

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

532

Experimentalvortrag:

Das chemische Gleichgewicht

von

Karsten Göbel

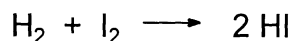
26. Oktober 1994

Inhalt:

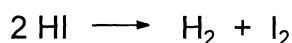
1. Einleitung Seite 2
Versuch 1: Demonstration eines chemischen Gleichgewichts
2. Das Massenwirkungsgesetz (MWG); Gleichgewichtskonstanten K .. Seite 4
Historisches
Kinetische Herleitung des MWG
Versuch 2: Lösungsmittelabhängigkeit von K
Das Prinzip von LE CHATELIER
Versuch 3: Temperaturabhängigkeit von K
Versuch 4: Gleichgewicht und Konzentration
Versuch 5: Etwas über das MWG und Aktivitäten
Versuch 6: Druckabhängigkeit des Gleichgewichts
3. Einige Anwendungen des MWG Seite 10
Versuch 7: Dissoziationskonstanten schwacher Säuren
Versuch 8: Säure-Base-Indikatoren
Versuch 9: Allgemeines zum Löslichkeitsprodukt
Versuch 10: Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgCl
4. Literaturverzeichnis Seite 14
5. Liste der Chemikalien und Geräte..... Seite 15

1. Einleitung

Chemische Reaktionen - ob nun organische oder anorganische - laufen in den meisten Fällen nicht quantitativ in eine Richtung ab. Es stellt sich vielmehr ein **Gleichgewicht** ein, in dem sowohl Edukte als auch Produkte vorhanden sind. Ein Beispiel möge dies demonstrieren: Läßt man Wasserstoff- und Iodmoleküle miteinander reagieren, entsteht Iodwasserstoff:



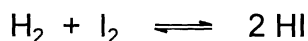
Es reagieren aber nicht alle H_2 - und I_2 -Moleküle zu HI, sondern die Reaktion verläuft unvollständig. Wenn man zum Beispiel 1 mol H_2 und 1 mol I_2 in einem Gefäß zusammenbringt, bilden sich bei einer Temperatur von 490 °C nur 1,544 mol HI im Gemisch mit 0,228 mol H_2 und 0,228 mol I_2 . Gibt man hingegen 2 mol HI in ein Gefäß, so zerfallen bei 490 °C gemäß



nur so lange HI-Moleküle zu H_2 und I_2 , bis ein Gemisch aus 1,544 mol HI, 0,228 mol H_2 und 0,228 mol I_2 entstanden ist, auch diese Reaktion verläuft also nicht vollständig.

Bei 490 °C stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein, bei dem nebeneinander 1,544 mol HI, 0,228 mol H_2 und 0,228 mol I_2 vorliegen.

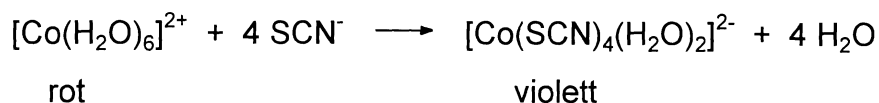
Um deutlich zu machen, daß eine Reaktion in einem Gleichgewicht endet, verwendet man in der Reaktionsgleichung einen Doppelpfeil „ \rightleftharpoons “. Die oben betrachtete Reaktion liest sich nun also folgendermaßen:



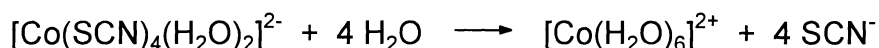
Bei all dem ist der Gleichgewichtszustand jedoch kein Ruhezustand, auch wenn makroskopisch keine weiteren Veränderungen mehr feststellbar sind.

