

# BESTIMMUNG DER SILBERHALOGENIDLÖSLICHKEIT IV.\*

## LÖSLICHKEITSPRODUKTE DER SILBERHALOGENIDE IN GEMISCHEN VON DIOXAN MIT WASSER

J. NEDOMA

*Chemisches Institut, Landwirtschaftliche Hochschule Brno, 586 00 Jihlava*

Eingegangen am 6. Juni 1972

Aus dem Unterschied der elektromotorischen Spannungen zwischen zwei Punkten der Titrationskurve wurden die Löslichkeitsprodukte der Silberhalogenide im Mischlösungsmittel Dioxan-Wasser bestimmt.

Gegenstand der vorangegangenen Untersuchung war die Bestimmung von Lösungsmittelprodukten der Silberhalogenide in Methanol, 1-Propanol, und 2-Propanol in ihren Gemischen mit Wasser<sup>1,2</sup>, sowie in Essigsäure und ihrem Anhydrid<sup>3</sup>. Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der Löslichkeitsprodukte der Silberhalogenide in Dioxan-Wassergemischen und deren Berechnung aus dem Unterschied der elektromotorischen Spannung ( $\Delta E$ ) zwischen zwei Punkten der Titrationskurve mit Hilfe der früher abgeleiteten Beziehung

$$K_s = c^2 \cdot f(\Delta E) / [f(\Delta E) - 1]^2 \approx c^2 / f(\Delta E), \quad (1)$$

wo  $f(\Delta E) = 10^{\Delta E n F / 2,3 RT}$  und  $c$  die analytische Konzentration des elektrodenaktiven Ions bedeuten. Die übrigen verwendeten Symbole haben die herkömmliche Bedeutung.

### EXPERIMENTELLER TEIL

*Chemikalien und Apparate.* Zur Herstellung der Halogenidlösungen gelangten die Kaliumsalze zur Anwendung. Kaliumchlorid- und -bromid (Bezeichnung TK, Crytur, Turnov) wurden ohne weitere Präparierung verwendet. Kaliumjodid und Silbernitrat p.a. (Lachema, Brno) wurden gereinigt<sup>1</sup>.

Das analysenreine Dioxan (Lachema, Brno) wurde durch Schütteln mit festem Kaliumhydroxid und durch Destillation gleichfalls unter Zugabe festen Kaliumhydroxids von Peroxiden befreit. Um Oxydation der Halogenide, besonders der Jodide, durch Einwirkung von Peroxiden zu verhindern, wurde stets frisch destilliertes Dioxan verwendet. Das benutzte Wasser wurde destilliert

\* III. Mitteilung: Chem. listy 66, 772 (1972).

unter Zusatz von Silbernitrat. Der Apparat zur Spannungsmessung und das verwendete Element waren die gleichen wie früher<sup>2</sup>. Die Relativpermittivitäten wurden mit Hilfe des Apparats „DK Meter 60 GK“ (F. Küstner, Dresden) gemessen.

**Meßmethodik.** Die Differenz der elektromotorischen Spannungen, aus denen die Löslichkeitsprodukte berechnet wurden, wurde bei einem Paar von Lösungen bestimmt, die mit Silberhalogenid gesättigt waren und die gleiche analytische Silbernitratkonzentration auf der einen Seite und Halogenidionen auf der anderen Seite enthielten. Die Herstellung der Lösungen und die Meßart waren die gleichen wie in der vorhergehenden Mitteilung<sup>2</sup>.

Die ermittelten Unterschiede der elektromotorischen Spannungen ( $\Delta E$ ) für die einzelnen Lösungs-paare mit der Ionenstärke  $I = 1 \cdot 10^{-3}$ , der analytischen Konzentration  $c = 5 \cdot 10^{-4}$  und die auf deren Grundlage berechneten negativen Logarithmen ( $pK_s$ ) der Löslichkeitsprodukte in den Dioxan-Wassergemischen sind einschließlich der Vertrauensgrenze in Tabelle I angeführt.

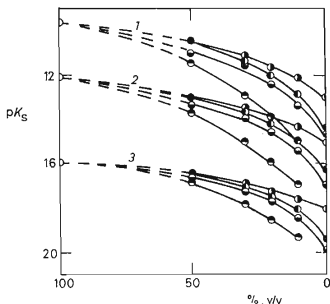
## DISKUSSION

Die Löslichkeitsprodukte der Silberhalogenide zeigen im Dioxan-Wassergemisch kleinere Werte als die Löslichkeitsprodukte in wasserfreien und Mischlösungsmitteln, die in der vorhergehenden Mitteilung angeführt sind (Abb. 1). Am meisten werden die Löslichkeitsprodukte des Silberchlorids beeinflusst.

