

Coulometrie

Faraday'sches Gesetz

$$Q = I \cdot t = \frac{z \cdot F \cdot m}{M}$$

Q: verbrauchte Ladungsmenge (Coulomb = A·s)

t: Zeit

z: Zahl der elektrochemisch beteiligten Elektronen

F: Faraday-Konstante (96485 C·mol⁻¹)

Coulometrie: wichtige Absolutmethode !

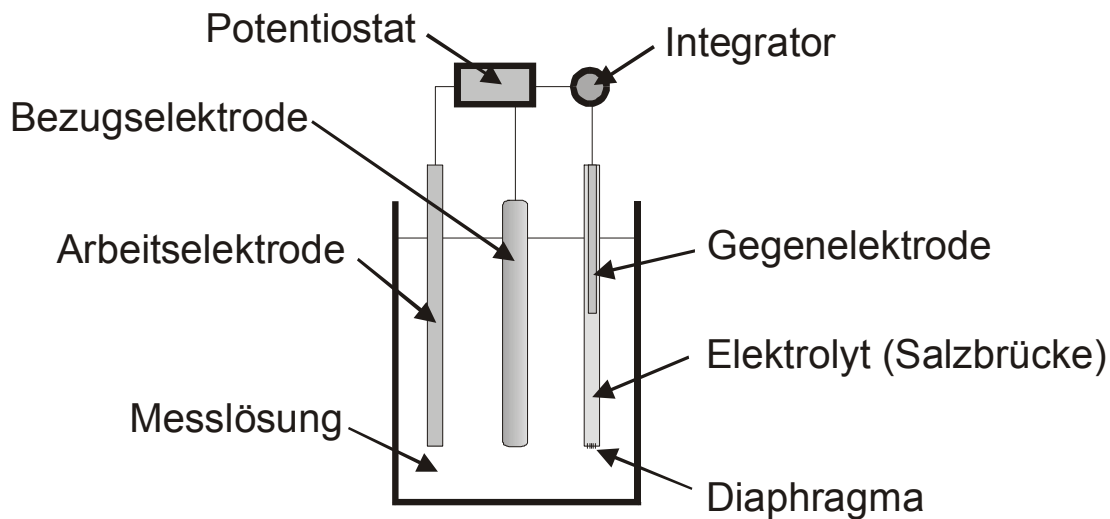
Voraussetzungen: selektiver, vollständiger Stoffumsatz
Endpunktsindizierbarkeit

Wichtig:

- Stromausbeute nahe 100%, d.h. keine Konkurrenzreaktionen.

Potentiostatische Coulometrie (konstante Spannung)

