

Grundlage des Verfahrens

Wir betrachten zwei gleiche Silberhalbketten; jede besteht aus einem Silberblech, das sich in einem Becherglas mit 100 mL einer 0,01 M AgNO_3 -Lösung befindetet. Verbindet man die Lösungen mit einer Salzbrücke und die beiden Silberbleche mit den Klemmen eines Spannungsmessgerätes, so zeigt dieser die Spannung 0 V zwischen den beiden Elektroden an.

100 mL 0,01 M AgNO_3 -Lösung verbrauchen zur Ausfällung der Ag^+ -Ionen durch Cl^- -Ionen 1 mL 1 M NaCl-Lösung. Gibt man 0,9 mL 1 M NaCl-Lösung in das eine Becherglas, so werden 90% der Ag^+ -Ionen als Silberchlorid ausgefällt. Die Ag^+ -Konzentration ist dadurch praktisch von 10^{-2} auf 10^{-3} mol/L gesunken. Es ist eine Konzentrationskette entstanden, deren Spannung¹ 0,058 V beträgt. Durch einen weiteren Zusatz von 0,09 mL der NaCl-Lösung sinkt die $[\text{Ag}^+]$ abermals um eine Zehnerpotenz; die EMK der neuen Konzentrationskette steigt dadurch auf $2 \cdot 0,058$ V.

Im Äquivalenzpunkt, der nach Zugabe von weiteren 0,01 mL der NaCl-Lösung erreicht wird, ist die $[\text{Ag}^+] = 10^{-5}$ mol/L; die Spannung wird um weitere 0,058 V erhöht.

Die gleiche Steigerung bewirkt eine erneute Zugabe von 0,01 mL NaCl-Lösung.

In der Umgebung des Äquivalenzpunktes rufen also sehr geringfügige Mengen des Fällungsmittels ein starkes Anwachsen der EMK der Konzentrationskette hervor. Durch weiteren Zusatz von Cl^- -Ionen wird die Spannung laufend erhöht; die Steilheit des Anstiegs wird jedoch mit zunehmendem Abstand vom Äquivalenzpunkt geringer.

Trägt man die Spannungen der Folge von Konzentrationsketten in Abhängigkeit von dem Volumen der Fällungslösung auf, so ergibt sich die in Abb. 1 dargestellte Kurve (Potentialkurve).

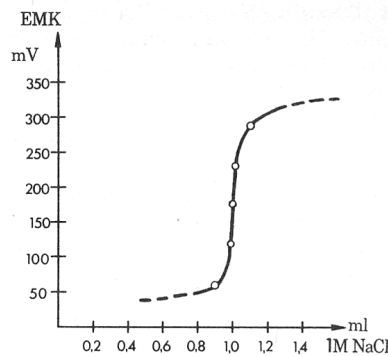


Abb. 1

In dem betrachteten Beispiel wurde eine AgNO_3 -Lösung, in der sich ein Silberblech befand, mit einer NaCl-Lösung bekannten Gehalts (Maßlösung) titriert, wobei gleichzeitig die Potentialdifferenz dieser Halbkette gegen eine andere „Bezugshalbkette“ verfolgt wurde. Bei dieser „potentiometrischen Titration“ übernimmt die Spannung die Rolle des Indikators. Während jedoch in der Maßanalyse der Indikator i. a. sich nur in seinem Umschlagpunkt verändert, zeigt die sich ständig mehr oder weniger ändernde Spannung der Kette den gesamten Ablauf der Reaktion an.

In der folgenden Versuchsreihe wird zunächst das Prinzip der potentiometrischen Titration an dem soeben besprochenen und leicht durchschaubaren Beispiel gezeigt, indem die AgNO_3 -Lösung einer Halbkette mit NaCl-Lösung titriert und die Potentialänderung gegenüber einer gleichen unverändert gelassenen Halbkette messend verfolgt wird (Versuch a). Dabei werden Lösungen bekannter Konzentration verwendet, bei denen die Lage des Äquivalenzpunktes voraussehbar ist. In Versuch b wird umgekehrt eine NaCl-Lösung in der gleichen Versuchsanordnung mit AgNO_3 -Lösung titriert.