Eine solche Gleichgewichtseinstellung von beiden Seiten her soll im ersten Versuch demonstriert werden. Dazu wird zum einen eine farblose Lösung von 5 g Kaliumrhodanid in 50 mL Wasser zu einer roten Lösung von 1 g Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat in 50 mL Wasser gegeben. Die Lösung ist nun violett gefärbt. Zum anderen wird eine blauviolette Lösung von 5 g Kaliumrhodanid und 1 g Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat in 50 mL Wasser mit 50 mL Wasser verdünnt. Auch diese Lösung ist nun violett gefärbt, die beiden Lösungen haben die selbe Farbe.

Im ersten Fall hat sich gemäß



das violette Komplexion Diaquatetrarhodanocobaltat(II) gebildet, im zweiten Fall ist der Komplex gemäß



zerfallen. In beiden Fällen konnte nach außen hin keine Veränderung mehr festgestellt werden, nachdem die dem Gleichgewicht bei Raumtemperatur entsprechenden Mengen von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, SCN^- und $[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ erreicht waren. Im allgemeinen ist bei anorganischen Reaktionen das Gleichgewicht schneller erreicht als bei organischen.

Um nun auszuschließen, daß im zweiten Fall die Aufhellung nur aufgrund eines Verdünnungseffektes zu beobachten war, wird eine Lösung, wie sie dort verwendet wurde, im Vergleich zu einer Lösung von einigen Kristallen Kaliumpermanganat in 50 mL Wasser auf dem Overhead-Projektor mit je 100 mL Wasser auf 150 mL aufgefüllt. Würde die Aufhellung nun auf Verdünnungseffekten beruhen, so würde man in der Draufsicht keine Veränderung der Farbe erkennen können, da die größere Verdünnung durch die größere Schichtdicke wieder ausgeglichen wird. Dieser Effekt ist beim Kaliumpermanganat zu erkennen, die Farbe bleibt trotz Verdünnens die selbe. Bei der Lösung von $[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ erkennt man hingegen eine Aufhellung und eine Veränderung der Farbe von blauviolett nach violett. Es muß also eine Reaktion stattgefunden haben.

2. Das Massenwirkungsgesetz (MWG); Gleichgewichtskonstante K

Wenn man chemische Gleichgewichte beschreiben will, bedient man sich des Massenwirkungsgesetzes, kurz MWG. Im folgenden soll zunächst ein kurzer historischer Überblick über seine Entdeckung gegeben werden. Im Anschluß daran wird seine kinetische Herleitung gezeigt.

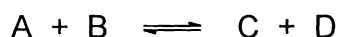
Historisches

Hier seien nur einige wichtige Eckdaten genannt:

- 1799 Vermutung von **BERTHOLLET**:
Die Soda in Ägypten könnte aus viel Kalk und wenig Kochsalz gemäß
$$\text{CaCO}_3 + 2 \text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$$
entstanden sein.
- um 1850 **WILHELMY** kam bei der Betrachtung der Rohrzuckerinversion mit dem MWG in Berührung, konnte es aber nicht formulieren.
- um 1850 **GULDBERG** und **WAAGE** betrachten die Reaktion
$$\text{BaSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$$
bei hohen Temperaturen und formulieren anhand ihrer Beobachtungen das MWG, es gerät aber wieder in Vergessenheit.
- 1873 **JELLET** und
- 1877 **VAN'T HOFF** entdecken - unabhängig voneinander - das MWG und veröffentlichen es.

Kinetische Herleitung des MWG

Bei der Reaktion



findet man für die Bildungsgeschwindigkeit von C und D aus A und B:

$$v_{\text{Bildung}} = k_{\text{Bildung}} \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{B})$$

Analog gilt für die Zerfallsgeschwindigkeit von C und D in A und B:

$$v_{\text{Zerfall}} = k_{\text{Zerfall}} \cdot c(\text{C}) \cdot c(\text{D})$$

Ist die Reaktion im Gleichgewicht, zerfallen genau so viele C und D, wie aus A und B nachgebildet werden.

