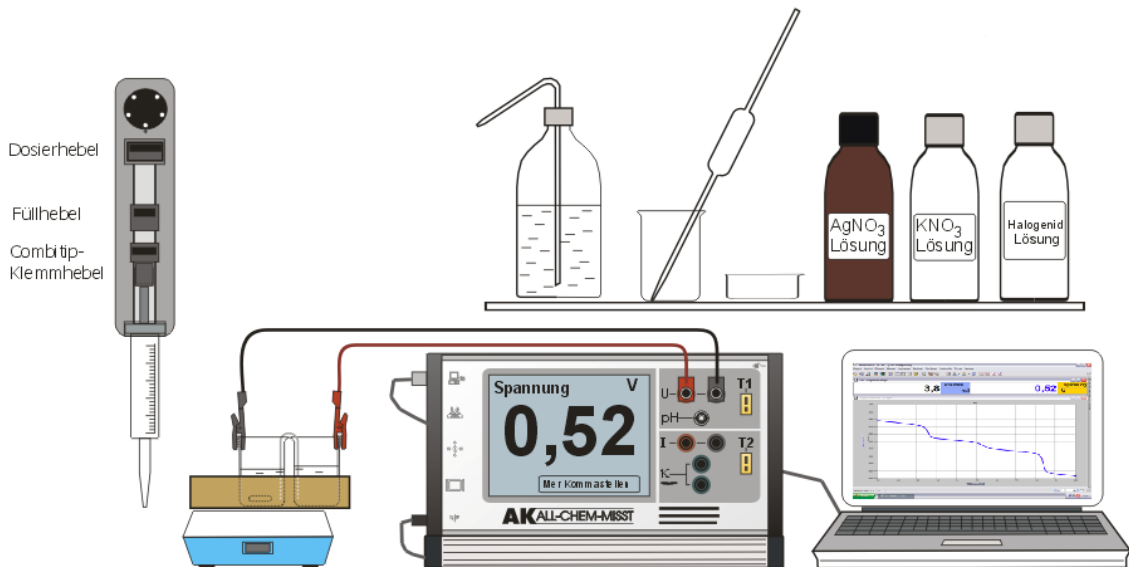




**Prinzip**

Eine Lösung, die verschiedene Halogenidionen enthält, wird mit Silbernitratlösung titriert. Die Titration wird dabei potenziometrisch verfolgt. Es kommt zur Bildung schwerlöslicher Silberhalogenide, die mit ihrem Löslichkeitsprodukt die Silberionenkonzentration der Lösung kontrollieren.



**Aufbau  
und  
Vorbe-  
reitung**

**Benötigte Geräte**

- |   |  |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> ALL-CHEM-MISSTII/Netzteil  | <input type="checkbox"/> AK-SÜS-Experimentierklotz |
| <input type="checkbox"/> Computer mit Kabel         | <input type="checkbox"/> 2 Experimentierkabel      |
| <input type="checkbox"/> Multipipette               | <input type="checkbox"/> 2 Silberblechstreifen     |
| <input type="checkbox"/> Combitips, 12,5 mL         | <input type="checkbox"/> 2 Krokodilklemmen         |
| <input type="checkbox"/> 2 Bechergläser, 50 mL, HF  | <input type="checkbox"/> Filterpapier              |
| <input type="checkbox"/> 2 Bechergläser, 50 mL, NF  | <input type="checkbox"/> Magnetrührer              |
| <input type="checkbox"/> kleine Kristallisierschale | <input type="checkbox"/> Rührfisch                 |
| <input type="checkbox"/> Bürettenklemme             |  |

**Verwendete Chemikalien**

- |  |  |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> Silbernitratlösung, $c = 0,1 \text{ mol/L}$ |  |
| <input type="checkbox"/> Kaliumnitratlösung, $c = 1 \text{ mol/L}$   |  |
| <input type="checkbox"/> Halogenid-Analyselösung                     |  |
| <b>oder:</b>   |  |
| <input type="checkbox"/> eine Iodidlösung, $c = 0,1 \text{ mol/L}$   |  |
| <input type="checkbox"/> eine Bromidlösung, $c = 0,1 \text{ mol/L}$  |  |
| <input type="checkbox"/> eine Chloridlösung, $c = 0,1 \text{ mol/L}$ |  |

