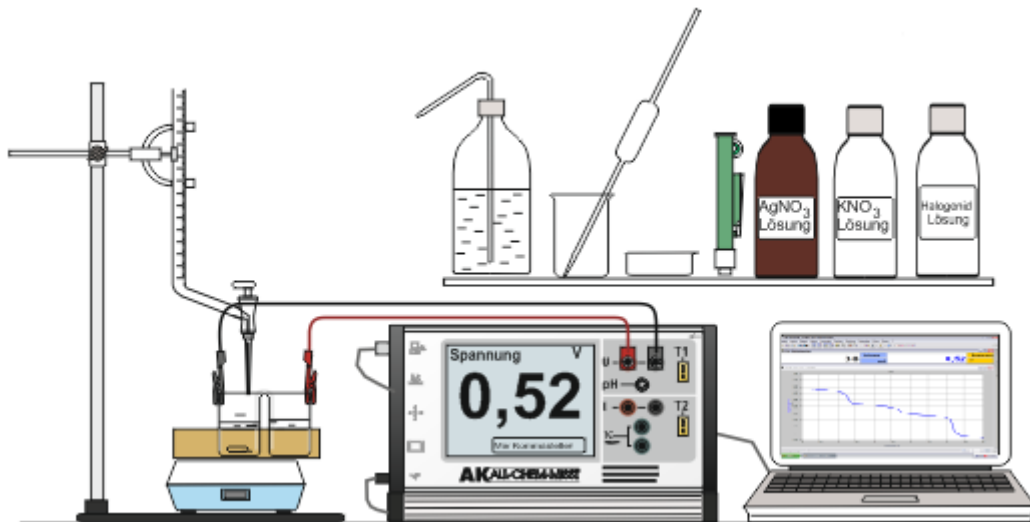




Prinzip

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"/> Bürette 25mL | <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-Analysenlösung | |
| oder: | |
| <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.
- ▶ 10 mL Halogenidlösung (oder ein Gemisch der einzelnen Halogenidlösungen) mit der Pipette 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 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: Volumen** dann: **Tastatur** ,
Volumenintervall: **0,5** mL, Gesamtvolumen: **20,0** mL, x-Komma **1**
- ▶ **Darstellung der Kanäle im Graphen: Spannung** y-Untergrenze im Graphen **0,00** V
y-Obergrenze **1,00** V y-Nachkomma **2** – Bestätigen mit **Akzeptieren**
- ▶ dann **Weiter**



Durchführung

- ▶ Zur **Messwertaufnahme** bei **0,0 mL** **Einzelwert** oder besser die 'Leertaste' drücken.
- ▶ Die Titratorflüssigkeit kontinuierlich (mit recht kleiner Geschwindigkeit!) aus der Bürette auslaufen lassen und nach **jeweils 0,5 mL** einen **Messwert** mit 'Leer'-Taste oder **Maus speichern**.
- ▶ Zum Beenden **Messung beenden** oder 'Esc'-Taste drücken.
- ▶ Projektname eingeben (hier: Beispiel) **Mein erstes Projekt** und **Akzeptieren**

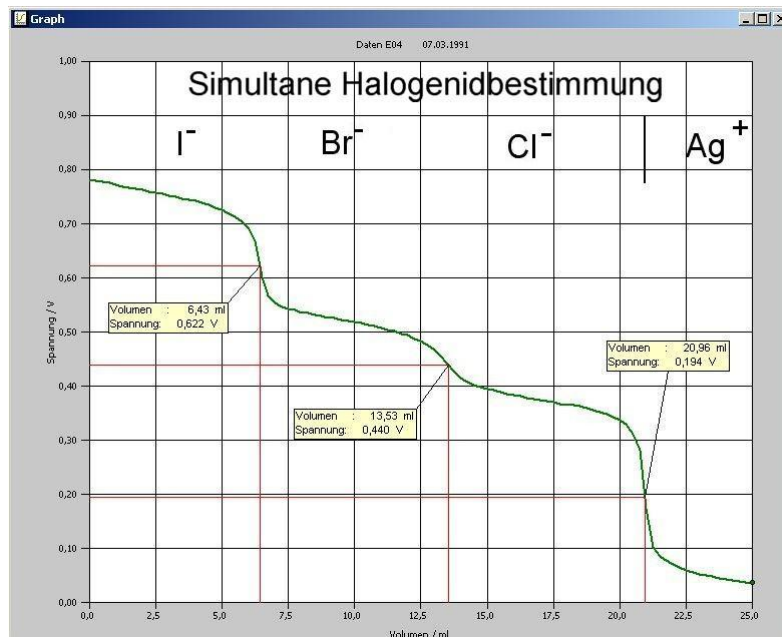
Die Natrium- und die Nitrationen reagieren nicht. Zu Beginn werden die der Lösung zugetropften Silberionen durch die Bildung von Silberiodid sofort ausgefällt und nur der Teil, der nach dem Löslichkeitsprodukt an Silberionen in Lösung bleibt, bestimmt mit seiner Konzentration das Potenzial dieser Halbzelle. Erst wenn die Iodidionen ausgefällt sind, sinkt die Spannung, da das folgende Halogenidion (Br^-) 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**



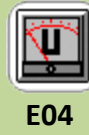
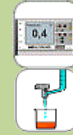
Die Äquivalenzpunktbestimmung muss dreimal durchgeführt werden. (Die Hilfslinien müssen nicht eingezeichnet werden, können aber später auch einzeln gelöscht werden).

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 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 Bezugsselektrode benutzt haben, müssen Sie deren Spannung statt 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 die jeweiligen Silber- bzw. Halogenidionkonzentrationen 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: $1.94 * 10^{(-14)} * 0.0254 / 2$ =

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

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

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

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