ABB. 1

Abhängigkeit des  $pK_s$ -Wertes der Silberhalogenide vom Wassergehalt im organischen Lösungsmittel (Vol.%)

1 AgCl, 2 AgBr, 3 AgI; ○ Wasser, ● Methanol, ● 1-Propanol, ● 2-Propanol, ● Dioxan.



Diese Tatsachen können einerseits dem Einfluß der Relativpermittivitäten des Lösungsmittels, andererseits dem Einfluß des Halogenidionenhalbmessers zugeschrieben werden. Mit Verringerung der Relativpermittivität des Lösungsmittels vermindert sich in der Regel die Löslichkeit des weniglöslichen Elektrolyten und somit auch der Wert des Löslichkeitsproduktes; dabei wird die Löslichkeit der Elektrolyten mit Ionen von geringerem kristallographischen Halbmesser mehr beeinflusst. Diese Schlußfolgerung ergibt sich aus der durchgeführten<sup>7</sup> mathemati-

schen Analyse der Beziehungen, die den Einfluß des durch die Relativpermittivität charakterisierten Lösungsmittels auf die Löslichkeit der Elektrolyten beschreiben<sup>4-6</sup>.

Durch die in Tabelle I angeführten Werte der Relativpermittivitäten und die ermittelten Werte der Löslichkeitsprodukte (Abb. 1) werden die oben angeführten Schlußfolgerungen bestätigt.

TABELLE I

$pK_s$ -Werte der Silberhalogenide im Dioxan-Wassergemisch  $\Delta E$  für Lösungen mit der Ionenstärke  $I = 1 \cdot 10^{-3}$  der analytischen Konzentration des elektrodenaktiven Ions  $c = 5 \cdot 10^{-4}$  bei 20°C, Ag/GKE

Ion	$\Delta E$ , mV	$pK_s$ (AgX)	Ion	$\Delta E$ , mV	$pK_s$ (AgX)
90 Vol.% Dioxan			70 Vol.% Dioxan		
Cl <sup>-</sup>	486,1 ± 3,2	14,98 ± 0,05	Cl <sup>-</sup>	367,0 ± 1,8	12,92 ± 0,03
Br <sup>-</sup>	598,6 ± 3,6	16,92 ± 0,06	Br <sup>-</sup>	488,7 ± 2,0	15,02 ± 0,03
J <sup>-</sup>	736,2 ± 4,8	19,32 ± 0,08	J <sup>-</sup>	649,6 ± 2,8	17,80 ± 0,04
80 Vol.% Dioxan			50 Vol.% Dioxan		
Cl <sup>-</sup>	425,8 ± 2,0	13,94 ± 0,03	Cl <sup>-</sup>	283,1 ± 2,4	11,48 ± 0,04
Br <sup>-</sup>	539,3 ± 3,6	15,89 ± 0,06	Br <sup>-</sup>	416,4 ± 2,8	13,77 ± 0,04
J <sup>-</sup>	695,6 ± 2,4	18,59 ± 0,03	J <sup>-</sup>	593,8 ± 2,0	16,83 ± 0,03

TABELLE II

Werte der Relativpermittivitäten ( $\epsilon$ ) von wasserfreien Lösungsmitteln und ihren Gemische mit Wasser bei 20°C

Lösungsmittel	$\epsilon$ für das Gemisch mit dem Gehalt an Lösungsmittel				
	100%	90%	80%	70%	50% <sup>a</sup>
Methanol	33,6	39,5	44,7	49,5	58,7
1-Propanol	21,2	24,2	28,6	33,7	46,5
2-Propanol	20,2	21,6	27,3	33,7	47,7
Dioxan	2,2	6,1	11,8	19,1	36,0

<sup>a</sup>Angeführt in Vol. %.

## LITERATUR

1. Nedoma J.: Chem. listy 65, 71 (1971).
2. Nedoma J.: Chem. listy 66, 772 (1972).
3. Nedoma J.: Chem. listy 66, 642 (1972).
4. Born N.: Z. Physik 1, 45 (1920).
5. Ricci J. E., Leo A. R.: J. Phys. Chem. 45, 1096 (1941).
6. Izmajlov N. A.: *Elektrochimija Rastvorov*, S. 216, 360. Izd. Charkovskogo Gos. Univ., Charkov 1959.
7. Nedoma J.: *Dissertation*. Technische Hochschule für Chemie, Prag 1969.

Übersetzt von K. Grundfest.