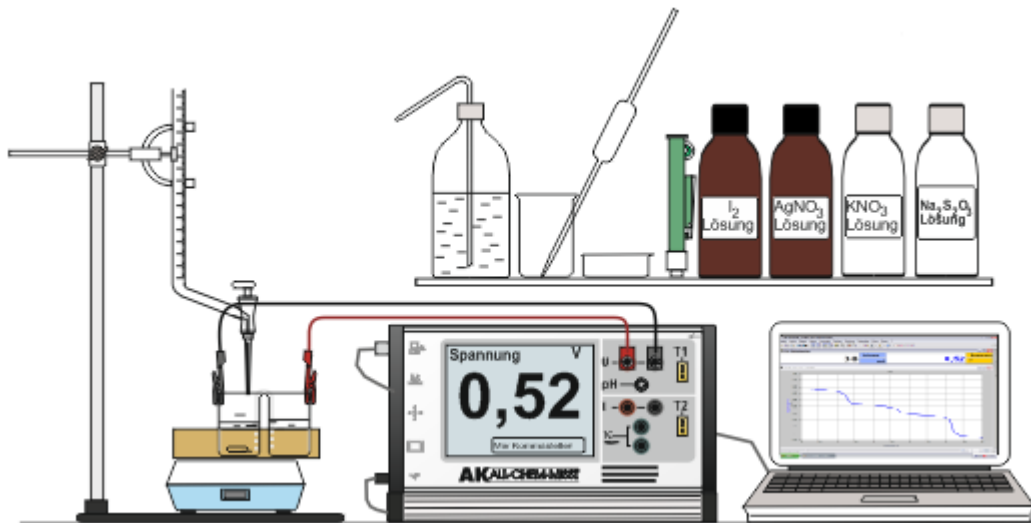




Prinzip

Die Probe der Iodlösung wird mit Natriumthiosulfatlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) titriert und potenziometrisch verfolgt. Es kommt zu einem Reaktionsgleichgewicht dessen Gleichgewichtskonstante es zu berechnen gilt.



**Aufbau
und
Vorbe-
reitung**

Benötigte Geräte

- ALL-CHEM-MISSTII/Netzteil
- Computer mit Kabel
- Pipettierhilfe
- 2 Bechergläser, 50 mL
- Pipette, 10 mL
- Pipettierhilfe
- 2 Krokodilklemmen
- Bürette, 25 mL
- Stativ, Klemme

- Experimentierkabel, rot
- Experimentierkabel, schw.
- AK Experimentierklotz
- Filterpapier
- 2 Silberblechstreifen
- Kristallisierschale
- Magnetrührer
- Rührmagnet

Verwendete Chemikalien

- Silbernitrat-Lsg., $c = 0,1 \text{ mol/L}$
- Kaliumnitrat-Lsg, $c = 1 \text{ mol/L}$
- Natriumthiosulfat-Lsg, $c = 0,1 \text{ mol/L}$
- Iodlösung, $c \approx 0,05 \text{ mol/L}$

Vorbereitung des Versuchs

- ▶ Experiment nach der Abbildung aufbauen.
- ▶ Rührfisch und 10 mL der Iodlösung in das Becherglas geben und diese auf den Magnetrührer stellen.
- ▶ Das „Bezugsbecherglas“ mit etwa 20 mL Silbernitratlösung ($c = 0.1 \text{ mol/L}$) füllen und mit einem in Kaliumnitratlösung (in kleiner Kristallisierschale) getränkten Filterpapier mit dem „Analysenbecherglas“ verbinden.
- ▶ Die Bürette mit der Natriumthiosulfatlösung spülen und füllen. Auf die Nullmarkierung einstellen.
- ▶ Dem ALL-CHEM-MISST II (Eingang: U) mit Kabeln und Krokodilklemmen an die Silberbleche anschließen.

