}} \quad (14)$$

$$t_{\text{emp}} < -t_{\text{crit}}$$

$$-7,297 \cdot 10^3 < -2,920 \quad \text{wahre Aussage}$$

6 Diskussion

7 Fehlerbetrachtung

Anhang

Tab. 3: Messwerte Konduktometrie

Messreihe 1		Messreihe 2		Messreihe 3	
0,0	545	0,0	545	0,0	543
0,5	543	0,5	544	0,5	541
1,0	540	1,0	541	1,0	538
1,5	537	1,5	538	1,5	535
2,0	534	2,0	535	2,0	533
2,5	532	2,5	533	2,5	530
3,0	529	3,0	530	3,0	528
3,5	526	3,5	527	3,5	525
4,0	524	4,0	525	4,0	522
4,5	521	4,5	522	4,5	520
5,0	518	5,0	520	5,0	518
5,5	516	5,5	517	5,5	515
6,0	514	6,0	515	6,0	513
6,5	511	6,5	513	6,5	511
7,0	510	7,0	511	7,0	509
7,5	512	7,5	514	7,5	512
8,0	518	8,0	520	8,0	519
8,5	526	8,5	528	8,5	526
9,0	533	9,0	535	9,0	534
9,5	540	9,5	543	9,5	541
10,0	548	10,0	551	10,0	549
10,5	555	10,5	558	10,5	556
11,0	563	11,0	565	11,0	564
11,5	570	11,5	573	11,5	571
12,0	577	12,0	580	12,0	579
12,5	585	12,5	587	12,5	586
13,0	592	13,0	595	13,0	593
13,5	599	13,5	602	13,5	600
14,0	606	14,0	609	14,0	607
14,5	613	14,5	616	14,5	614
15,0	620	15,0	623	15,0	621
15,5	626	15,5	630	15,5	628
16,0	633	16,0	636	16,0	635
16,5	640	16,5	643	16,5	642
17,0	647	17,0	650	17,0	649
17,5	653	17,5	657	17,5	655
18,0	660	18,0	663	18,0	662
18,5	666	18,5	670	18,5	669
19,0	673	19,0	676	19,0	675
19,5	679	19,5	683	19,5	682
20,0	685	20,0	689	20,0	688

Tab. 4: Messwerte Konduktometrie

Messreihen 1			ΔE_1	Messreihen 2			ΔE_2	Messreihen 3			ΔE_3
0,0	174	-		0,0	186	-		0,0	186	-	
0,5	182	8		0,5	189	3		0,5	189	3	
1,0	187	5		1,0	194	5		1,0	193	4	
1,5	192	5		1,5	199	5		1,5	198	5	
2,0	199	7		2,0	205	6		2,0	204	6	
2,5	207	8		2,5	215	10		2,5	213	9	
3,0	220	13		3,0	228	13		3,0	226	13	
3,5	245	25		3,5	256	28		3,5	251	25	
4,0	301	56		4,0	307	51		4,0	304	53	
4,5	326	25		4,5	328	21		4,5	328	24	
5,0	339	13		5,0	340	12		5,0	340	12	
5,5	347	8		5,5	348	8		5,5	347	7	
6,0	354	7		6,0	354	6		6,0	353	6	
6,5	358	4		6,5	358	4		6,5	358	5	
7,0	362	4		7,0	362	4		7,0	361	3	
7,5	366	4		7,5	365	3		7,5	365	4	
8,0	369	3		8,0	368	3		8,0	367	2	
8,5	371	2		8,5	371	3		8,5	370	3	
9,0	374	3		9,0	373	2		9,0	372	2	
9,5	375	1		9,5	375	2		9,5	374	2	
10,0	377	2		10,0	377	2		10,0	376	2	

Literatur

- [1] HOLZE, Rudolf: *Nernstsche Gleichung*. Thieme Gruppe, 2008 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-14-00829>
- [2] HOLZE, Rudolf ; BREHM, Ingrid: *Konduktometrie*. Thieme Gruppe, 2012 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-11-01725>
- [3] BREHM, Ingrid: *Potentiometrie*. Thieme Gruppe, 2007 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-16-03823>