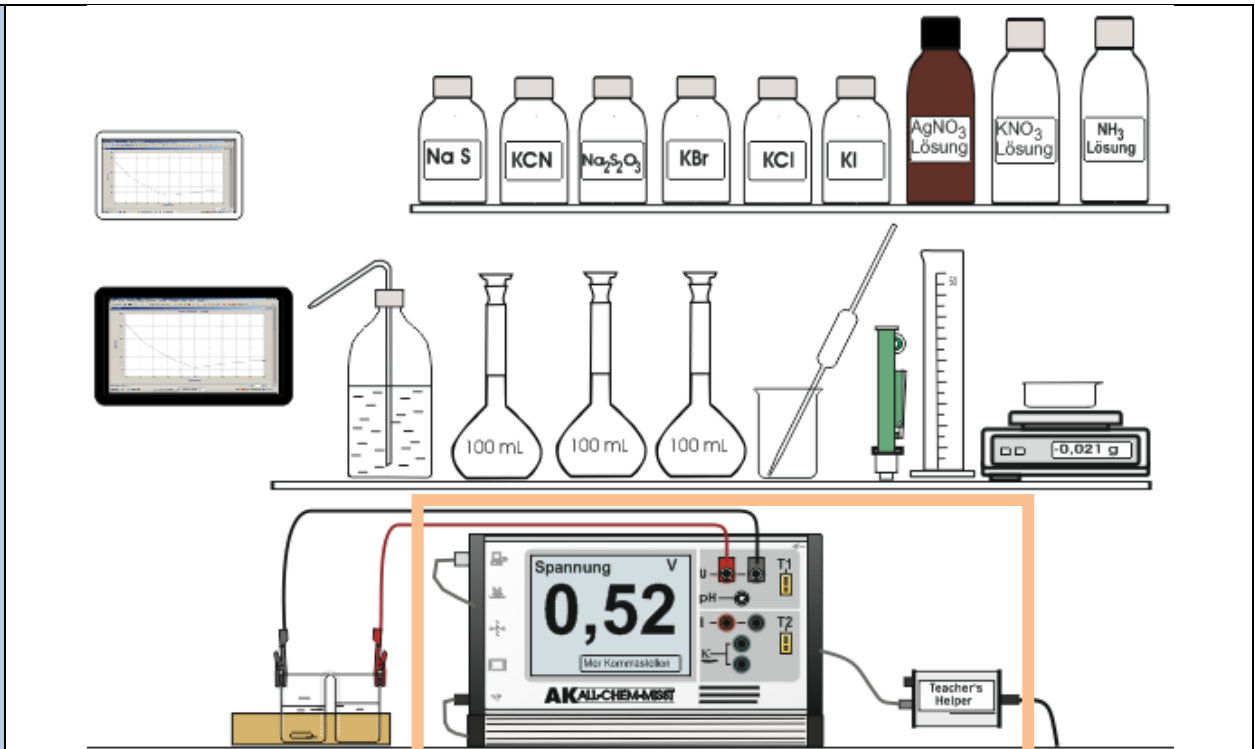


Prinzip

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

- Eins der folgenden Geräte:
- a) ALL-CHEM-MISST II oder
 - b) ACM II Junior / Netzteil
 - c) AK MultiAdapter U/I
 - d) Vernier GoLink + EA-BTA (evtl.-BNC-Adap.)
 - e) Greisinger Handgerät pH(GMH35XXX)
 - f) LD Mobile Cassy+U/IAAdapterS o. Che.-Box
 - Teacher's Helper Netzteil/ USB Kabel
 - Tablet, Laptop o. Smartphone
 - Messzylinder, 100mL
 - Waage

