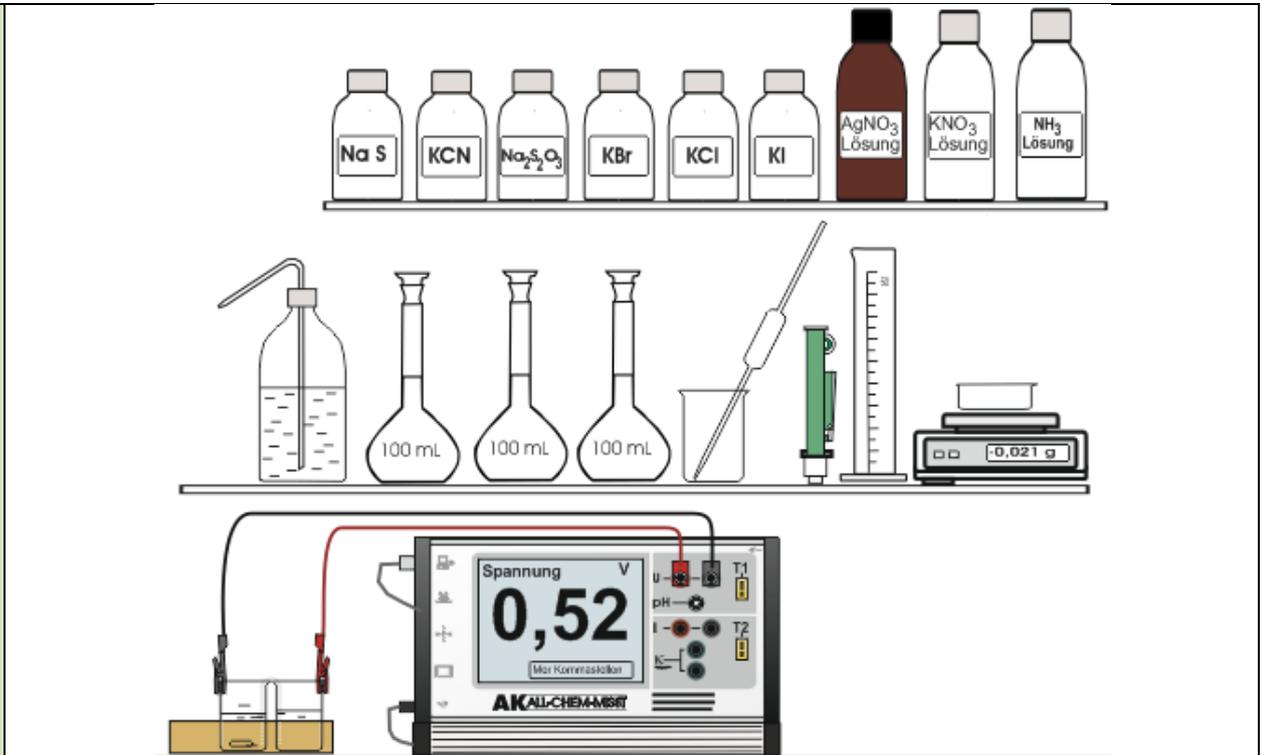


**Prinzip**

Aus der Tatsache, dass die Silberionenkonzentrationen durch unterschiedliche Löslichkeitsprodukte und Komplexdissoziationskonstanten kontrolliert werden, lässt sich eine sehr schöne Versuchsreihe konzipieren.