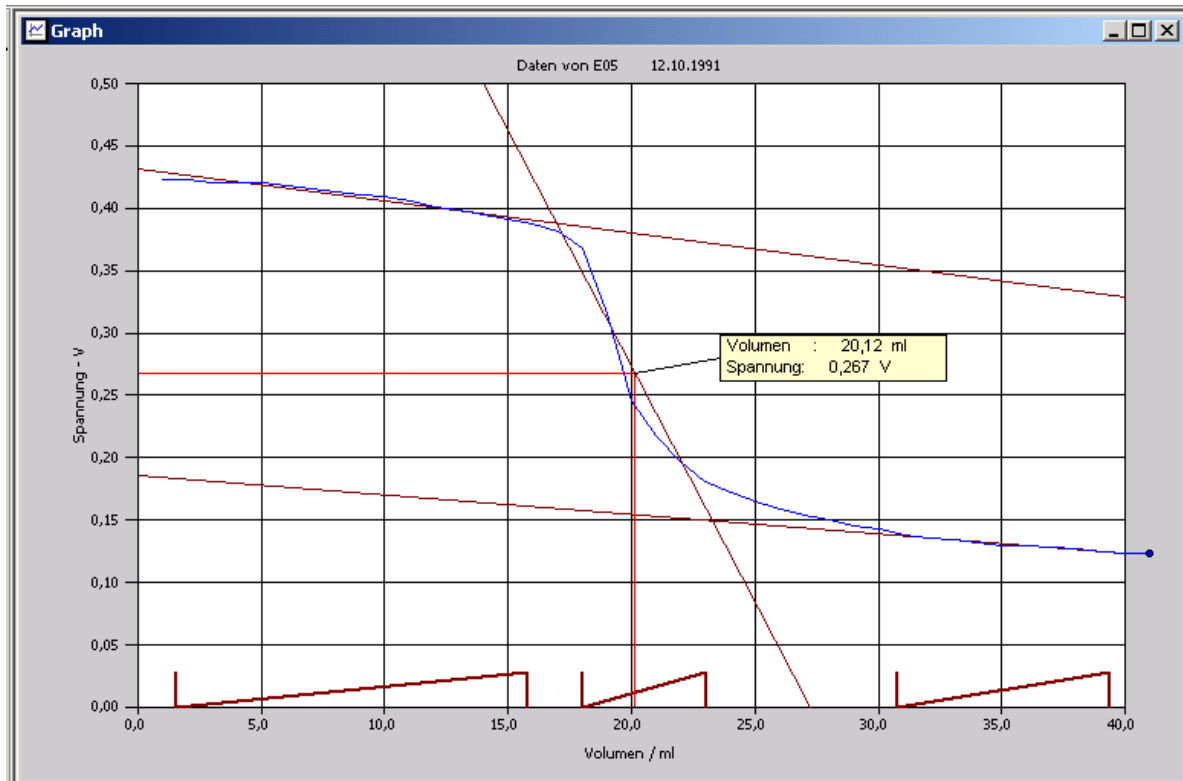
Vorbereitung am Computer

- ▶ **AK Analytik 11** starten; **Messen** **mit Geräte-Schnellstarter App** **ALL-CHEM-MISST II**
- ▶ Anweisungen befolgen und 'abhaken' **Weiter**
- ▶ **Auswahl des Messkanals: (Buchse im Bild) U** **Weiter**
- ▶ **Auf welche Weise möchten Sie messen: Volumen** dann: **Tastatur** ,
Volumenintervall: **0,5** mL, **Gesamtvolumen:** **40,0** mL, **x-Komma** **1**
- ▶ **Darstellung der Kanäle im Graphen: Spannung** **y-Untergrenze im Graphen** **0,00** V
y-Obergrenze **0,50** V **y-Nachkomma** **2** – Bestätigen mit **Akzeptieren**
- ▶ dann **Weiter**



Durch-
führung

- ▶ Zur **Messwertaufnahme** bei **0,0 mL** **Einzelwert** oder besser die '**Leertaste**' drücken.
- ▶ Die Titratorflüssigkeit kontinuierlich (mit recht kleiner Geschwindigkeit!) aus der Bürette auslaufen lassen und nach **jeweils 0,5 mL** einen **Messwert** mit '**Leer**'-Taste oder **Maus speichern**.
- ▶ Zum Beenden **Messung beenden** oder '**Esc**'-Taste drücken.
- ▶ Projektname eingeben (hier: Beispiel) **Mein erstes Projekt** und **Akzeptieren** .



Prinzip: Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Berechnung der Iodkonzentration

Prinzip: Im Äquivalenzpunkt gilt: $2 \cdot c(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$

Am Computer:

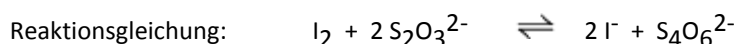
Aus-
wertung

Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes erfolgt nach der Drei-Geraden-Methode oder mit Hilfe der im Programm vorgesehenen automatischen Wendepunktsbestimmung.

