

AMPEROMETRISCHE FÄLLUNGSTITRATION VON BARIUMHYDROXID  
MIT SCHWEFELSÄURE

Versuchsprotokoll

3812 - Praktikum Physikalische Chemie II

Markus Knösel

Matrikelnr. 23 94 86

durchgeführt am 14.11.14



Fachbereich IV  
Abteilung für Chemie

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>3</b>
2.1	Beobachtung . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Auswertung</b>	<b>4</b>
3.1	Systematische Fehlerbetrachtung . . . . .	5
<b>4</b>	<b>Anhang</b>	<b>6</b>
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>6</b>

## 1 Theoretische Grundlagen

In diesem Versuch soll durch amperometrische Titration die Konzentration einer gegebenen Bariumhydroxidlösung bestimmt werden. Dazu wird ein definiertes Volumen einer  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung unbekannter Konzentration mit Schwefelsäure bekannter Konzentration titriert und die Stromstärke bei einer angelegten Wechselspannung gemessen. Während der Titration fällt schwer lösliches Bariumsulfat aus:



Diese Fällungsreaktion macht sich in einem sinkendem Leitwert der Probelösung bemerkbar, es stehen weniger gelöste Ladungsträger zu Verfügung. Titriert man nun über den Äquivalenzpunkt hinaus, das heißt stehen keine  $\text{Ba}^{2+}$ - und Hydroxidionen in Lösung mehr zur Verfügung, so steigt die Leitfähigkeit wieder an, da durch die Schwefelsäure nun vermehrt Ladungsträger eingebracht werden. Aus dem Leitfähigkeitsminimum läßt sich folglich die Konzentration der Bariumhydroxidlösung berechnen.

## 2 Versuchsdurchführung

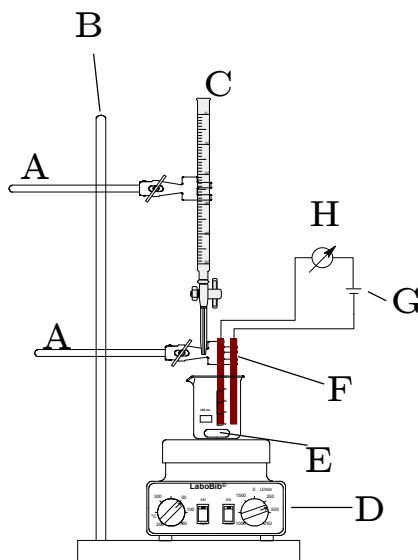


Abbildung 1 – Versuchsaufbau

Geräte: Klemmen mit Muffen (A), Stativ (B), Bürette (C), Magnetrührer (D), Rührfisch (E), 2 Kupferelektroden (F), Wechselspannungsquelle (G), Amperemeter (H)

Chemikalien: gesättigte  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung, Schwefelsäure ( $c = 0,25 \text{ mol/l}$ )

Die Versuchsanordnung wird gemäß Abbildung 1 aufgebaut. In das Becherglas werden 50 ml einer gesättigten  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung vorgelegt, in die Bürette wird bis zur 0-ml-Eichmarke Schwefelsäure eingefüllt. Vor der eigentlichen Titration wird die Bürette gründlich mit der Titrierlösung durchgespült, um Verunreinigungen und verdünnendes Wasser auszuspülen.

Die Kupferelektroden werden so in die Lösung eingetaucht, daß genug Freiraum zum Eintropfen der Titrierlösung bleibt. An die Elektroden wird eine Wechselspannung von 2V angelegt, die Anfangsstromstärke wird notiert. Nun wird die Schwefelsäure in 1-ml-Schritten titriert, abgewartet bis die gemessene Stromstärke in etwa konstant bleibt und ihr Wert notiert. Die Messergebnisse finden sich in Tabelle 1 im Anhang.

## 2.1 Beobachtung

Titriert man nun die vorliegende  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung, so fällt sogleich ein weißer Niederschlag von  $\text{BaSO}_4$  aus. Die Temperatur der Vorlage steigt merklich. Wie schon in Abschnitt 1 beschrieben, sinkt die elektrische Leitfähigkeit auf ein Minimum, um bei fortlaufender Titration wieder zu ansteigen.

