Coulometrie

T. Arndt

Bioscientia Institut für Medizinische Diagnostik GmbH,
Ingelheim, Deutschland

Englischer Begriff coulometry

Definition Elektrochemische Analysenmethode auf der Basis der Messung von für die Elektrolyse einer Substanz benötigten Ladungsmengen.

Beschreibung Die theoretische Grundlage der Coulometrie sind die Faradayschen Gesetze. So besteht bei Elektrolysen, die quantitativ (vollständig) und eindeutig ablaufen, ein einfacher Zusammenhang zwischen der Menge der freigesetzten oder abgeschiedenen Substanz (m) und der dazu benötigten Elektrizitätsmenge ($Q = \text{Stromfluss } I \times \text{Zeit } t$), den das 1. Faradaysche Gesetz beschreibt:

$$m = k \times I \times t = k \times Q$$

Unter Hinzunahme des 2. Faradayschen Gesetzes, nach dem gleiche Elektrizitätsmengen verschiedene Stoffe mit der molaren Masse (M) im Verhältnis ihrer Äquivalente (der elektrochemischen Wertigkeit z) abscheiden, ergibt sich mit

$$M = \frac{M \times Q}{z \times F}$$

(F = Faraday-Konstante) ein Zusammenhang, der zur quantitativen Bestimmung von reduzier- oder oxidierbaren anorganischen sowie von polarografisch aktiven organischen Substanzen genutzt werden kann.

Der Aufbau der Elektrolysezellen muss dem jeweiligen analytischen Problem angepasst werden. Man unterscheidet Drei- und Vierelektrodenzellen für die coulometrische Analyse (potentiostatische Coulometrie) und die coulometrische Titration (galvanostatische Coulometrie), wobei Anoden- und Kathodenraum, das heißt Gegen- und Arbeitselektroden, durch ein ► **Diaphragma** getrennt werden. Dieses verhindert, dass die Elektrolyseprodukte an die Gegenelektrode diffundieren.

Eine klassische Anwendung der coulometrischen ► **Titration** ist die Bestimmung von Chloridionen (Cl^-) einer Lösung. Dabei werden durch Elektrolyse, das heißt unter Stromverbrauch, Silberionen (Ag^+) aus einer Silberelektrode (Arbeitselektrode, auch als Opferelektrode bezeichnet, da sie „aufgebraucht“ oder „geopfert“ wird) herausgelöst. Diese verbinden sich unmittelbar mit den Chloridionen und fallen als AgCl aus. Sobald überflüssige Silberionen in der Lösung vorliegen, steigt deren Leitfähigkeit an, was über die Gegenelektrode registriert wird und zum Abbruch der Elektrolyse führt. Die bis zu diesem Zeitpunkt verbrauchte Strommenge ist nach o. g. Gesetzen der Silberionenmenge und über den stöchiometrischen Zusammenhang der AgCl -Fällungsreaktion der Chloridionenkonzentration proportional. Neben dieser Fällungstitration kommen auch Komplexbildungs-, Säure-Basen- und Redox titrationen zum Einsatz. Die Coulometrie hat im klinisch-chemischen Labor nur für Spezialanalysen Bedeutung.

Literatur

Latscha HP, Linti GW, Klein HA (2004) Analytische chemie chemie-basiswissen III. Springer, Berlin/Heidelberg/New York