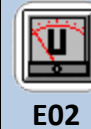
Verwendete Chemikalien

- Becherglas, 250 mL
- Pipette 10mL .
- Pipettierhilfe
- Experimentierkabel, rot
- Experimentierkabel, sch.
- Ag-Elektrode (Blech)
- Ag-Vergleichszelle
- AK-SÜS Elektrodenklotz
- Filtrierpapier
- 7 Messkolben, 100mL
- Silbernitrat-Lsg.
c = 0,01 mol/L
- Kaliumnitrat-Lsg.
c = 1 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 Stoff- menge in mol	Spannung V
1	direkt		(Ag ⁺)	0.0008	
2	KCl	7.46 g	Cl ⁻	0.01	
3	NH ₃ -Lsg (25%)	75.6 mL	NH ₃	1.00*	
4	KBr	11.90 g	Br ⁻	0.01	
5	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5 H ₂ O	24.82 g	S ₂ O ₃ ²⁻	0.01	
6	KI	16.60 g	I ⁻	0.01	
7	KCN	6.51 g	CN ⁻	0.01	
8	Na ₂ S · 9 H ₂ O	24.01 g	S ²⁻	0.01	



- ▶ Die Geräte entsprechend der Zeichnung (hier als Beispiel All-Chem-Misst II dargestellt) bereitstellen.
- ▶ 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.

Vorbereitung an den Tablets/ Laptops (Clients)

- ▶ Am Tablet/ Laptop/ Smartphone Einstellungen oder mit **WLAN** eine Verbindung herstellen: **ak.net** anwählen und warten bis die Verbindung eingebucht ist.
 - ▶ Browser z.B. **Firefox/Safari** aufrufen, in die Adresszeile (URL-Zeile) - nicht in der (Google-Suchzeile!!) **http://labor.ak** eingeben. - Es erscheinen 3 Bildschirme ...
 - ▶ Anschluss und Einschalten der Messgeräte
 - a) ACM II bzw. b) ACM II Junior mit Netzteil verbinden, dann **nach 7 s!!** über USB mit TH verbinden
 - c) AK MultiAdapter U/I bzw. d) Vernier Go!Link (mit EA-BTA) über USB mit TH verbinden
 - e) Greisinger GMH 35XXX über USB-Schnittstellenkonverter mit TH verbinden und mit „ON“ anschalten
Ein Spannungs-Wert (mV) muss zu sehen sein! Evtl. Fehler vorher beheben!
 - f) LD Mobile Cassy mit Messmodul und per USB TH verbinden und mit „Menü“ anschalten oder Netzteil anschließen. Ein Spannungs-Wert muss zu sehen sein – sonst mit den Tasten „U“ einstellen.
 - ▶ **AK MiniAnalytik** wählen. Im erscheinenden Bild können die Menüicons neben- oder (bei kleinen Bildschirmen) untereinander angeordnet sein.
 - ▶ Icon 'Messen' (2. Von links) und **Mit Messgerät verbinden (Gerätename)** antippen.
 - ▶ **Messgrößen-Auswahl:** **Spannung (U)**
 - ▶ **Konfiguration-Methode** **y-Achse U**
Nachkomma **2** und
- Der Messbildschirm wird aufgebaut und Werte angezeigt.

Speichern

- ▶ Icon oben links und **Speichern unter** wählen
 - ▶ Unter ‚Projekt Speichern‘ Projektnamen eingeben (hier: Beispiel) **E02 User** und

Excel-Export

- ▶ Icon oben links und **Datenreihen exportieren** wählen
Unter ‚Datenreihen Speichern‘ Projekt **E02 User** auswählen und **Speichern**
- ▶ Je nach Gerät mit ‚Speichern unter‘ noch Pfad aussuchen und bestätigen

Öffnen bei Bedarf

- ▶ Ist der Teacher's Helper nicht mehr zu erreichen: Browser z.B. **Firefox/Safari** aufrufen, in die Adresszeile (URL-Zeile) - nicht in der (Google-Suchzeile!!) **http://labor.ak** eingeben. -
- ▶ Icon oben links und **Laden** "Projekt Laden" **E02 User** direkt auswählen und → anklicken