**Vorbereitung des Versuchs**

- ▶ Experiment nach der Abbildung aufbauen.
- ▶ Den Combitip "Halogenidlösung" mit dem Klemmhebel in die Multipipette spannen.
- ▶ Die Halogenidlösung (oder ein Gemisch der einzelnen Halogenidlösungen) durch Hochziehen des Füllhebels der Multipipette in den Combitip füllen und davon 20 Dosierhübe mit der Multipipette (Drehrad: Stellung 2 - Ein Hub entspricht 0,5 ml) in das Becherglas geben.
- ▶ Den Rührfisch zugeben und das Glas 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) getränktem Filterpapier als Salzbrücke mit dem „Analysenbecherglas“ verbinden.
- ▶ Die Silberbleche mit Krokodilklemmen an den Becherglasrändern befestigen und mit dem ALL-CHEM-MISST II verbinden

**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:** **Taste/Tropfen** Steuerung mit: **Taste(r)**
- ▶ **Volumenintervall:** **0,5** mL, **Gesamtvolumen:** **20,0** mL,
- ▶ **Darstellung im Graphen: Spannung** **0,0 – 1,0** V **Weiter**



Durchführung

- ▶ \_Combitip wechseln, Silbernitratlösung in ein Becherglas geben und den Combitip durch Hochziehen des Hebels füllen.
- ▶ Zur **Messwertaufnahme** bei **0,0 mL** **Einzelwert** oder besser die 'Leertaste' drücken.
- ▶ Den Dosierhebel einmal drücken (= 0,5 mL) und **jeweils den Messwert** mit 'Leer'-Taste oder **Maus speichern**.
- ▶ Zum Beenden **Messung beenden** oder 'Esc'-Taste drücken.
- ▶ Projektname eingeben (hier: Beispiel) **Mein erstes Projekt** und **Akzeptieren**

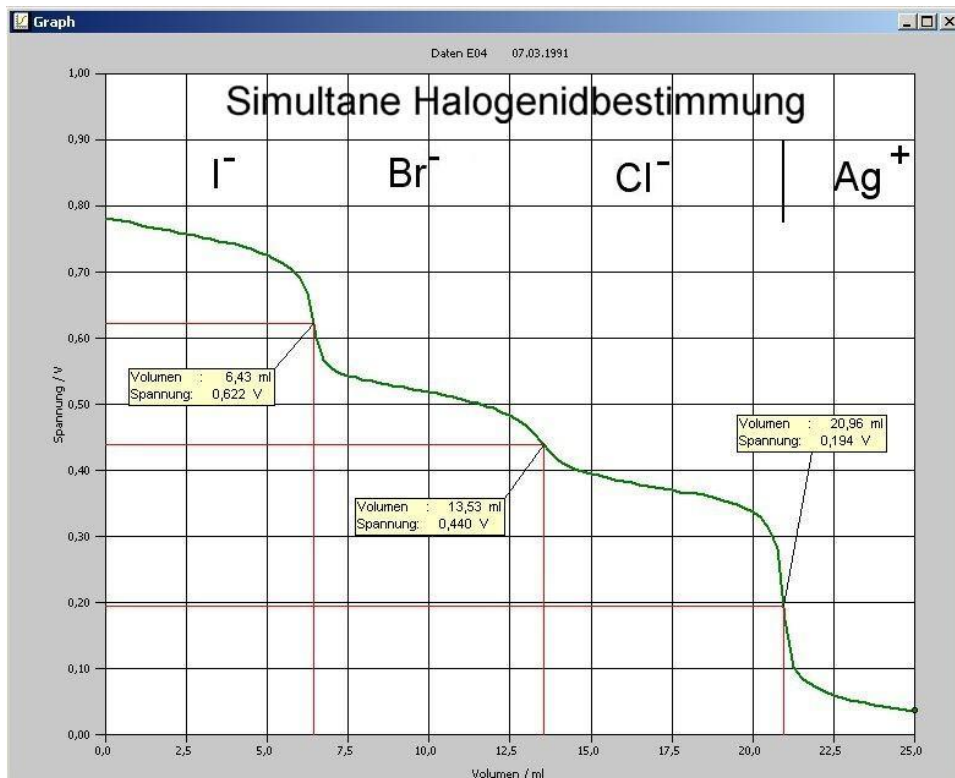
Die Natrium- und die Nitrationen reagieren nicht. Zu Beginn werden die der Lösung zugetropften Silberionen durch die Bildung von Silberiodid sofort ausgefällt und nur der Teil, der nach dem Löslichkeitsprodukt an Silberionen in Lösung bleibt, bestimmt mit seiner Konzentration das Potenzial dieser Halbzelle. Erst wenn die Iodidionen ausgefällt sind, sinkt die Spannung, da das folgende Halogenidion (Br<sup>-</sup>) mit einem Silberion einen Niederschlag mit einem größeren Löslichkeitsprodukt bildet usw.