Prinzipieller Aufbau



Stromabfall

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kt}$$

I_t : Stromstärke zur Zeit t

I_0 : Stromstärke zu Beginn

k : Konstante $k = \frac{A \cdot D}{V \cdot \delta}$

A : Elektrodenoberfläche

D : Diffusionskoeffizient

V : Volumen der elektrolysierten Lösung

δ : Nernst'sche Diffusionsschicht

$$Q = \int I dt$$

Endpunkt der Titration: I auf 0,1 % von I_0 abgefallen

Vorteilhaft: großes k

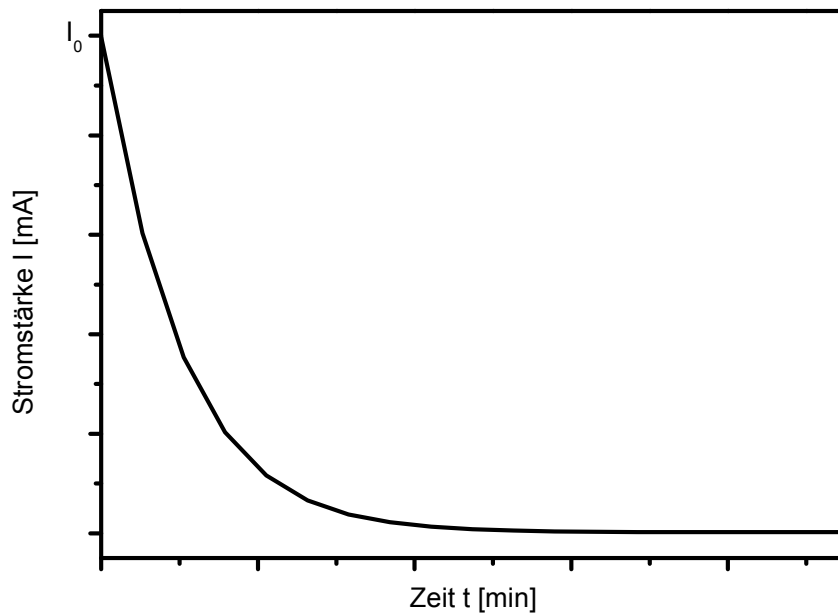


Abbildung: Verlauf der Stromstärke bei potentiostatischer Coulometrie

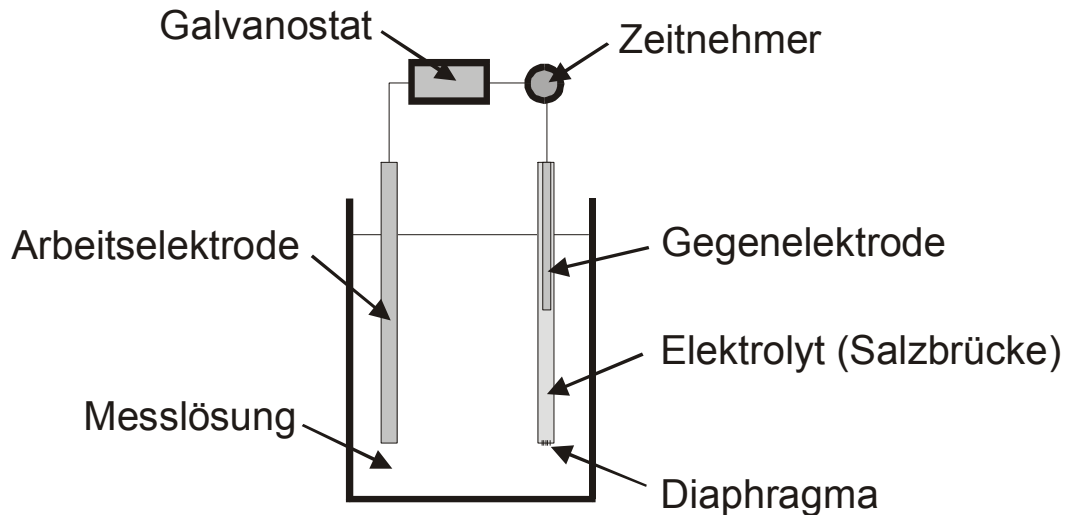
Normalerweise direkter Umsatz der Analyten durch die Elektrodenreaktion.

z.B. Bestimmung von Eisen: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

Galvanostatische Coulometrie

(coulometrische Titration) (konstante Stromstärke)

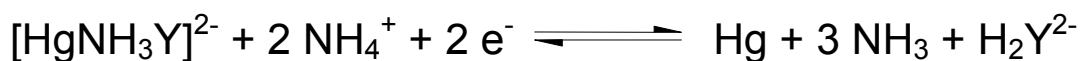
Prinzipieller Aufbau



An der Arbeitselektrode wird der Titrator gebildet („in-situ“), der sich mit dem Analyt umsetzt. Möglich sind alle Arten der Titration:

Fällung, Komplexbildung, Redox, Neutralisation.

