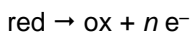


Coulometrie

Coulometrie omvat twee technieken. Bij de eerste wordt de te bepalen stof bij *constante potentiaal* aan een elektrode elektrolytisch omgezet. Het einde van de elektrode reactie wordt bereikt op het moment dat de stroomsterkte tot nul ampère nadert. De totale voor de elektrolyse benodigde hoeveelheid lading is een maat voor de hoeveelheid omgezette stof

Bij de tweede techniek wordt de te bepalen stof bij *constante elektrische stroom* direct aan een elektrode omgezet en/of bepaald door middel van een reagens (titrant), dat ter plaatse in de oplossing door middel van een *constante elektrische stroom* wordt gevormd. Deze laatste vorm wordt *coulometrisch titreren* genoemd.

Voor een n-waardige ionlading kan bij stroomsterkte I en een tijd t de omgezette hoeveelheid stof met molaire massa M als volgt berekend worden:



$$x \text{ mol red} \equiv I \cdot t \text{ (C)}$$

$$1 \text{ mol red} \equiv n \cdot F \text{ (C/mol)}$$

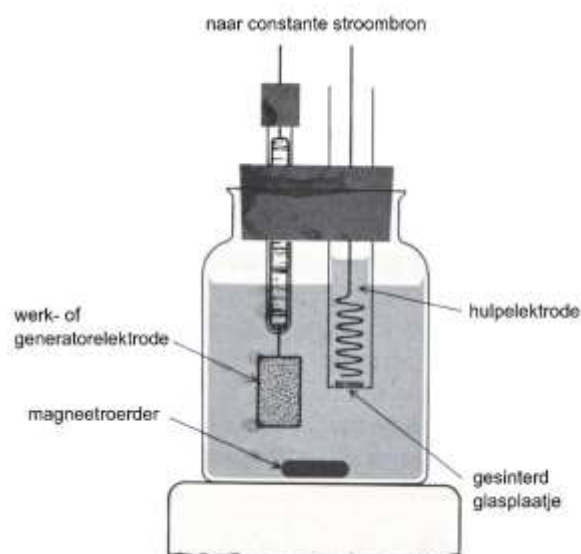
$$x \equiv \frac{I \cdot t \text{ (C)}}{n \cdot F \text{ (C/mol)}} = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \text{ mol}$$

$$\text{massa } m = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \text{ mol} \times M \text{ (g/mol)} = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \times M \text{ (g)}$$

Omdat van beide genoemde technieken coulometrisch titreren het meest wordt toegepast, zal hierop nader worden ingegaan.

Bij coulometrische titraties wordt een constante stroom elektronen door de oplossing geleid. Door deze elektronen wordt de te bepalen stof gedeeltelijk door directe elektrolyse aan een elektrode (de *werkelektrode*) omgezet. Het resterende gedeelte wordt door middel van een reactie met een reagens (de *titrant*), dat eveneens door directe elektrolyse aan de werkelektrode is gevormd, omgezet.

Het stroomrendement bedraagt 100%, dat wil zeggen de totale in het geding zijnde lading heeft direct en/of indirect betrekking op de te bepalen stof, hetgeen resulteert in een behoorlijke nauwkeurigheid van de bepalingen. Dit betekent dat aan de werkelektrode geen nevenreacties mogen optreden. Om die reden wordt onder andere de tweede elektrode (de *hulpelektrode*) geplaatst in een aparte ruimte die via een gesinterd glasplaatje in verbinding staat met de elektrolyse cel. Op deze wijze kunnen de tijdens de elektrolyse aan beide elektroden ontstane reactieproducten niet met elkaar reageren (zie figuur 1).



Figuur1. Opstelling voor een coulometrische titratie

De constante stroombron noemt men wel *ampèrostaat*. Een ampèrostaat is een elektronisch instrument dat van te voren ingestelde stroomsterkten levert en deze zeer nauwkeurig constant houdt. Met behulp van een klok en een milli-ampèremeter wordt de tijd, respectievelijk de stroomsterkte bepaald. Het eindpunt van de titratie kan op verschillende manieren worden bepaald, bijvoorbeeld bi-ampèrometrisch. In dat geval zullen in het reactievat twee identieke indicatie-elektroden met spanningbron een weerstand en een micro-ampèremeter worden geplaatst. De meetwaarden leveren een grafiek op waaruit het eindpunt van de titratie is af te lezen. Ook kan een geschikte indicator worden gebruikt om het eindpunt visueel waar te nemen.

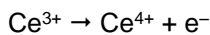
Een voorbeeld van een coulometrische titratie is de titratie van Fe^{2+} waarbij Ce^{3+} als hulpstof aan de oplossing wordt toegevoegd.

Als er geen Ce^{3+} is toegevoegd, zal aanvankelijk gedurende de elektrolyse het stroomrendement van de reactie aan de (+) pool:

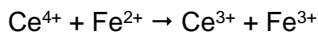


100% bedragen. Omdat de stroomsterkte evenredig is met de $[\text{Fe}^{2+}]$ zal tegen het einde van de titratie de stroomsterkte willen afnemen. Aangezien dit ten gevolge van de constante stroombron onmogelijk is, zal nu wel de elektrodepotentiaal toenemen. Bij een hogere potentiaal vindt naast omzetting van Fe^{2+} eveneens omzetting van H_2O tot H_2O_2 plaats met als gevolg afname van het stroomrendement.

Om gedurende de hele titratie een stroomrendement van 100% te handhaven, wordt aan de oplossing een overmaat Ce^{3+} toegevoegd. Daar Ce^{3+} een zwakkere reductor is dan Fe^{2+} wordt Ce^{3+} bij een hogere potentiaal omgezet tot Ce^{4+} dan Fe^{2+} tot Fe^{3+} . Is er onvoldoende Fe^{2+} , dan wordt aan de (+) pool Ce^{3+} omgezet tot Ce^{4+} :



Het ontstane Ce^{4+} reageert nu als titrant kwantitatief met het nog aanwezige Fe^{2+} :



Op deze wijze wordt alle Fe^{2+} omgezet en wordt via de hulpstof Ce^{3+} toch een stroomrendement van 100% verkregen.

Een andere methode ter verkrijging van een stroomrendement van 100% is de elektrolyseruimte en het titratievat van elkaar te scheiden. Hierop wordt verder niet ingegaan, dit valt buiten het bestek van deze uitleg.

Behalve de eerder genoemde nauwkeurigheid biedt coulometrisch titreren nog enkele voordelen:

- het maken en opslaan van titreervloeistoffen komt hier geheel te vervallen, evenals de bepaling van de sterkte ervan; het reagens wordt immers in de oplossing gevormd op het moment dat het nodig is
- microhoeveelheden kunnen nog met voldoende nauwkeurigheid worden bepaald. Bij de normale (klassieke) titraties zouden hiertoe zeer verdunde oplossingen nodig zijn, hetgeen altijd minder nauwkeurig is (veel minder scherpe eindpunten van titraties, "slepende" kleuomslagen)
- het is mogelijk te titreren met reagentia die niet of moeilijk houdbaar zijn, bijvoorbeeld oplossingen van chloor, broom, Ti^{3+} .