

Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Silberhalogeniden

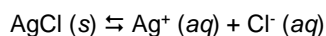
Versuchsziele

- Das Löslichkeitsprodukt als charakteristische Größe von Salzen kennenlernen.
- Das Löslichkeitsprodukt anwenden, um Konzentrationen von Ionen in Lösung zu bestimmen.
- Den Zusammenhang zwischen Massenwirkungsgesetz und Löslichkeitsprodukt erkennen.
- Die Nernst-Gleichung in Kombination mit dem Löslichkeitsprodukt anwenden.

Grundlagen

Auch schwer lösliche Verbindungen lösen sich geringfügig in einem Lösungsmittel, z.B. Wasser. Es bildet sich dann ein Gleichgewicht zwischen dem gelösten Stoff und seinem festem Bodenkörper aus. Eine gesättigte Lösung liegt vor, wenn exakt so viele Ionen in Lösung gehen, wie an der Kristalloberfläche auch wieder auskristallisieren.

Beschrieben werden kann das Gleichgewicht am Beispiel von festem Silberchlorid und einer gesättigten Lösung durch folgende Formel:



Dabei steht (s) für fest und (aq) für gelöst.

Das Massenwirkungsgesetz mit der Gleichgewichtskonstante K dafür lautet dann:

$$K = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{c(\text{AgCl})}$$

Die Konzentration des Feststoffes, hier Silberchlorid, bleibt dabei die ganze Zeit über konstant, weswegen die Konzentration $c(\text{AgCl})$ mit in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden kann:

$$K \cdot c(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_L$$

Die Konstante K_L wird als Löslichkeitsprodukt bezeichnet. Aus dieser lässt sich wiederum die Löslichkeit berechnen. K_L ist somit ein Wert für die maximale Löslichkeit eines Stoffes in einem Lösemittel. Wird dieses überschritten, fallen Ionen aus und es entsteht eine gesättigte Lösung. Je kleiner das Löslichkeitsprodukt dabei ist, desto schwerer löslich ist ein Stoff.

Das Löslichkeitsprodukt lässt sich experimentell über die Messung von Potenzialdifferenzen mit Hilfe der Nernst-Gleichung bestimmen. Es wird eine Spannungsmessung zwischen einer Mess- und einer Vergleichshalbzelle aufgebaut. Dabei wird in der Vergleichshalbzelle eine definierte Silberionenkonzentration (hier: 0,1 mol/l) vorgelegt. In der Messhalbzelle wird das zu untersuchende Halogensalz vorgelegt. Beim Zutropfen von Silberionen entsteht das Silberhalogenid, z.B. Silberchlorid, das sofort ausfällt. Neben dem ausgefallenen Silberchlorid befindet sich gemäß Löslichkeitsprodukt eine definierte Menge Silberionen in Lösung. Durch die unterschiedliche Konzentration von Silberionen in beiden Halbzellen entsteht eine Potenzialdifferenz. Aus dieser Potenzialdifferenz kann die Konzentration der Silberionen in der Silberchloridlösung berechnet werden. Daraus wiederum kann das Löslichkeitsprodukt für Silberchlorid abgeleitet werden.



Abb. 1: Versuchsaufbau.

Gefährdungsbeurteilung

Während des Versuchs die benötigte Schutzausrüstung (Schutzbrille, Handschule) tragen, da einige der verwendeten Lösungen ätzend sind.

Silbernitrat verursacht bleibende schwarze Flecken auf der Haut.

Silbernitrat	
	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.</p> <p>H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.</p> <p>H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P210 Vor Hitze fernhalten.</p> <p>P221 Mischen mit brennbaren Stoffen unbedingt vermeiden</p> <p>P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.</p> <p>P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.</p> <p>P301+P330+P331 Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.</p> <p>P305+P351+ P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minutenlang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiterspülen.</p> <p>P308+P310 Bei Exposition oder falls betroffen Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.</p>
Gefahr	
Kaliumbromid	
	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H319 Verursacht schwere Augenreizung.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>305+P351+ P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minutenlang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiterspülen.</p>
Gefahr	
Kaliumnitrat	
	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P210 Vor Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten.</p> <p>P221 Mischen mit brennbaren Stoffen unbedingt vermeiden</p>
Achtung	