**Aufbau  
und  
Vorbe-  
reitung**

**Benötigte Geräte**

- ALL-CHEM-MISST II
- Netzteil / evtl. Beamer
- Computer / Taschenrechner
- Becherglas, 250 mL
- Messzylinder, 100mL
- Experimentierkabel, rot
- Pipette 10mL u. Pipettierhilfe
- Waage
- Experimentierkabel, schwarz
- Ag-Elektrode (Blech)
- Ag-Vergleichszelle
- AK-SÜS Elektrodenklotz
- Filtrierpapier
- 7 Messkolben, 100mL

**Verwendete Chemikalien**

- Silbernitrat-Lsg.  $c = 0,01 \text{ mol/L}$
- Kaliumnitrat-Lsg.  $c = 1 \text{ mol/L}$
- Stoffe nach unten stehender Tabelle
- destilliertes Wasser

**Vorbereitung des Versuchs**

- ▶ Jeweils 100 mL Lösung nach der Tabelle (Nr. 2 - 8 ) herstellen (pro Messreihe werden 10 mL benötigt!).
- ▶ Die Ammoniaklösung muss konzentrierter sein, damit das Silberchlorid sich vollständig umsetzt.

	Stoff	Masse für 100 mL Lsg.	reagierender Stoff	reagierende Stoffmenge in mol	Spannung V
1	direkt		(Ag <sup>+</sup> )	0.0008	
2	KCl	7.46 g	Cl <sup>-</sup>	0.01	
3	NH <sub>3</sub> -Lsg (25%)	75.6 mL	NH <sub>3</sub>	1.00*	
4	KBr	11.90 g	Br <sup>-</sup>	0.01	
5	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	24.82 g	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.01	
6	KI	16.60 g	I <sup>-</sup>	0.01	
7	KCN	6.51 g	CN <sup>-</sup>	0.01	
8	Na <sub>2</sub> S · 9 H <sub>2</sub> O	24.01 g	S <sup>2-</sup>	0.01	



- Die Geräte entsprechend der Zeichnung aufbauen.
- In das 250 mL Becherglas 80 mL Silbernitratlösung ( $c = 0.01 \text{ mol/L}$ ) geben. Das entspricht 0,0008 mol.
- Das Becherglas mit der Vergleichselektrode mit der gleichen Lösung füllen.
- Beide Bechergläser durch eine Salzbrücke aus Filterpapier, mit Kaliumnitratlösung getränkt, verbinden.
- (Das „Vergleichsbecherglas“ kann auch durch eine Kalomel- oder Silber-Argental-Elektrode ersetzt werden).
- Die Silberbleche mit Krokodilklemmen an die Kabel und diese an den Spannungseingang des "ALL-CHEM-MISST II" anschließen.

Durchführung

Entsprechend der Tabelle werden jeweils 10 mL der Lösung in das 250 mL Becherglas zugegeben und nach einer gewissen Wartezeit die Potentialdifferenz abgelesen und notiert.

Auswertung

Gemessen wurde gegen eine Kalomelektrode (+ 0.28 V).

**1. Berechnung des Potentials der Vergleichszelle** (falls man keine Kalomelektrode benutzt hat).

Hat man eine Vergleichshalbzelle  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $E_0 = 0.8 \text{ V}$ ;  $c = 0.01 \text{ mol/L}$ ) benutzt, erfolgt die Berechnung des Zellpotentials nach der Nernstschen Gleichung:

$$E_1 = E_0 + \frac{0.059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{Ag})}$$

$$E_1 = 0.8 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot \lg \frac{0.01}{1} = 0.682 \text{ V}$$

**2. Berechnung der Silberionenkonzentrationen**

Die Berechnung der Silberionenkonzentration erfolgt nach der Nernstschen Gleichung:

$$U = E_1 - E_2$$

$$U = E_1 - [E_{02} + 0.059 \text{ V} \cdot \lg c(\text{Ag}^+)]$$

$$\lg c(\text{Ag}^+) = - \frac{\Delta U + U_1 - 0.8 \text{ V}}{0.059 \text{ V}} \quad \text{bzw.}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 10^{\frac{-\Delta U + U_1 - 0.8 \text{ V}}{0.059 \text{ V}}} \text{ mol/L}$$