Es gilt also:

$$v_{\text{Bildung}} = v_{\text{Zerfall}}$$

beziehungsweise mit obigem:

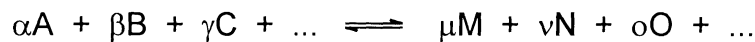
$$k_{\text{Bildung}} \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{B}) = k_{\text{Zerfall}} \cdot c(\text{C}) \cdot c(\text{D})$$

Das ist gleichbedeutend mit

$$\frac{k_{\text{Bildung}}}{k_{\text{Zerfall}}} = \frac{c(\text{C}) \cdot c(\text{D})}{c(\text{A}) \cdot c(\text{B})} =: K_c$$

Allgemein gilt:

Für die Reaktion

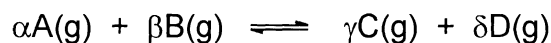


ist bei konstanter Temperatur der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen

(eigentlich Aktivitäten) der Produkte und dem Produkt der Konzentrationen (eigentlich Aktivitäten) der Edukte konstant.

$$\frac{c^\mu(\text{M}) \cdot c^\nu(\text{N}) \cdot c^\rho(\text{O}) \cdot \dots}{c^\alpha(\text{A}) \cdot c^\beta(\text{B}) \cdot c^\gamma(\text{C}) \cdot \dots} = K_c \quad (\text{MWG})$$

Bei Gasen ist es oft zweckmäßiger, das MWG mit Partialdrücken anstelle von Konzentrationen zu formulieren; für die Reaktion



lautet das MWG dann:

$$\frac{p^\gamma(\text{C}) \cdot p^\delta(\text{D})}{p^\alpha(\text{A}) \cdot p^\beta(\text{B})} = K_p$$

Mit $p(\text{X}) \cdot V = n(\text{X}) \cdot R \cdot T \Leftrightarrow p(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{V} \cdot R \cdot T = c(\text{X}) \cdot R \cdot T$ erhält man:

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p^\gamma(\text{C}) \cdot p^\delta(\text{D})}{p^\alpha(\text{A}) \cdot p^\beta(\text{B})} = \frac{(c(\text{C}) \cdot R \cdot T)^\gamma \cdot (c(\text{D}) \cdot R \cdot T)^\delta}{(c(\text{A}) \cdot R \cdot T)^\alpha \cdot (c(\text{B}) \cdot R \cdot T)^\beta} \\ &= \frac{c^\gamma(\text{C}) \cdot c^\delta(\text{D})}{c^\alpha(\text{A}) \cdot c^\beta(\text{B})} \cdot (RT)^{\gamma+\delta-\alpha-\beta} = K_c \cdot (RT)^{\gamma+\delta-\alpha-\beta} \end{aligned}$$

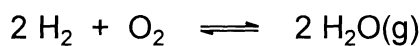
und somit den Zusammenhang

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\gamma+\delta-\alpha-\beta}$$

Dabei bedeuten R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur (in Kelvin).
Wenn man die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion kennt, kann man Aussagen über die Lage des Gleichgewichts machen. Dabei gilt:

$K \gg 1$: Die Reaktion läuft nahezu vollständig in Richtung der Produkte ab.

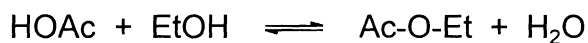
Beispiel:



$$\frac{p^2(\text{H}_2\text{O})}{p^2(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2)} = K_p = 10^{80} \text{ bar}^{-1} \text{ bei } 25^\circ\text{C}$$

$K \approx 1$: Im Gleichgewicht liegen Edukte und Produkte zu ungefähr gleichen Teilen vor.

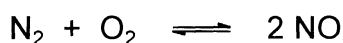
Beispiel:



$$\frac{c(\text{Ac-O-Et}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{HOAc}) \cdot c(\text{EtOH})} = K_c \approx 4 \text{ bei } 25^\circ\text{C}$$

$K \ll 1$: Die Reaktion läuft praktisch nicht ab.