Die Bestimmung der drei Äquivalenzpunkte erfolgt jeweils mit der Drei-Geraden-Methode (Tangentenmethode) oder mit Hilfe der im Programm vorgesehenen automatischen Wendepunktsbestimmung.

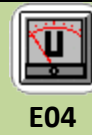
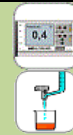
Am Computer:

Auswertung

- ▶ 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**



Die Äquivalenzpunktbestimmung muss dreimal durchgeführt werden. (Die Hilfslinien müssen nicht eingezeichnet werden, können aber später auch einzeln gelöscht werden).



**Berechnung des Löslichkeitsprodukts eines Silberhalogenids**

Für die Löslichkeit von z.B. Silberiodid gilt:



Zur Berechnung der Löslichkeitsprodukte kann man im Prinzip fast jeden Kurvenpunkt heranziehen. Hier wird das Löslichkeitsprodukt aus den Daten des Halbäquivalenzpunktes bestimmt, weil an dieser Stelle die Steigung am geringsten ist, d.h. die Spannung besonders genau abgelesen werden kann. Außerdem ist im Halbäquivalenzpunkt die jeweilige Halogenidionenkonzentration genau auf die Hälfte gefallen;

Beispiel:  $c(\text{I}^-) = 0.0254 \text{ mol/L} : 2 = 0.0127 \text{ mol/L}$

Die Berechnung der Silberionenkonzentration erfolgt nach der Nernst'schen Gleichung:  
(A = Analysenhalbzelle, B = Bezugshalbzelle)

$$U = U_B - U_A$$

$$U = U_{0B} + 0.059 \text{ V} \cdot \lg c_B(\text{Ag}^+) - [U_{0A} + 0.059 \text{ V} \cdot \lg c_A(\text{Ag}^+)]$$

In diesem Fall sind die Normalpotenziale gleich ( $U_{0A} = U_{0B} = 0.8 \text{ V}$ )

Die Silberionenkonzentration in der Bezugshalbzelle  $c_B(\text{Ag}^+)$  beträgt  $0.1 \text{ mol/L}$

$$U = 0.8 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot \lg (0.1) - [0.8 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot \lg c_A(\text{Ag}^+)]$$

$$U = 0.741 \text{ V} - 0.8 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \cdot \lg c_A(\text{Ag}^+)$$

$$\lg c_A(\text{Ag}^+) = - \frac{U - 0,741 \text{ V} + 0,8 \text{ V}}{0,059 \text{ V}}$$

$$c_A(\text{Ag}^+) = 10^{- \frac{U - 0,741 \text{ V} + 0,8 \text{ V}}{0,059 \text{ V}}} \text{ (mol/L)} \quad (1)$$

Falls Sie eine andere Bezugselektrode benutzt haben, müssen Sie deren Spannung anstelle der „0.741“ V eintragen.

**1) Bestimmung der Spannung im Halbäquivalenzpunkt**

Man kann den Menüunterpunkt „Halbäquivalenzpunkt“ benutzen, um die Spannung in dem Graphen an dieser Stelle zu bestimmen. Dazu lässt man den Rechner zu der Mitte des jeweiligen Volumenbereiches den y-Wert bestimmen.

