

3.3 V 5 – Elektrochemische Bestimmung eines Löslichkeitsproduktes der Silberhalogenide

Das Löslichkeitsprodukt verschiedener Silberhalogenide wird über die Ag/Ag^+ -Konzentrationselemente einer galvanischen Zelle bestimmt. Dabei wiederholen die SuS die Nernst-Gleichung, die ihnen bereits aus dem Themengebiet Redoxchemie bekannt ist.

Gefahrenstoffe		
Kaliumnitrat	H: 272	P: 210
Kaliumbromid	H: -	P: -
Kaliumchlorid	H: -	P: -
Kaliumiodid	H: -	P: -
Silbernitrat	H: 272- 314- 410	P: 273- 280- 301+330+331- 305+338+351
		

Materialien: 2 Bechergläser, Filterpapier für Salzbrücke, Silberelektroden, Voltmeter, Kabel

Chemikalien: Kaliumnitratlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$), Silbernitratlösung ($c = 0,01 \text{ mol/L}$), Kaliumchloridlösung ($c = 1 \text{ mol/L}$), Kaliumbromidlösung ($c = 1 \text{ mol/L}$), Kaliumiodidlösung ($c = 1 \text{ mol/L}$)

Durchführung: Vor dem Versuch werden die Silberelektroden blank geschmirgelt. Es wird ein galvanisches Element aufgebaut. In die erste Halbzelle gibt man 50 mL einer 0,01 molaren Silbernitratlösung und fügt eine Silberelektrode hinzu. In die zweite Halbzelle werden ebenfalls 50 mL einer 0,01 molaren Silbernitratlösung vorgelegt und mit einer Silberelektrode versehen. Außerdem werden in diese Halbzelle die Halogenidionen hinzugefügt: 0,37 g Kaliumchlorid, 0,595 g Kaliumbromid oder 0,83 g Kaliumiodid. Diese sind mit einer Feinwaage abzuwiegen und die genaue Masse ist zu notieren. Die Lösung wird mit einem Glasstab verrührt. Die Halbzellen werden über eine Salzbrücke (Kaliumnitratlösung $c = 0,1 \text{ mol/L}$) miteinander verbunden. Außerdem werden die Silberelektroden zur Messung der Spannungsdifferenz (ΔEMK) über ein Multimeter verbunden,

das auf Gleichspannung (DC) gestellt wird. Die Spannungen sind zu notieren.

Beobachtung:

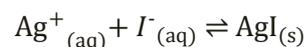
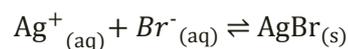
	$\Delta\text{EMK [V]}$	m [g]
AgBr	0,514	0,5962
AgCl	0,395	0,3785
AgI	0,787	0,8324



Abb. - Versuchsaufbau

Deutung: Die gemessenen Spannungsunterschiede (ΔEMK) entsprechen den Unterschieden in den Löslichkeitsprodukten der drei Silberhalogenide. Über die Nernst-Gleichung können aus der EMK die Ionenkonzentrationen in den gesättigten Lösungen berechnet werden. Anschließend kann dann wie folgt das Löslichkeitsprodukt berechnet werden.

Reaktionsgleichungen:



Das Löslichkeitsprodukt wird exemplarisch für das Silberchlorid berechnet:

Die Spannung ΔEML eines Ag/Ag^+ -Elements kann durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden.

$$\Delta\text{EMK} = \frac{0,059}{1} \cdot \log \left(\frac{c_0(\text{Ag}^+)}{c(\text{Ag}^+)_{\text{AgCl-gesättigt}}} \right)$$

Die Gleichung wird nach $c(\text{Ag}^+)_{\text{AgCl-gesättigt}}$ umgestellt:

$$c(\text{Ag}^+)_{\text{AgCl-gesättigt}} = 10^{\left((\log c_0(\text{Ag}^+)) - \frac{\Delta\text{EMK}}{0,059} \right)}$$

$$\Delta\text{EMK} = 0,395 \text{ V}$$

$$c_0(\text{Ag}^+) = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Ag}^+)_{\text{AgCl-gesättigt}} = 10^{\left((\log(0,01)) - \frac{0,395 \text{ V}}{0,059 \text{ V}} \right)} = 2,019 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Für das Löslichkeitsprodukt muss noch die Konzentration der Chlorid-Ionen berechnet werden:

$$n(\text{Cl}^-) = \frac{m(\text{KCl})}{M(\text{KCl})} = \frac{0,3785 \text{ g}}{74,55 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 5,077 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c_0(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V(\text{Cl}^-)} = \frac{5,077 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 0,102 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Aus der Reaktionsgleichung kann man entnehmen, dass bei der Niederschlagsbildung die Stoffmenge der Chlorid-Ionen im gleichen Maße wie die der Ag^+ -Ionen sinkt. Daher ergibt sich die Konzentration der Chlorid-Ionen im Gleichgewicht wie folgt:

$$n_{\text{ggw}}(\text{Cl}^-) = n_0(\text{Cl}^-) - (n_0(\text{Ag}^+) - n(\text{Ag}^+)_{\text{AgCl-gesättigt}})$$

$$n_{\text{ggw}}(\text{Cl}^-) = 5,077 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - (5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 1,0095 \cdot 10^{-10} \text{ mol}) = 4,577 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c_{\text{ggw}}(\text{Cl}^-) = \frac{n_{\text{ggw}}(\text{Cl}^-)}{V} = \frac{4,577 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 0,0915 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Und schließlich das Löslichkeitsprodukt K_L :

$$K_L(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 2,019 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0915 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,848 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

	Experimenteller K_L	Literaturwert K_L
AgCl	$1,848 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$	$2,00 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$
AgBr	$1,751 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$	$5,00 \cdot 10^{-13} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$

AgI	$4,136 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$	$8,00 \cdot 10^{-17} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$
------------	--------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------

Entsorgung: Lösungen im Schwermetallabfall sammeln.

Literatur: M. Tausch (Hrsg.) – Chemie SII – Stoff Formel Umwelt. Bamberg. C.C. Buchners-Verlag. 1993. Seite 118

Der Versuch „Elektrochemische Bestimmung eines Löslichkeitsproduktes der Silberhalogenide“ bietet sich an, wenn bereits die Fällung von Silberhalogeniden als Nachweis für Halogenide im Unterricht behandelt wurde, da er bereits bekanntes Wissen vertieft und auf einen neuen Kontext überträgt.