Beispiel:



$$\frac{p^2(\text{NO})}{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{O}_2)} = K_p = 10^{-30} \text{ bei } 25^\circ\text{C}$$

Das MWG, angewandt auf den ersten Versuch, lautet:

$$\frac{c([\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-})}{c(\text{Co}^{2+}) \cdot c^4(\text{SCN}^-)} = K_c$$

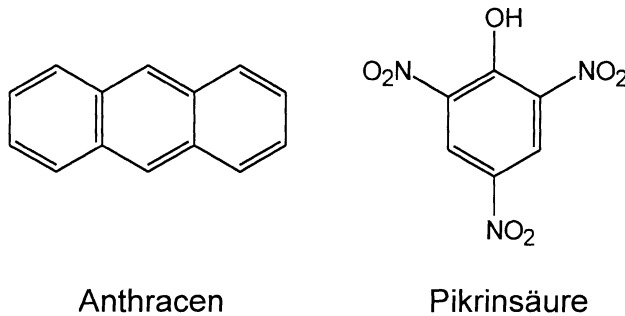
$c(\text{H}_2\text{O})$ kann in die Konstante K_c miteinbezogen werden, da es während der Reaktion quasi konstant 55,5 mol/L beträgt.

Beim Mischen der Rhodanid- und der Cobalt-Lösung bildet sich nun so viel Komplex, bis K_c erreicht ist. Beim Verdünnen der Komplex-Lösung nehmen alle drei

Konzentrationen um den selben Faktor ab. Da im Nenner aber $c(\text{SCN}^-)$ in der vierten Potenz vorkommt, muß also Komplex zerfallen, damit K_c wieder erreicht wird.

Nun sollen die Faktoren betrachtet werden, die das Gleichgewicht beeinflussen.

Zuvor aber einige Bemerkungen zu der in den folgenden drei Versuchen verwendeten Anthracenpikrat- (AP-) Lösung. Man erhält sie, indem man gleiche Teile 0,05-molarer Lösungen von Anthracen (A) und Pikrinsäure (P) in Chloroform zusammengibt.



A ist elektronenreich, P hingegen eine Elektronenmangelverbindung. Gibt man die Lösungen zusammen, bildet sich ein tieferer Charge-Transfer-Komplex.

Im zweiten Versuch soll die Lösungsmittelabhängigkeit von K_c gezeigt werden.

Gibt man gleiche Teile von A ($c=0,05 \text{ mol/L}$) und P ($c=0,05 \text{ mol/L}$) in Toluol zusammen, entsteht ein Charge-Transfer-Komplex, der weit weniger tief gefärbt ist als der in Chloroform. Der Grund dafür ist, daß Toluol im Gegensatz zu Chloroform wesentlich unpolarer ist und der Komplex dementsprechend schlechter stabilisiert werden kann.

In diesen Bereich gehört auch das **Prinzip vom kleinsten Zwang (LE CHATELIER)**:

„Übt man auf ein System, das sich im Gleichgewicht befindet, durch Druckänderung, Temperaturänderung oder Konzentrationsänderung einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht, und zwar so, daß sich ein neues Gleichgewicht einstellt, bei dem dieser Zwang vermindert ist.“

Dazu zunächst ein theoretisches Beispiel:

Die Ammoniak-Synthese



Das MWG für diese Reaktion lautet:

$$\frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} = K_p$$

Will man eine möglichst gute Ausbeute erlangen, muß folgendes beachtet werden:

Je höher die Temperatur, desto weiter links liegt das Gleichgewicht.

Je höher der Druck, desto weiter rechts liegt das Gleichgewicht.

Man muß also mit niedriger Temperatur und hohem Druck arbeiten, um das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verlagern.

Beim HABER-BOSCH-Verfahren verwendet man Temperaturen von 400 - 500 °C und Drücke um 200 bar.