Beispiele für Titrator-Bildung:



(Komplexbildung)

Endpunktbestimmung: potentiometrisch
konduktometrisch
photometrisch

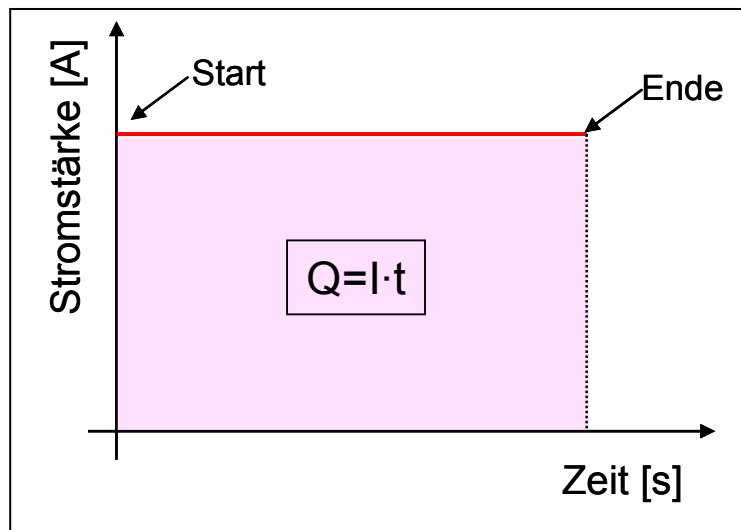


Abbildung: Verlauf der Stromstärke bei galvanostatischer Coulometrie

Aufschlussmethoden

Warum werden Aufschlüsse durchgeführt ?

- Überführung von schwerlöslichen Verbindungen in leichter lösliche
- Entfernung störender Matrixbestandteile

Welche Probleme können auftreten ?

- Kontaminationen durch zugegebene Chemikalien
- Verlust an Analyt, z. B. durch Verflüchtigung
- Umwandlung von Spezies, z. B. Änderung der Oxidationsstufen Cr(III)/Cr(VI)

Welche Arten des Aufschlusses gibt es ?

- Schmelzaufschluss
- Nassaufschluss
- Trockenveraschung
- Verbrennungsverfahren

Schmelzaufschluss

(ist in der Regel nicht für die Spurenanalyse geeignet, da die Aufschlussmittel häufig nicht die gewünschte Reinheit besitzen. Zudem hohe Salzfracht.)

Alkalischer Aufschluss (Soda-Pottasche):

- Silikate, Mineralanalysen

Saurer Aufschluss (KHSO_4):

- Oxide, nicht silikathaltige Mineralien

Oxidierender Aufschluss ($\text{NaNO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ oder Na_2O_2)

- Chromerze

Freiberger Aufschluss ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$)

- As-, Sb-, Sn-Verbindungen

Nassaufschluss

Verwendung von Säuren oder Basen, oft in Verbindung mit Oxidationsmitteln.

Offener Aufschluss

- über Heizplatte
- Mikrowellengerät (kurze Aufschlusszeit, geringe Proben- und Aufschlussmittelmengen)

Druckaufschluss

- (Mikrowellenaufschluss)
- geschlossene Gefäße, druckstabil: erhöhte Aufschlusstemperatur (PTFE: 170°C, Quarzglas: 300°C)

UV-Aufschluss

- Quarzglasgefäße, Zugabe von $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Trockenveraschung

- Verbrennung im offenen Gefäß im Muffelofen (ca. 500°C)

Verbrennungsverfahren

- Verbrennung der Proben in geschlossenem System
- evtl. Überführung von Verbrennungsprodukten in definierte Verbindungen durch Katalysatoren (z.B. Überführung aller organischen Verbrennungs(Pyrolyse)-produkte durch Ox-Katalysator in CO_2 und H_2O)
- Analyse der Verbrennungsprodukte, z.B.
 - gravimetrisch nach Adsorption ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$)
 - spektroskopisch (IR) ($\text{SO}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$)
 - usw.

Beispiel: AOX-Bestimmung (nach DIN 38409, T14)

- Adsorption von AOX an Aktivkohle
- Verbrennung der Aktivkohle ($\text{R-X} \rightarrow \text{HX}$)
- Absorption von HX in essigsaurer Elektrolytlösung

Coulometrische Fällungstiteration mit Ag-Arbeits-elektrode