## 3 Auswertung

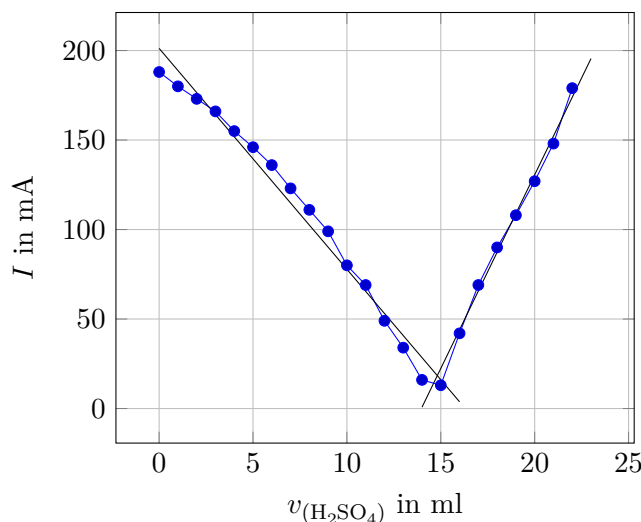


Abbildung 2 – Konzentrations-Stromstärke-Diagramm

Während der Titration bis zur Vollständigen Fällung des  $\text{BaSO}_4$  sinkt die Leitfähigkeit pro ml hinzugefügter Schwefelsäure in kleinerem Maße, als die danach wieder ansteigt. An die jeweiligen Äste des Leitfähigkeitstitrationsdiagrammes werden Ausgleichsgeraden angelegt. Die Regressionsfunktionen sind in Tabelle 2 im Anhang aufgeführt. Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden - also das Volumen an hinzugefügter Schwefelsäure (hier  $v = 14,8$  ml) - liegt nun genau an dem Punkt, an dem das vorliegende  $\text{Ba}^{2+}$  vollständig gefällt wurde. Ein Äquivalent Schwefelsäure (also ein  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion) fällt genau ein Äquivalent  $\text{Ba}^{2+}$ . Die Konzentration der zu Beginn vorliegenden  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen beträgt also

$$\begin{aligned}
 c_{(\text{Ba}^{2+})} &= \frac{v_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}}{v_{(\text{Ba}^{2+})}} \\
 &= 0,074 \text{ mol/l}
 \end{aligned}$$

Geht man nun von einer reinen Bariumhydroxidlösung als Probelösung aus, so entspricht dies einer  $\text{OH}^-$ -Konzentration von  $c_{(\text{OH}^-)} = 2 \cdot c_{(\text{Ba}^{2+})} = 0,148 \text{ mol/l}$ . Das in diesem Versuch bestimmte Löslichkeitsprodukt von Bariumhydroxid beträgt folglich

$$\begin{aligned} K_L &= c_{(\text{Ba}^{2+})} \cdot c_{(\text{OH}^-)}^2 \\ &= 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^3/\text{l}^3 \end{aligned}$$

### 3.1 Systematische Fehlerbetrachtung

Die im Versuch bestimmte Konzentration an Bariumionen in Lösung weicht erheblich vom Literaturwert für die Konzentration an Ionen in gesättigter Lösung ab.<sup>1</sup> Eine Ursache hierfür wäre das Vermögen einer Bariumhydroxidlösung, aus der Luft Kohlenstoffdioxid aufzunehmen, sodaß sich unlösliches  $\text{BaCO}_3$  bildet und dadurch nicht mehr äquivalente Stoffmengen an Bariumionen und Hydroxidionen vorlägen. Zu Prüfen bleibt, was eine pH-Titration als Ergebnis der Konzentration an Hydroxidionen ergeben würde. Ebenfalls wäre eine Titerbestimmung der eingesetzten Schwefelsäure für die Fehlerbetrachtung sinnvoll. Die Messungenauigkeiten der Volumenbestimmung der beiden Flüssigkeiten führen bei Fehlerfortpflanzung zu keinem signifikantem Fehler.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>Aus dem Literaturwert für die Löslichkeit von  $\text{BaSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  von  $56 \text{ g/l}$  und einer Molmasse des Octahydrats von  $M=315,48 \text{ mol/l}$  ergibt sich eine  $\text{Ba}^{2+}$ -Konzentration von  $0,178 \text{ mol/l}$  bzw. ein Löslichkeitsprodukt  $K_L$  von  $5,6 \cdot 10^{-3}$  (CRC, B-74)

<sup>2</sup>Die Fehlerfortpflanzung liefert eine Konzentrationsabweichung von lediglich  $\Delta c = \pm 0,003 \text{ mol/l}$ .

## 4 Anhang

$v$ [ml]	$I$ [mA]
0	188
1	180
2	173
3	166
4	155
5	146
6	136
7	123
8	111
9	99
10	80
11	69
12	49
13	34
14	16
15	13
16	42
17	69
18	90
19	108
20	127
21	148
22	179

**Tabelle 1** – Messwerte

links:	$I = -12,34 \cdot v + 201,2$
rechts:	$I = 21,64 \cdot v - 302,22$

**Tabelle 2** – Regressionsfunktionen

## 5 Literaturverzeichnis

CRC (1980-1981): *Handbook of Chemistry and Physics*, 61st. Edition, CRC Press, Inc., Boca Raton, USA