Weitere Möglichkeit: Man entfernt NH_3 aus dem Gleichgewicht. Dann wird neues Ammoniak nachgebildet, bis K wieder ihren Wert erreicht.

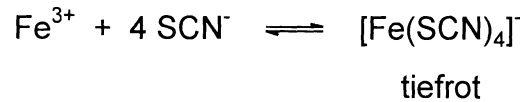
Im dritten Versuch soll die Temperaturabhängigkeit von K_c gezeigt werden. Dazu werden je 30 mL AP-Lösung i) auf etwa 55 °C erwärmt, ii) bei Raumtemperatur belassen und iii) im Eisbad gekühlt. Ergebnis: Mit zunehmender Temperatur wird die Farbe heller. Je höher die Temperatur, desto heftiger sind die Molekularbewegungen innerhalb der Lösung, und je heftiger die Bewegungen, desto schwieriger ist es für A und P, sich so anzuordnen, daß der Komplex gebildet werden kann.

Der vierte Versuch zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtslage. Dazu werden je 20 mL AP-Lösung mit Chloroform auf 40 mL beziehungsweise 80 mL verdünnt. Mit zunehmender Verdünnung wird die Farbe heller. Das MWG für diese Reaktion lautet:

$$\frac{c(\text{AP})}{c(\text{A}) \cdot c(\text{P})} = K_c$$

Beim Verdünnen nehmen die Konzentrationen $c(\text{A})$, $c(\text{P})$ und $c(\text{AP})$ in gleichem Verhältnis ab. Der Nenner wird aber kleiner als der Zähler (dort stehen zwei Faktoren, die kleiner werden!), also muß der Komplex zerfallen, damit K_c wieder ihren Wert annimmt.

Im fünften Versuch soll nun demonstriert werden, daß man das MWG korrekterweise mit Aktivitäten anstelle von Konzentrationen formulieren muß. Dazu soll die Reaktion

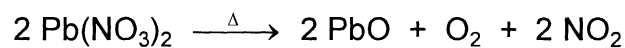


betrachtet werden. Das MWG für die Reaktion lautet:

$$\frac{c([\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-)}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^4(\text{SCN}^-)} = K_c$$

Gibt man nun zu dieser Lösung eine Spatelspitze festen Magnesiumsulfats, so erkennt man eine Aufhellung der tiefroten Farbe. Durch diese Zugabe hat sich praktisch die Konzentration keines der an der Reaktion beteiligten Ionen geändert, aber die Aktivitäten haben sich verringert: Das Mg^{2+} -Ion konkurriert mit dem Fe^{3+} -Ion um die Rhodanid-Ionen, es wird weniger Tetrahydroferrat(III) gebildet.

Im sechsten Versuch wird jetzt die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtslage demonstriert. Dazu werden 80 mL NO_2 , das gemäß



dargestellt wurde, in einem Kolbenprober durch Hineindrücken des Stempels komprimiert beziehungsweise durch Herausziehen entspannt.

Im Kolbenprober herrscht ein Gleichgewicht zwischen braunem Stickstoffdioxid und farblosem Distickstofftetraoxid:



Das MWG hierfür lautet:

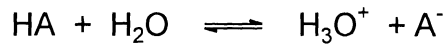
$$\frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)} = K_p$$

Erhöht man den Druck, verlagert sich das Gleichgewicht nach rechts, da aus zwei Mol gasförmiger Edukte nur ein Mol gasförmiger Produkte entsteht, man erkennt eine Aufhellung nach anfänglicher Vertiefung des Brauntönen. Bei Druckverminderung hingegen verlagert sich das Gleichgewicht nach links, man sieht eine Vertiefung des Brauntönen nach anfänglicher Aufhellung.