Geräte und Chemikalien

1	Universelles Messinstrument Chemie	531 836
1	UIP-Sensor S	524 0621
4	Becherglas Boro 3.3, 100 ml, hF	664 137
1	Messzylinder 100 ml, Kunststofffuß.....	665 754
1	Stromschlüsselrohr, 90 x 90 mm, 20 mm Ø ..	667 455
1	Gummistopfen voll, 16...21 mm Ø	667 255
1	Becherglas Boro 3.3, 250 ml, nF	664 130
1	Plattenelektrode Silber, 55x40 mm, Satz 2 ...	664 421
1	Schnabelklemmen, blank, Satz 6	501 861
1	Experimentierkabel 19 A, 25 cm, Paar.....	501 44
1	Kompaktwaage 440-3N, 200 g : 0,01 g	667 7977
1	Löffelspatel, Edelstahl	666 963
1	Sockel	300 11
1	Stativstange 47 cm, 12 mm Ø	300 42
1	Doppelmuffe S.....	301 09
1	Universalklemme 0...80 mm	666 555
1	Tropfpipette 150 x 7 mm, Satz 10	665 953
1	Gummikappen (Pipettenhütchen), 10 Stück..	665 954
1	Trichter PP, 75 mm Ø.....	665 009
1	Silbernitratlösung., 0,1 mol/l, 250 ml	674 8800
1	Natriumchloridlösung, ca. 1 M, 500 ml	673 5740
1	Kaliumbromidlösung, 1 M, 250 ml	672 4930
1	Kaliumiodid, 50 g.....	672 6620
1	Kaliumnitrat, 100 g	672 6800

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Aufbau der Apparatur

- Die Apparatur wird wie in Abb.1 zu sehen aufgebaut.
- Dazu die Stativstange im Sockel befestigen.
- An der Stativstange mittels einer Doppelmuffe S die Universalklemme befestigen.
- In die Universalklemme wird das Stromschlüsselrohr einspannen.
- Das Universelle Messinstrument Chemie (UMI C) wird an den Strom angeschlossen und der UIP-Sensor S an die Schnittstelle des UMI C.
- Die Experimentierkabel werden auf einer Seite mit Schnabelklemmen versehen und mit der anderen Seite in die Eingänge zur Spannungsmessung U des UIP-Sensors S eingesteckt.

Vorbereitung des Versuches

- Für den Versuch werden neben drei fertigen Lösungen (Silbernitrat, Natriumchlorid, Kaliumbromid) zwei weitere Lösungen (Kaliumiodid, Kaliumnitrat) eingesetzt, die zunächst ange-setzt werden müssen.
- Zum Ansetzen der Lösungen müssen zunächst die Einwaagen berechnet werden.
 - Kaliumiodid-Lösung

$$M(\text{KI}) = 166,0028 \text{ g/mol}$$

$$c(\text{KI}) = 1 \text{ mol/l}$$

$$V(\text{KI}) = 100 \text{ ml}$$

$$m(\text{KI}) = c(\text{KI}) \cdot M(\text{KI}) \cdot V(\text{KI})$$

$$m(\text{KI}) = 1 \text{ mol/l} \cdot 166,0028 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ l}$$

$$m(\text{KI}) = 16,6 \text{ g}$$
 - Kaliumnitrat-Lösung

Für eine gesättigte Kaliumnitrat-Lösung werden bei einer Temperatur von 20 °C 32 g Kaliumnitrat in 100 g Wasser gelöst, so dass ein Bodensatz übrig bleibt. Notfalls mehr Kaliumnitrat nachgeben.

3. Die gesättigte Kaliumnitrat-Lösung mittels eines Trichters in das Stromschlüsselrohr füllen. Dabei darauf achten, den Bodensatz nicht mit zu überführen. Das Stromschlüsselrohr mit einem Stopfen verschließen.

4. Jede der beiden Silber-Plattenelektroden wird mit jeweils einer Schnabelklemme verbunden.

5. Die Bechergläser werden mit den Namen der einzelnen Lösungen beschriftet.

Durchführung

1. In je ein Becherglas 50 ml Silbernitrat-, Natriumchlorid-, Kaliumbromid- oder Kaliumiodid-Lösung befüllen.

2. Das Universelle Messinstrument Chemie einschalten.

3. Die Silber-Plattenelektroden in die Silbernitrat-Lösung und die Natriumchlorid-Lösung eintauchen. Die Elektrode in der Silbernitrat-Lösung bildet dabei den Pluspol.

4. In die Natriumchlorid-Lösung 2 – 3 Tropfen der 0,1 mol/l Silberchlorid-Lösung geben. Beobachtungen notieren.

5. Die Bechergläser mit den beiden Lösungen nun so positionieren, dass jeweils ein Schenkel des Stromschlüsselrohres in eine Lösung taucht. Sobald sich ein konstanter Messwert am Umi C eingestellt hat, diesen notieren.

6. Diesen Vorgang für jede Salzlösung in Kombination mit Silbernitrat wiederholen. Dafür den Stromschlüssel zwischen durch mit Wasser abwaschen und trocken tupfen. Er muss nicht neu gefüllt werden.

Beobachtung

Wird Silberchlorid zu jeder der Halogensalzlösungen pipettiert, so entsteht an der Eintropfstelle eine Trübung.