In Versuch c wird ein Lösungsgemisch von Chlorid, Bromid und Iodid mit AgNO_3 -Lösung titriert. Die Spannungsmessung bei potentiometrischen Titrationen erfordert ein gutes Digitalvoltmeter mit hohem Eingangswiderstand.

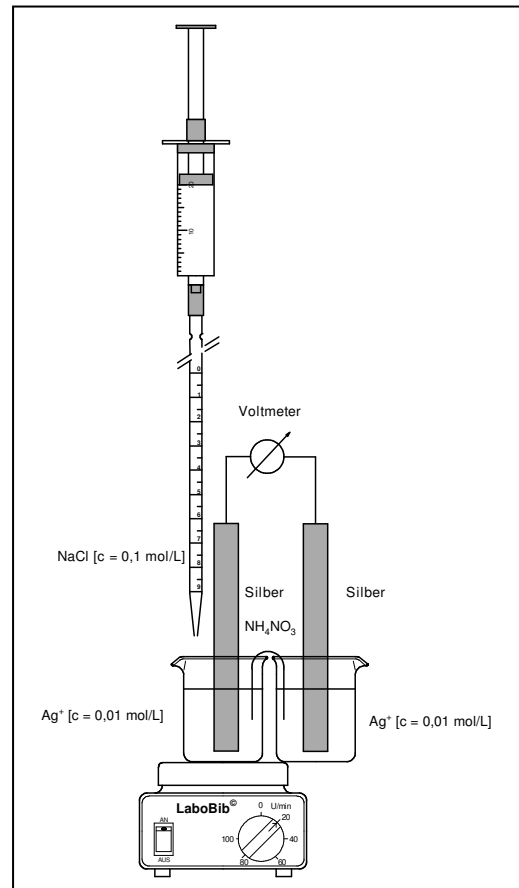
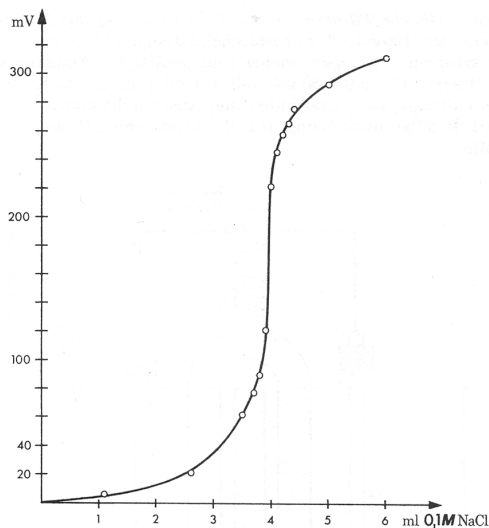
¹ Die Spannung wird häufig in älterer Literatur auch als EMK (Elektromotorische Kraft) bezeichnet

Potentiometrische Titration ($\text{AgNO}_3 - \text{NaCl}$)**171**

Geräte: 2 Bechergläser , weit, 100 mL 2 Silberelektroden Salzbrücke mit ges. NH_4Cl Bürette mit 0,1 mL-Teilung (25 mL) oder Pipette mit Pipettierhilfe Digitalmultimeter Messschnüre	Chemikalien: Silbernitratlösung (0,01 mol/L) Natriumchloridlösung (0,1 mol/L)	Sicherheit:
--	--	--------------------

Durchführung:

- Die Apparatur wird gemäß der Abbildung aufgebaut.
- In beiden Bechergläsern werden je 40 mL der Silbernitratlösung (0,01 mol/L) vorgelegt.
- Man lässt aus der Pipette die NaCl-Lösung (0,1 mol/L) zufließen und bestimmt die resultierende Spannung.

Beobachtung:**Messwerte:**

V(NaCl) in mL	1,0	2,0	3,0	3,5	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3	4,5	5,0	6,0	7,0
U/mV															

Ergebnis:

Die Potentialkurve, die man bei Titration einer Silbersalzlösung mit einer Natriumchloridlösung (Maßlösung) erhält, steigt bei Annäherung an den Äquivalenzpunkt steil an und wechselt dabei ihre Richtung. Der Äquivalenzpunkt liegt im Wendepunkt der Kurve. Die Abszisse des Wendepunktes gibt die der Silbersalzlösung äquivalente Menge der Maßlösung an.