3. Einige Anwendungen des MWG

Säuredissoziationskonstanten

Wenn man eine Brönsted-Säure HA in Wasser leitet, dissoziiert sie gemäß



Das MWG für diese Dissoziation lautet

$$\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = K$$

Wenn man in wäßrigen Lösungen arbeitet, kann man $c(\text{H}_2\text{O})$ praktisch als konstant ansehen (55,5 mol/L) und in die Gleichgewichtskonstante miteinbeziehen, und man erhält:

$$\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) =: K_s$$

K_s wird **Säuredissoziationskonstante** genannt. Mit ihrer Hilfe kann man die Stärke verschiedener Säuren miteinander vergleichen. In der Praxis verwendet man anstelle von K_s meist den $\text{p}K_s$ -Wert, wobei gilt: $\text{p}K_s := -\lg(K_s)$

Im siebten Versuch soll nun die Säuredissoziationskonstante der Essigsäure bestimmt werden. Essigsäure (HOAc) ist eine schwache Säure, Das MWG für ihre Dissoziation lautet:

$$\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OAc}^-)}{c(\text{HOAc})} = K_s$$

Nun dissoziiert HOAc im Verhältnis 1:1, es gilt also $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OAc}^-)$. Außerdem dissoziiert nur ein sehr geringer Teil der HOAc (< 1%), daher kann man näherungsweise $c(\text{HOAc}) = c_0(\text{HOAc})$ setzen, wo c_0 die eingesetzte Konzentration bedeutet. Das MWG vereinfacht sich damit zu

$$\frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{HOAc})} = K_s$$

Das ist gleichbedeutend mit

$$\text{p}K_s = 2 \cdot \text{pH} + \lg(c_0(\text{HOAc}))$$

Für das Experiment wurde eine Lösung mit $c(\text{HOAc}) = 1 \text{ mol/L}$ verwendet, also fällt der logarithmische Summand weg, und es gilt:

$$\text{p}K_s = 2 \cdot \text{pH}$$

Mittels Glaselektrode wurde ein pH von 2,4 gemessen, das bedeutet, daß das pK_s der Essigsäure den Wert 4,8 hat. In der Literatur findet man 4,75.

Säure-Base-Indikatoren

Säure-Base-Indikatoren zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei verschiedenen pH-Werten verschiedene Farben zeigen. Oft haben sie auch scharfe Umschlagspunkte, so daß man anhand des Farbumschlags das pH der Lösung angeben kann.

Sie finden daher Verwendung in der quantitativen Analyse.