Nach dem Eintauchen des Stromschlüssels lassen sich am UMI C für alle verschiedenen Kombinationen der unterschiedlichen Salzlösungen mit der Silbernitrat-Lösung Potentialdifferenzen ablesen.

Auswertung

Berechnung der Konzentration von Silberionen in den Halogenlösungen

Aus den gemessenen Potentialdifferenzen kann mit der Nernst-Gleichung die Konzentration von Silberionen in den Halogenlösungen berechnet werden.

Die Nernst-Gleichung lautet in diesem Fall wie folgt:

$$\Delta E = \frac{R \cdot T}{n \cdot M \cdot F} \lg \frac{c_1(\text{Ag}^+)}{c_2(\text{Ag}^+)}$$

Dabei ist:

c_1 : Zahlenwert der Silberionenkonzentration im Vergleichshalbelement (höhere Konzentration) in mol/l.

c_2 : Zahlenwert der Silberionenkonzentration im Messhalbelement (niedrigere Konzentration) in mol/l.

Für einwertige Ionen wie Silber ($n = 1$) gilt:

$$\frac{R \cdot T}{n \cdot M \cdot F} = 0,0059$$

Damit ist:

$$\Delta E = 0,059 \lg \frac{c_1(\text{Ag}^+)}{c_2(\text{Ag}^+)} = 0,059 \lg c_1(\text{Ag}^+) - 0,059 \lg c_2(\text{Ag}^+)$$

Setzt man nun für die Silberkonzentration c_1 die Ausgangskonzentration $c = 0,1$ mol/l ein, reduziert sich die Formel wie folgt.

$$\Delta E = -0,059 - 0,059 \cdot \lg c_2(\text{Ag}^+)$$

Damit kann die Potentialänderung direkt in eine Silberionenkonzentration umgerechnet werden.

Berechnung Löslichkeitsprodukt für Silberchlorid AgCl

Beim Zutropfen der Silbernitratlösung zur Chloridlösung ist eine Trübung sichtbar. Hier fällt Silberchlorid aus. Die Konzentrationen der Silberionen und Chloridionen sind zusammen also so groß, dass das Löslichkeitsprodukt überschritten ist. Die Konzentration der freien Silberionen kann daher aus dem Löslichkeitsprodukt berechnet werden.

Die Konzentration der Silberionen ist im Vergleich zur Konzentration der vorgelegten Chloridionen verschwindend gering. Daher kann die Konzentration von Chlorid als konstant angesehen werden. Sie beträgt im Versuch $c = 1$ mol/l. So kann das Löslichkeitsprodukt K_L vereinfacht werden zu K_L^* . Aus

$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

wird

$$K_L^* = c(\text{Ag}^+).$$

Damit kann die Potentialänderung auch direkt in das Löslichkeitsprodukt K_L^* umgerechnet werden:

$$\Delta E = -0,059 - 0,059 \cdot \lg K_L^*$$

Und

$$K_L^* = 10^{\frac{\Delta E + 0,059}{0,059}}$$

Analog können die Löslichkeitsprodukte für Silberbromid und Silberiodid berechnet werden.

Ergebnis

In Tabelle 1 sind die im Experiment erhaltenen Spannungen für die verschiedenen Salzlösungen in Kombination mit der Silbernitrat-Lösung zu sehen.

Tab. 1: Gemessene Potenziale und berechnete Löslichkeitsprodukte.

Salz	Potenzial ΔE	Löslichkeitsprodukt K_L
AgCl	0,509 V	$2,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
AgBr	0,663 V	$5,8 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
AgI	0,890 V	$8,2 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

Die aus den Versuchen hervorgegangenen Löslichkeitsprodukte der schwerlöslichen Silbersalze können nun mit Literaturwerten verglichen werden. In Tab.2 sind die Literaturwerte aufgeführt, die gut mit den gemessenen Werten übereinstimmen.

Tab. 2: Literaturwerte der Löslichkeitsprodukte.

Salz	Löslichkeitsprodukt
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

Reinigung und Entsorgung

Silbernitrat in wässriger Lösung wird durch die Zugabe von Eisenspänen oder beim Erhitzen mit Glucose zu Silber reduziert. Anschließend kann die Lösung im Abfluss entsorgt werden. Kaliumbromid und Kaliumiodid werden im Abfall für anorganische Salzlösungen mit Schwermetallen entsorgt. Kaliumnitrat sollte in einem gesonderten Abfall für Nitrate entsorgt werden. Dieser muss alkalisch gehalten werden, um die Bildung von Cyanwasserstoff zu vermeiden. Geringe Mengen dürfen auch im Abfluss entsorgt werden. Hier die aktuellen und regionalen Entsorgungshinweise beachten.