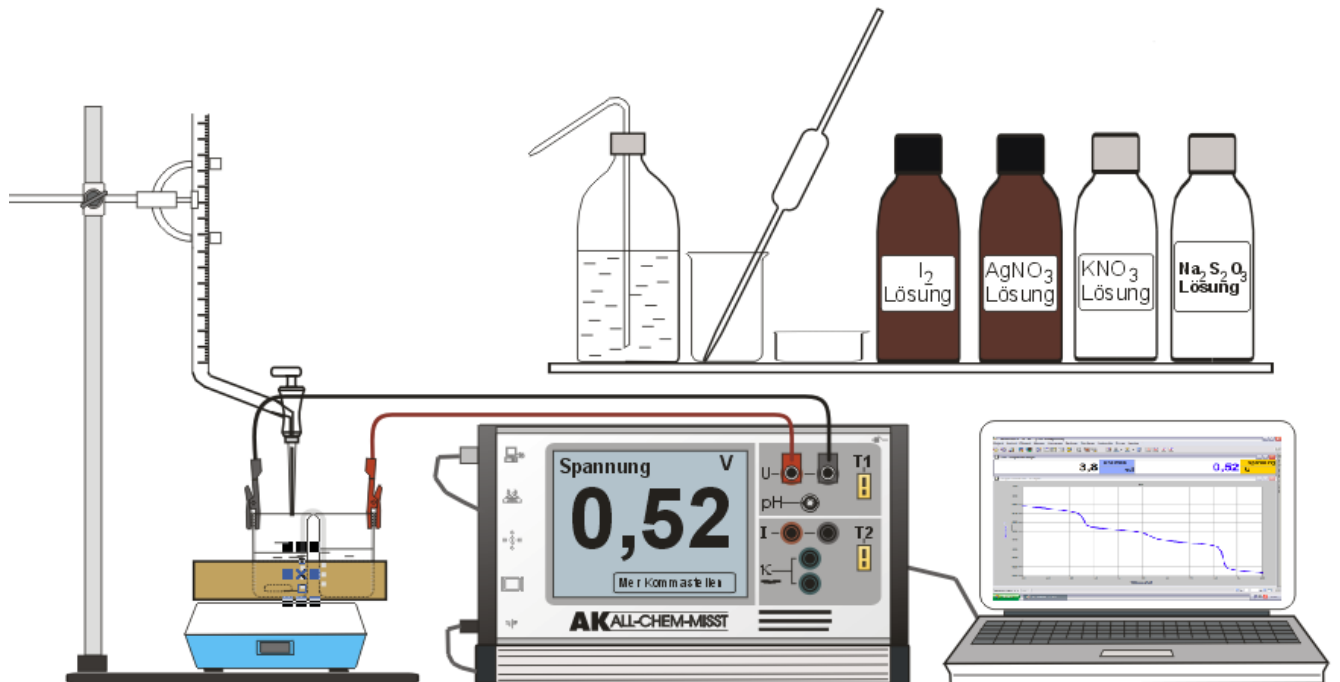


Prinzip: Die Probe der Iodlösung wird mit Natriumthiosulfatlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) titriert und potenziometrisch verfolgt. Es kommt zu einem Reaktionsgleichgewicht dessen Gleichgewichtskonstante es zu berechnen gilt.

Versuchsaufbau:



Materialliste:

Geräte:

- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| 1 ALL-CHEM-MISST II | 1 Experimentierkabel, rot |
| 1 Computer | 1 Experimentierkabel, sw. |
| 1 USB-/ serielles Kabel | 1 AK Experimentierklotz |
| 1 Pipette, 10 mL | Filterpapier |
| 1 Pipettierhilfe | 2 Silberblechstreifen |
| 1 Messkolben, 100 mL | Kristallisierschale |
| 2 Bechergläser, 50 mL | 1 Magnetrührer |
| 2 Krokodilklemmen | 1 Rührmagnet |

Chemikalien:

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

Vorbereitung des Versuches:

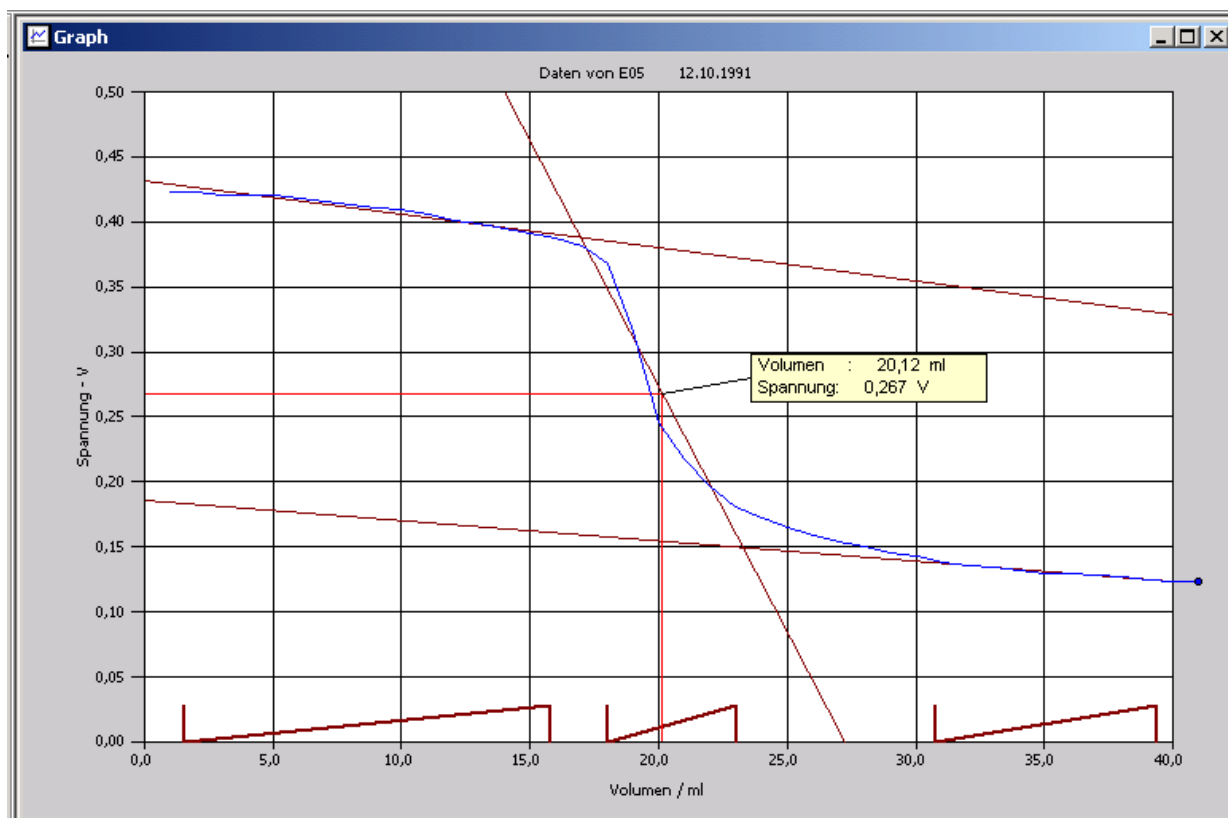
- Experiment nach der Abbildung aufbauen
- Rührfisch und 10 mL der Iodlösung in das Becherglas geben und dies auf den Magnetrührer stellen.
- Das „Bezugsbecherglas“ mit etwa 20 mL Silbernitratlösung ($c = 0.1 \text{ mol/L}$) füllen und mit einem in Kaliumnitratlösung (in kleiner Kristallisierschale)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

Computerprogramm: AK Analytik 32. NET (→ Schnellstarter → ALL-CHEM-MISST_II 1-Kanal)

Angezeigte Messgröße: Spannung	Kanal	U	
Für Grafik 0 - 1 V	Volumenintervall:	0,5 mL	Gesamtvol.:(für Grafik) 40 mL
Titration über Volumen auf Tastendruck		Direkt zu Messung	

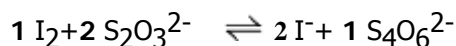
Durchführung des Versuches:

- Zur Messwertaufnahme bei 0,0 mL mit der Maus auf den Button klicken, oder besser auf die drücken.
- Die Titratorflüssigkeit kontinuierlich (mit recht kleiner Geschwindigkeit!) aus der Bürette auslaufen lassen und nach jeweils 0,5 mL einen Messwert mit Leertaste oder Maus speichern.
- Beenden mit Klick auf oder mit der Taste **Esc**.



Auswertung des Versuches:

Prinzip: Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



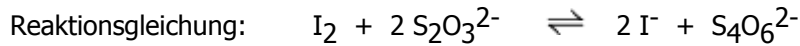
Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes erfolgt nach der Drei-Geraden-Methode oder mit Hilfe der im Programm vorgesehenen automatischen Wendepunktsbestimmung.