Der Auswertung liegen folgende Messwerte zu Grunde. (Tabelle 2)

	reagierender Stoff	Spannung	Beispiel Spannung	berechnete $\lg(c(\text{Ag}^+))$
		V	V	mol/L
1	--		0.41	-1.86
2	$\text{Cl}^-$		0.03	-8,31
3	$\text{NH}_3$		-0.04	-9.49
4	$\text{Br}^-$		-0.13	-11.02
5	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		-0.25	-13.05
6	$\text{I}^-$		-0.35	-14.75
7	$\text{CN}^-$		-0.72	-21.02
8	$\text{S}^{2-}$		-0.85	-23.22



Die Konzentration der Silbersalzlösung vor jeglicher Zugabe (Reihe 1) war eigentlich  $c = 0.01 \text{ mol/L}$ . Gemessen und daraus berechnet wurden aber  $c = 10^{-1.86} \text{ mol/L} = 0.0138 \text{ mol/L}$ .

### 3. Berechnung des Löslichkeitsproduktes von Silberchlorid



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

Die zugegebene Stoffmengen an  $\text{Cl}^-$ -Ionen beträgt  $0.01 \text{ mol}$  (siehe Tabelle 1) bzw. die der vorgelegten  $\text{Ag}^+$ -Ionen  $0.01 \text{ mol/L} \cdot 0.08 \text{ L} = 0.0008 \text{ mol}$  (siehe Tabelle 1). Die Reaktion soll für die Chloridionen in grober Näherung wegen des etwa 10 fachen Überschusses näherungsweise vollständig verlaufen.

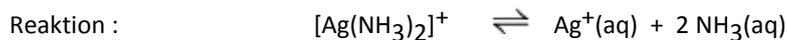
$$c(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{Cl}^-) - n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0.01 \text{ mol} - 0.0008 \text{ mol}}{0.08 \text{ L} + 0.01 \text{ L}} = 0.102 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-\frac{0.03\text{V} + 0.28\text{V} - 0.8\text{V}}{0.059\text{V}}} = 10^{-8.31} \text{ mol/L (Tabelle 2)}$$

$$K_L(\text{AgCl}) = 0.102 \text{ mol/L} \cdot 10^{-8.31} \text{ mol/L} = 4.996 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Literaturwert:  $1.56 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

### 4. Berechnung der Stabilitätskonstanten des Silberdiamminkomplexes



MWG:  $K = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3)}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}$

Die vorgelegte Stoffmenge an  $\text{Ag}^+$ -Ionen beträgt  $0.0008 \text{ mol}$ . So viel sollte auch etwa an Diamminsilber entstanden sein. Die Stoffmenge des zugegebenen Ammoniaks beträgt etwa  $1 \text{ mol}$  (siehe Tabelle 1):

$$c(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3) - 2 \cdot n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{1 \text{ mol} - 2 \cdot 0.0008 \text{ mol}}{0.09 \text{ L} + 0.01 \text{ L}} = 9.984 \text{ mol/L}$$

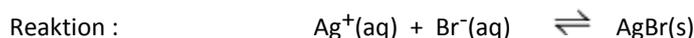
$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-9.49} \text{ mol/L (Tabelle 2)}$$

$$K = \frac{10^{-9.49} \text{ mol/L} \cdot 9.984^2 \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0.0008 \text{ mol/L}} = 4.03 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Literaturwert:  $1.26 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

Für die weiteren Reaktionen gelten die Überlegungen zu den Rechnungen entsprechend.