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 Ag/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:

$$U = E_1 - E_2$$

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

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

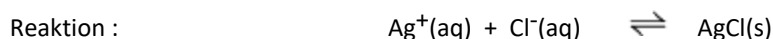
$$c(\text{Ag}^+) = 10^{\frac{\Delta U + U_1 - 0.8 \text{ V}}{0.059 \text{ V}}} \text{ mol/L}$$

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	Cl ⁻		0.03	-8,31
3	NH ₃		-0.04	-9.49
4	Br ⁻		-0.13	-11.02
5	S ₂ O ₃ ²⁻		-0.25	-13.05
6	I ⁻		-0.35	-14.75
7	CN ⁻		-0.72	-21.02
8	S ²⁻		-0.85	-23.22

Die Konzentration der Silberosalzlösung 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



Die zugegebene Stoffmengen an Cl⁻-Ionen beträgt 0.01 mol (siehe Tabelle 1) bzw. die der vorgelegten 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.

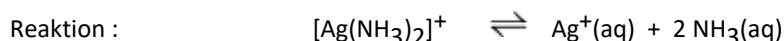
$$c(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{Cl}^-) - n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0.01 \text{ mol} - 0.0008 \text{ mol}}{0.08 \text{ L} + 0.01 \text{ L}} = 0.102 \text{ mol/L}$$

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

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

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

4. Berechnung der Stabilitätskonstanten des Silberdiamminkomplexes





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

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

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

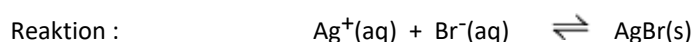
$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-9.49} \text{ mol/L (Tabelle 2)}$$

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

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



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

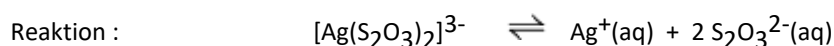
$$c(\text{Br}^-) = \frac{n(\text{Br}^-) - n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0.01 \text{ mol} - 0.0008 \text{ mol}}{0.10 \text{ L} + 0.01 \text{ L}} = 0.0836 \text{ mol/L}$$

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

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

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

6. Berechnung der Stabilitätskonstanten des Silberdithiosulfatokomplexes



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

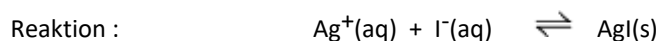
$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2 \cdot n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0.01 \text{ mol} - 2 \cdot 0.0008 \text{ mol}}{0.11 \text{ L} + 0.01 \text{ L}} = 0.082 \text{ mol/L}$$

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

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

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

7. Berechnung des Löslichkeitsproduktes von Silberiodid





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

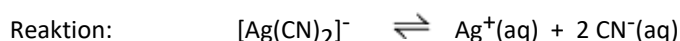
$$c(\text{I}^-) = \frac{n(\text{I}^-) - n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0,1 \text{ mol} - 0,0008 \text{ mol}}{0,12 \text{ L} + 0,01 \text{ L}} = 0,763 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-14,75} \text{ mol/L (Tabelle 2)}$$

$$K_L(\text{AgI}) = 0,763 \text{ mol/L} \cdot 10^{-14,75} \text{ mol/L} = 1,36 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$\text{Literaturwert: } 1,0 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

8. Berechnung der Stabilitätskonstanten des Silberdicyanokomplexes



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

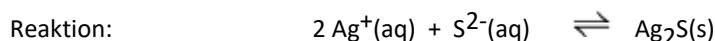
- $$c(\text{CN}^-) = \frac{n(\text{CN}^-) - 2 \cdot n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0,1 \text{ mol} - 2 \cdot 0,0008 \text{ mol}}{0,13 \text{ L} + 0,01 \text{ L}} = 0,703 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-21,02} \text{ mol/L (Tabelle 2)}$$

$$K = \frac{10^{-21,02} \text{ mol/L} \cdot 0,703^2 \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0,0008 \text{ mol/L}} = 5,9 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$\text{Literaturwert: } 1,0 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

9. Berechnung des Löslichkeitsproduktes von Silbersulfid



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

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

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

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

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

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