- ▶ Hauptmenü: **AK Analytik 11** Start Messung Favoriten **Auswerten** Hinzufügen **Drei-Geraden-Methode**
- ▶ Folgen Sie den Anweisungen (mit 'Abhaken') **1.** für die **Vorperiode**, **2.** **Hauptperiode** und **3.** **Nachperiode**
- ▶ Zur Prüfung des Ergebnisses **Koordinaten Zeichnen** dann **Konzentration berechnen**
- ▶ **Akzeptieren** und **Beschriften** (evtl. Position ändern) und **Fertig**



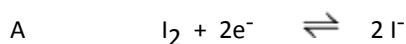
Berechnung der Gleichgewichtskonstanten:



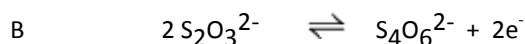
Auf diese Gleichung wird das Massenwirkungsgesetz angewendet:

$$K = \frac{c^2(I^-) \cdot c(S_4O_6^{2-})}{c(I_2) \cdot c^2(S_2O_3^{2-})}$$

Auf den Oxidations- und den Reduktionsvorgang wird nun getrennt die Nernstsche Gleichung angewendet.



$$U_1 = U_{0A} + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{c(I_2)}{c^2(I^-)}$$



$$U_2 = U_{0B} + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{c(S_4O_6^{2-})}{c^2(S_2O_3^{2-})}$$

Erweite-
rung

Im Gleichgewichtszustand ist die Potenzialdifferenz der beiden Teilreaktionen gleich null. Es gilt daher:

$$0 = U_1 - U_2$$

$$0 = U_{0A} + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{c(I_2)}{c^2(I^-)} - [U_{0B} + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{c(S_4O_6^{2-})}{c^2(S_2O_3^{2-})}]$$

$$\frac{(U_{0A} - U_{0B}) \cdot 2}{0,059} = \lg \frac{c(S_4O_6^{2-})}{c^2(S_2O_3^{2-})} + \lg \frac{c^2(I^-)}{c(I_2)} = \lg K$$

Man erhält einen Zusammenhang zwischen den Normalpotenzialen und dem Massenwirkungsgesetz. Um den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten zu bestimmen, benötigt man lediglich die Normalpotenziale der beiden Teilreaktionen. Diese ergeben sich (allerdings in etwas komplizierterer Weise) aus dem Titrationsdiagramm.

1) Bestimmung des Normalpotenzials von $I_2 / 2 I^-$ (U_{0A})

U_{0A} ist dann gleich U_1 , wenn Zähler und Nenner des logarithmischen Ausdrucks in der Gleichung A gleich sind:

$$c(I_2) = c^2(I^-)$$

Der Index 0 soll sich auf das Iod (vorher) der Index 1 auf das Iodid und der Index w auf den Äquivalenzpunkt beziehen.

Im Äquivalenzpunkt gilt: $c_0 \cdot V_0 = 1/2(c_1 \cdot V_w) \implies c_0 = \frac{c_1 \cdot V_w}{2 \cdot V_0}$

Aus einem Iodmolekül entstehen immer zwei Iodidionen. Die Anzahl der Iodidionen entspricht aber immer gerade der Anzahl der zugegebenen Thiosulfationen. Die aktuelle Iodkonzentration erhält man, wenn man von der Anfangsstoffmenge des Iods die Hälfte der zugegebenen Thiosulfatstoffmenge abzieht.

$$\frac{c_0 \cdot V_0 - 1/2(c_1 \cdot V_1)}{V_0 + V_1} = \left(\frac{c_1 \cdot V_1}{V_0 + V_1} \right)^2$$



Die Lösung ergibt sich durch langwieriges Umformen und Lösen der quadratischen Gleichung:

$$\begin{aligned} (c_0 \cdot V_0 - 1/2 (c_1 \cdot V_1)) \cdot (V_0 + V_1) &= c_1^2 \cdot V_1^2 \\ c_0 V_0^2 - 1/2 c_1 V_0 V_1 + c_0 V_0 V_1 - 1/2 c_1 V_1^2 &= c_1^2 V_1^2 \\ c_1^2 V_1^2 + 1/2 c_1 V_1^2 + 1/2 c_1 V_0 V_1 - c_0 V_0 V_1 - c_0 V_0^2 &= 0 \\ (c_1^2 + 1/2 c_1) V_1^2 + (1/2 c_1 V_0 - c_0 V_0) V_1 - c_0 V_0^2 &= 0 \\ V_1^2 + \frac{(1/2 c_1 V_0 - c_0 V_0)}{(c_1^2 + 1/2 c_1)} V_1 + \frac{-c_0 V_0^2}{(c_1^2 + 1/2 c_1)} &= 0 \\ V_{1,2} = -\frac{(1/2 c_1 V_0 - c_0 V_0)}{(2(c_1^2 + 1/2 c_1))} \pm \sqrt{\left(\frac{(1/2 c_1 V_0 - c_0 V_0)}{(2(c_1^2 + 1/2 c_1))}\right)^2 + \frac{c_0 V_0^2}{(c_1^2 + 1/2 c_1)}} \end{aligned}$$