### 5. Berechnung des Löslichkeitsproduktes von Silberbromid



Löslichkeitsprodukt:  $K_L(\text{AgBr}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-)$

$$c(\text{Br}^-) = \frac{n(\text{Br}^-) - n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0.01 \text{ mol} - 0.0008 \text{ mol}}{0.10 \text{ L} + 0.01 \text{ L}} = 0.0836 \text{ mol/L}$$

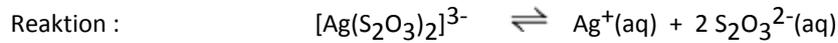
$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-11.02} \text{ mol/L (Tabelle 2)}$$

$$K_L(\text{AgBr}) = 0.0836 \text{ mol/L} \cdot 10^{-11.02} \text{ mol/L} = 7.98 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$



Literaturwert:  $2.51 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

### 6. Berechnung der Stabilitätskonstanten des Silberdithiosulfatkomplexes



MWG: 
$$K = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{c([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-})}$$

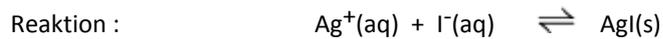
$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2 \cdot n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0.01 \text{ mol} - 2 \cdot 0.0008 \text{ mol}}{0.11 \text{ L} + 0.01 \text{ L}} = 0.082 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-13.05} \text{ mol/L (Tabelle 2)}$$

$$K = \frac{10^{-13.05} \text{ mol/L} \cdot 0.082^2 \text{ mol}^2 / \text{L}^2}{0.0008 \text{ mol/L}} = 7.50 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Literaturwert:  $3.98 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

### 7. Berechnung des Löslichkeitsproduktes von Silberiodid



Löslichkeitsprodukt:  $K_L(\text{AgI}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-)$

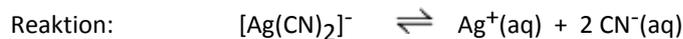
$$c(\text{I}^-) = \frac{n(\text{I}^-) - n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0.1 \text{ mol} - 0.0008 \text{ mol}}{0.12 \text{ L} + 0.01 \text{ L}} = 0.763 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-14.75} \text{ mol/L (Tabelle 2)}$$

$$K_L(\text{AgI}) = 0.763 \text{ mol/L} \cdot 10^{-14.75} \text{ mol/L} = 1.36 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Literaturwert:  $1.0 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

### 8. Berechnung der Stabilitätskonstanten des Silberdicyanokomplexes



MWG: 
$$K = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{CN}^-)}{c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)}$$

- $$c(\text{CN}^-) = \frac{n(\text{CN}^-) - 2 \cdot n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0.1 \text{ mol} - 2 \cdot 0.0008 \text{ mol}}{0.13 \text{ L} + 0.01 \text{ L}} = 0.703 \text{ mol/L}$$

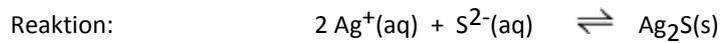
$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-21.02} \text{ mol/L (Tabelle 2)}$$

$$K = \frac{10^{-21.02} \text{ mol/L} \cdot 0.703^2 \text{ mol}^2 / \text{L}^2}{0.0008 \text{ mol/L}} = 5.9 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Literaturwert:  $1.0 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^2/\text{L}^2$



### 9. Berechnung des Löslichkeitsproduktes von Silbersulfid



Löslichkeitsprodukt:  $K_L(\text{Ag}_2\text{S}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})$

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{n(\text{S}^{2-}) - 0,5 \cdot n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0,01 \text{ mol} - 0,5 \cdot 0,0008 \text{ mol}}{0,14 \text{ L} + 0,01 \text{ L}} = 0,064 \text{ mol/L}$$

$c(\text{Ag}^+) = 10^{-23,22} \text{ mol/L}$  (Tabelle 2)

$K_L(\text{Ag}_2\text{S}) = 0,064 \cdot 10^{-23,22} \cdot 10^{-23,22} = 2,32 \cdot 10^{-48} \text{ mol}^3/\text{L}^3$

Literaturwert:  $1,0 \cdot 10^{-49} \text{ mol}^3/\text{L}^3$

Beachten:



Entsorgung

Behälter für Schwermetalle

Literatur

1. A. Voss, persönliche Mitteilungen
2. M. Braun, Die Nernstsche Gleichung, PdN Chemie, 20 S. 41ff, 1971
3. F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 196