Indikatoren sind selbst schwache Säuren HInd. Sie dissoziieren gemäß

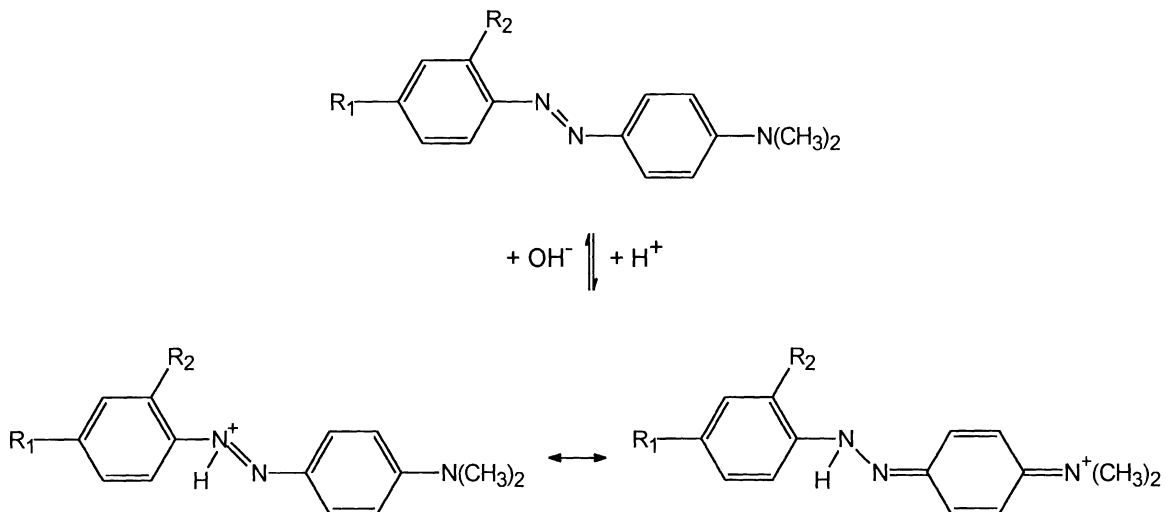


Auf dieses Gleichgewicht nehmen dann natürlich auch die Protonen der Säure Einfluß.

Dies soll am Beispiel von Methylrot und Methylorange betrachtet werden. Sie schlagen beide bei Säurezugabe von gelb nach rot beziehungsweise orange um.

Was dabei passiert, zeigt die folgende Abbildung. Für R_1 und R_2 gilt dabei:

Methylorange: $R_1 = \text{SO}_3^-$ $R_2 = \text{H}$
 Methylrot: $R_1 = \text{H}$ $R_2 = \text{COOH}$



Als weiteres Beispiel soll der Indikator Thymolblau gezeigt werden. Thymolblau ist ein Triphenylmethanfarbstoff. Gibt man einige Tropfen davon in neutrales Wasser, so ist die Lösung gelb gefärbt. Säuert man nun an, schlägt die Farbe um nach rot. Gibt man die äquivalente Menge Lauge dazu, findet ein Farbumschlag zurück nach gelb statt. Bei weiterer Laugenzugabe verfärbt sich die Lösung dann tiefblau. Durch

$c(AB)$ kann als konstant betrachtet und in K miteinbezogen werden:

$$c(A^+) \cdot c(B^-) = K \cdot c(AB) =: K_L$$

K_L wird **Löslichkeitsprodukt** genannt. Allgemein lautet es für Salze der Form $A_m B_n$:

$$c^m(A^+) \cdot c^n(B^-) = K_L$$

Die molare Löslichkeit l_{mol} eines Salzes der Formel $A_m B_n$ mit Löslichkeitsprodukt K_L berechnet sich nach der Formel

$$l_{\text{mol}} = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m \cdot n^n}}$$

Das Löslichkeitsprodukt soll am Beispiel des Systems $\text{AgCl} - \text{H}_2\text{O}$ demonstriert werden. Dazu wird eine gesättigte Lösung von AgCl mit einigen Tropfen i) KCl , ii) AgNO_3 und iii) KNO_3 versetzt.

Das Löslichkeitsprodukt lautet:

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

Bei i) und ii) fällt ein weißer Niederschlag von AgCl aus, da in beiden Fällen ein gleichioniger Zusatz (das heißt: ein Zusatz von Ionen, die im Löslichkeitsprodukt beteiligt sind) zugegeben wurde. Dadurch wurde K_L überschritten, und es fiel so lange AgCl aus, bis es wieder erreicht war. Bei iii) ist nichts passiert, da weder K^+ - noch NO_3^- -Ionen am Gleichgewicht beteiligt sind.

Zum Abschluß soll nun noch das Löslichkeitsprodukt von AgCl bestimmt werden.

Dazu wird die Spannung eines galvanischen Elements der Zusammensetzung



gemessen. Nach der NERNST'schen Gleichung gilt für dieses System:

$$\Delta E = 0,059 \cdot \lg\left(\frac{c_{\text{Kathode}}(\text{Ag}^+)}{c_{\text{Anode}}(\text{Ag}^+)}\right)$$

Wegen $c_{\text{Kathode}}(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/L}$ vereinfacht sich dies zu

$$\Delta E = 0,059 \cdot \lg\left(\frac{0,1}{c_{\text{Anode}}(\text{Ag}^+)}\right) = -0,059 - 0,059 \cdot \lg(c_{\text{Anode}}(\text{Ag}^+))$$

Daraus folgt:

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

Wegen $c(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol/L}$ gilt:

$$c_{\text{Anode}}(\text{Ag}^+) = K_L$$

Daher ergibt sich:

$$\lg(K_L) = -\frac{\Delta E + 0,059}{0,059}$$

Hieraus folgt für K_L :

$$K_L = 10^{-\frac{\Delta E + 0,059}{0,059}} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$$

Wenn man direkt nach dem Einfüllen der Lösungen mißt, erhält man einen ΔE -Wert von etwa 0,49 V. Das entspräche einem Löslichkeitsprodukt von $4,95 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$.

In der Literatur findet man Werte, die bei etwa $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$ liegen.

4. Literatur:

R. STEIN:
Kursheft Redoxreaktionen und Elektrochemie
Klett, Stuttgart 1984, S. 42 ff.

H. BRÜNING:
Praktikum zum Massenwirkungsgesetz - Bildung und Zerfall des Komplexes aus
Anthracen und Pikrinsäure
Praxis der Naturwissenschaften (Chemie), Heft 3/42 (1993), S. 32 ff.

E. RIEDEL:
Anorganische Chemie
Verlag Walter de Gruyter, Berlin
2. Auflage 1990, S. 250 ff.

5. Liste der Chemikalien und Geräte

V	Artikel	Anz.	Chemikalie	Menge
1	Demonstration eines Gleichgewichts 250-mL-Becherglas, hohe Form 100-mL-Erlenmeyerkolben Overhead-Projektor	4 4	Cobaltchlorid-Hexahydrat Kaliumthiocyanat Kaliumpermanganat Wasser	3 g 15 g
2-4	Versuche mit Anthracenpikratlösung RG, groß 100-mL-Becherglas 600-mL-Becherglas, weite Form RG-Ständer, groß Magnetrührer, beheizbar Rührfisch RG-Stopfen, groß	8 3 2 2 1 1 8	Anthracen Pikrinsäure Chloroform Toluol Viehsalz Eis	0,890 g 1,145 g 150 mL 50 mL
5	Zur Aktivität 100-mL-Becherglas Zentrifugengläser Tischzentrifuge	1 2 1	Eisen(III)-chlorid-Lösung Kaliumthiocyanat-Lösung Magnesiumsulfat	10 mL 10 Tr.
6	Druckabhängigkeit von K Kolbenprober mit Hahn Gasentwicklungsapparatur Plattenstativ Doppelmuffe Kolbenproberhalter Stativklemme PVC-Schlauch Bunsenbrenner Diaprojektor	1 1 2 2 1 1 1 1 1	Bleinitrat	5 G
7	Dissoziationskonstanten 100-mL-Becherglas Doppelmuffe Stativklemme Plattenstativ pH-Meßgerät	1 1 1 1 1	Essigsäure, c=1 mol/L	50 mL
8	Säure-Base-Indikatoren RG, groß RG-Ständer, groß	11 2	Salzsäure, c=2 mol/L Natronlauge, c=2 mol/L Thymolblau Phenolphthalein Thymolphthalein Methylorange Methylrot	
9	Demo: Löslichkeitsprodukt von AgCl RG, groß RG-Ständer, groß	3 1	Silbernitrat-Lösung Kaliumnitrat-Lösung Kaliumchlorid-Lösung	

V	Artikel	Anz.	Chemikalie	Menge
10	Bestimmung des LP von AgCl			
	U-Rohr mit Fritte	1	Natriumchlorid-Lösung, c=1 mol/L	
	Plattenstativ	1	Silbernitrat-Lösung, c=0,1 mol/L	
	Doppelmuffe	1		
	Stativklemme	1		
	Strippen	2		
	Krokodilklemmen	2		
	Silberelektroden	2		
	Spannungsmeßgerät	1		

Standard-Arbeitsmaterialien wie Spatel, Pipetten und dergleichen wurden hier nicht genannt.