2) Bestimmung des Normalpotenzials von $S_4O_6^{2-} / 2 S_2O_3^{2-}$ (U_{0B})

U_{0B} ist dann gleich U_2 , wenn Zähler und Nenner in dem logarithmischen Ausdruck in der Gleichung B (s.o.) gleich sind:

$$\frac{c(S_4O_6^{2-})}{c^2(S_2O_3^{2-})} = 1$$

Dabei ist die Stoffmenge an Tetrathionationen im Äquivalenzpunkt (Beginn dieser Betrachtung) genau gleich der Stoffmenge an Iod zu Beginn der Titration. Da keine Reaktion mehr abläuft, braucht man nur noch so viel Thiosulfat zutropfen zu lassen, bis die obige Bedingung erfüllt ist.

In der Gleichung oben stehen zwar Konzentrationen. Da aber das Volumen dasselbe ist, sind die Stoffmengen und Konzentrationsquotienten identisch.

$$\begin{aligned} \frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_W + V_2} &= \left(\frac{c_1 \cdot V_2}{V_0 + V_W + V_1}\right)^2 \\ (c_0 \cdot V_0) \cdot (V_0 + V_W + V_2) &= c_1^2 \cdot V_2^2 \\ c_1^2 \cdot V_2^2 - c_0 V_0 V_2 - c_0 V_0 V_W - c_0 V_0^2 &= 0 \\ V_2^2 - \frac{c_0 V_0}{c_1^2} V_2 - \frac{c_0 V_0 V_W - c_0 V_0^2}{c_1^2} &= 0 \\ V_{1,2} = -\frac{-c_0 V_0}{2c_1^2} \pm \sqrt{\left(\frac{c_0 V_0}{2c_1^2}\right)^2 + \frac{c_0 V_0 V_W - c_0 V_0^2}{c_1^2}} \end{aligned}$$

Wenn man nur die Differenzen der Potentiale haben möchte braucht man nicht zu berücksichtigen, dass nicht mit einer Wasserstoffelektrode als Bezugsэлеment gemessen wurde, sondern mit einer Silberelektrode. Will man auch die Normalpotentiale bestimmen, muss das Potenzial der Vergleichselektrode von den abgelesenen Werten abgezogen werden.



Die Auswertung scheint sehr kompliziert zu sein, doch ein kleines Programm (geschrieben in GW-Basic und daher geeignet für Q-Basic bzw. Quick-Basic) hilft, schnell die Lösung zu finden

```

100 REM Programm zur Ermittlung der Normalpotentiale
110 REM bei der Titration von Iod mit Thiosulfat

120 INPUT " Volumen der Iod-Lösung           mL:"; V0
130 INPUT " Konzentration der Thiosulfat- Lsg. mol/L:"; C1
140 INPUT " Verbrauch an Thiosulfat- Lsg.   mL:"; VW
150 C0 = C1 * VW / (2 * V0)
160 PRINT : PRINT "Ergebnis:":
170 PRINT "Konzentration der Iod- Lösung mol/L:"; C0
180 p = (C1 * V0 / 2 - C0 * V0) / (2 * C1 * C1 + C1)
190 q = -C0 * V0 * V0 / (C1 * C1 + C1 / 2)
200 V1 = -p / 2 + SQR((p * p / 4) - q)
210 PRINT "V1 ="; V1; " mL"
220 p = -(C0 * V0) / (C1 * C1)
230 q = -(C0 * V0 * V0 + C0 * V0 * VW) / (C1 * C1)
240 V2 = -p / 2 + SQR((p * p / 4) - q)
250 PRINT "V2 ="; VW + V2; " mL"
    
```

Beachten:



Entsorgung

Schwermetallbehälter

Literatur

Institut Dr. Flad, Praktikumsunterlagen