- ▶ Auswerten im Hauptmenü **AK Analytik 11** Start Messung Favoriten **Auswerten** Hinzufügen
  - ▶ **Halbäquivalenzpunkt** (Achtung: es folgen Beispielwerte:!)
  - ▶ **Linker x-Wert:** **0,0** mL, **Rechter x-Wert:** **2,54** mL **Stützpunkte:** **20** und **Berechnen**
  - ▶ **Akzeptieren** **Koordinaten Zeichnen** und **Beschriften** (evtl. Position ändern) und **Fertig**
- Das Beispielergebnis wäre  $0,750 \text{ V}$

**2) Berechnung der Silberionenkonzentration**

Aus dieser Spannung wird nach Gleichung (1) die Silberionenkonzentration berechnet:

- ▶ Favoriten im Hauptmenü **AK Analytik 11** Start Messung **Favoriten** Auswerten Hinzufügen
- ▶ **Rechner** Termeingabe:  $10^{-( (0.750-0.741+0.8)/0.059 )}$

Der Rechner liefert als Ergebnis für die Konzentration  $c = 1.94 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$



### 3) Löslichkeitsprodukt

Hierfür müssen nun die jeweiligen Silber- bzw. Halogenidionenkonzentrationen miteinander multipliziert werden.

$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-) = 1.94 \cdot 10^{-14} \cdot 0.0254 / 2 \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

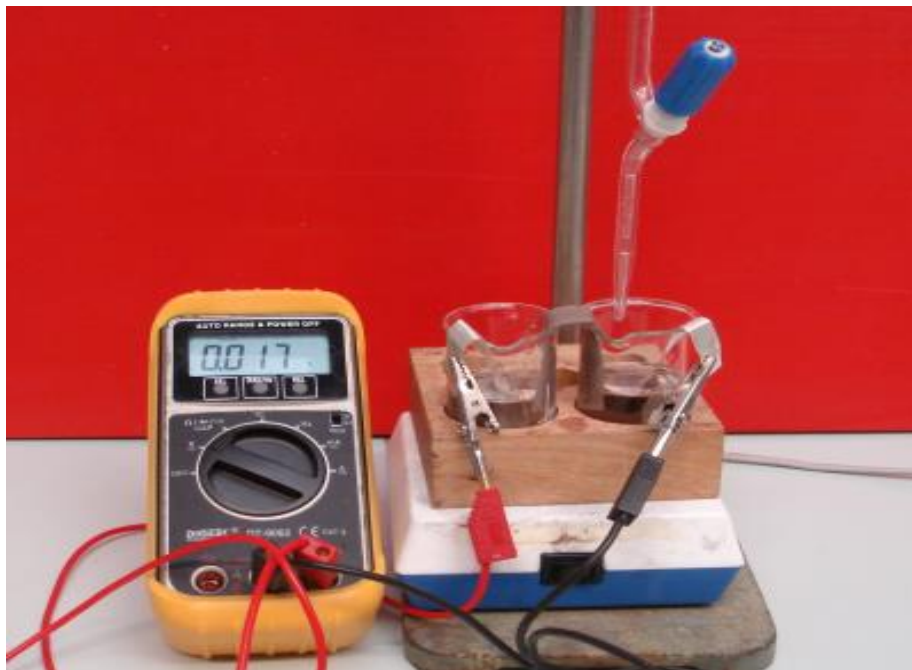
- ▶ Favoriten im Hauptmenü **AK Analytik 11** Start Messung **Favoriten** Auswerten Hinzufügen
- ▶ **Rechner** Termeingabe:  $1.94 \cdot 10^{-14} \cdot 0.0254 / 2$

Der Rechner liefert als Ergebnis:  $K_L(\text{AgI}) = 2.46 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ .

Literaturwert <sup>1)</sup>:  $K_L(\text{AgI}) = 1.0 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

Will man alle Löslichkeitsprodukte bestimmen, müssen die Rechnungen noch zweimal entsprechend durchgeführt werden.

**Natürlich lässt sich das Experiment auch als LowCost-Variante durchführen**



Beachten:



Entsorgung

Sammelbehälter für Schwermetallsalze und ihre Lösungen

Literatur

- 1) F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, S: 325, Verlag Chemie, Weinheim 1965
- 2) F. Kappenberg; Computer im Chemieunterricht 1988, S. 125, Verlag Dr. Flad, Stuttgart