Auswerten aufrufen mit:	oder im Hauptmenü: ⇒Auswerten ⇒ „Drei-Geraden-Methode“
Folgen Sie den Anweisungen für die: 1. Vorperiode , 2. Hauptperiode und 3. Nachperiode dann:	
Weiter	
Ergebnis des Rechners: Volumen im Äquivalenzpunkt: 20,12 mL / zugehörige Spannung: 0,267 V	
Einzeichnen des Äquivalenzpunktes	Zeichnen
Eintragen der Werte:	Beschriften
Ende:	Fertig

Berechnung der Iodkonzentration

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

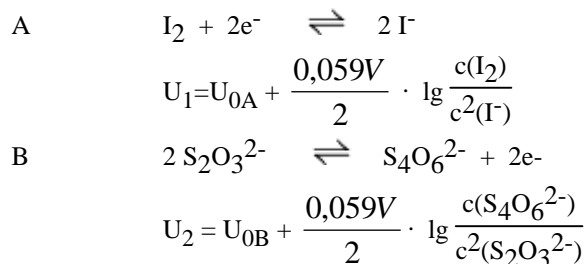
Auswerten aufrufen im Hauptmenü: ⇒Extras ⇒ „Konzentrationsberechnung“	
Alle wichtigen Daten (z.B.: Volumen: 20,12 mL) sind schon eingetragen	
Aber: Stöch. Faktor: ⇒ 2 (laut Reaktionsgleichung)	Ergebnis: 0,1006 mol/L OK

Mögliche weitere Auswertung des Versuches:**Berechnung der Gleichgewichtskonstanten:**

Auf diese Gleichung wird das Massenwirkungsgesetz angewendet:

$$K = \frac{c^2(\text{I}^-) \cdot c(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})}{c(\text{I}_2) \cdot c^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}$$

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



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

$$\begin{aligned} 0 &= U_1 - U_2 \\ 0 &= U_{0A} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{I}_2)}{c^2(\text{I}^-)} - \left[U_{0B} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})}{c^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} \right] \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{(U_{0A} - U_{0B}) \cdot 2}{0,059} = \lg \frac{c(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})}{c^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} + \lg \frac{c^2(\text{I}^-)}{c(\text{I}_2)} = \lg K}$$

Man erhält einen Zusammenhang zwischen den Normalpotentialen 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 $\text{I}_2 / 2 \text{I}^-$ (U_{0A})

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

$$c(\text{I}_2) = c^2(\text{I}^-)$$

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

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

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:

$$(c_0 \cdot V_0 - 1/2(c_1 \cdot V_1)) \cdot (V_0 + V_1) = c_1^2 \cdot V_1^2$$

$$c_0V_0^2 - 1/2c_1V_0V_1 + c_0V_0V_1 - 1/2c_1V_1^2 = c_1^2V_1^2$$

$$c_1^2V_1^2 + 1/2c_1V_1^2 + 1/2c_1V_0V_1 - c_0V_0V_1 - c_0V_0^2 = 0$$

$$(c_1^2 + 1/2c_1)V_1^2 + (1/2c_1V_0 - c_0V_0)V_1 - c_0V_0^2 = 0$$

$$V_1^2 + \frac{(1/2c_1V_0 - c_0V_0)}{(c_1^2 + 1/2c_1)}V_1 + \frac{-c_0V_0^2}{(c_1^2 + 1/2c_1)} = 0$$

$$V_{1,2} = - \frac{(1/2c_1V_0 - c_0V_0)}{(2(c_1^2 + 1/2c_1))} \pm \sqrt{\left(\frac{(1/2c_1V_0 - c_0V_0)}{(2(c_1^2 + 1/2c_1))}\right)^2 + \frac{c_0V_0^2}{(c_1^2 + 1/2c_1)}}$$

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 soviel 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 Konzentationsquotienten identisch.

$$\frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_W + V_2} = \left(\frac{c_1 \cdot V_2}{V_0 + V_W + V_1}\right)^2$$

$$(c_0 \cdot V_0) \cdot (V_0 + V_W + V_2) = c_1^2 \cdot V_2^2$$

$$c_1^2 \cdot V_2^2 - c_0V_0V_2 - c_0V_0V_W - c_0V_0^2 = 0$$

$$V_2^2 - \frac{c_0V_0}{c_1^2}V_2 - \frac{c_0V_0V_W - c_0V_0^2}{c_1^2} = 0$$

$$V_{1,2} = - \frac{-c_0V_0}{2c_1^2} \pm \sqrt{\left(\frac{c_0V_0}{2c_1^2}\right)^2 + \frac{c_0V_0V_W - c_0V_0^2}{c_1^2}}$$

Wenn man nur die Differenzen der Potentiale haben möchte braucht man nicht zu berücksichtigen, dass nicht mit einer Wasserstoffelektrode als Bezugselement 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"
```

Literatur: Institut Dr. Flad