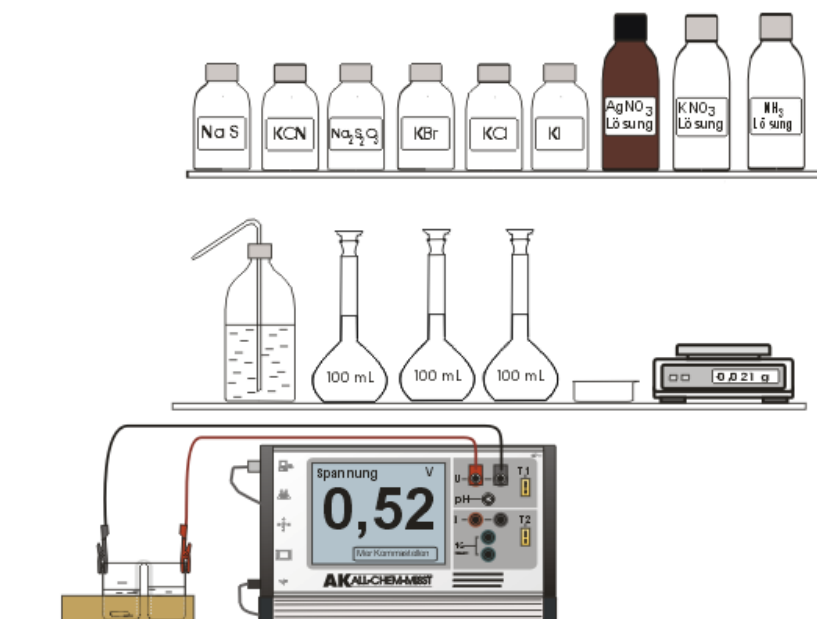


Prinzip: Aus der Tatsache, dass die Silberionenkonzentration durch unterschiedliche Löslichkeitsprodukte und Komplexdissoziationskonstanten kontrolliert wird, lässt sich eine sehr schöne Versuchsreihe konzipieren.

Versuchsaufbau:



Materialliste:

Geräte:

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 1 ALL-CHEM-MISST II | 1 Experimentierkabel, rot |
| Netzteil / evtl. Beamer | 1 Experimentierkabel, sw |
| 1 Computer / Taschenrechner | 1 Ag-Elektrode (Blech) |
| 1 Vollpipette, 3 mL | 1 Ag-Vergleichszelle |
| 1 Pipettierhilfe | 1 AK-SÜS Elektrodenklotz |
| 1 Pipette, 10 mL | Filterpapier |
| 1 Becherglas, 250 mL | 7 Messkolben, 100 mL |

Chemikalien:

Silbernitrat- Lsg. $c = 0.01 \text{ mol/L}$
Kaliumnitrat- Lsg. $c = 1 \text{ mol/L}$
Stoffe nach unten stehender Tabelle
dest. Wasser

Vorbereitung des Versuches:

- 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 ⁺)	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 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-Argentalelektrode ersetzt werden).
- Die Silberbleche mit Krokodilklemmen an die Kabel und diese an den Spannungseingang des "ALL-CHEM-MISST II" anschließen.

Durchführung des Versuches:

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

Auswertung der Versuche:

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:

$$U = E_1 - E_2$$

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

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

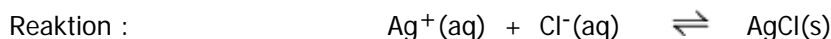
$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-\frac{\Delta U + U_1 - 0.8 \text{ V}}{0.059 \text{ V}}} \text{ mol/L}$$

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

	reagierender Stoff		Beispiel-Spannung	berechnete $\lg(c(\text{Ag}^+))$
			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	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		-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 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 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.

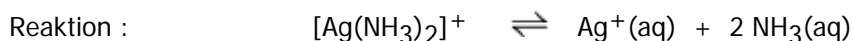
$$c(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{Cl}^-) - n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0.01 \text{ mol} - 0.0008 \text{ mol}}{0.08 \text{ L} + 0.01 \text{ L}} = 0.102 \text{ mol/L}$$

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

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

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

4. Berechnung der Stabilitätskonstanten des Silberdiamminkomplexes



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

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):

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

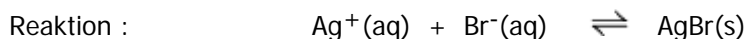
$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-9.49} \text{ mol/L (Tabelle 2)}$$

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

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



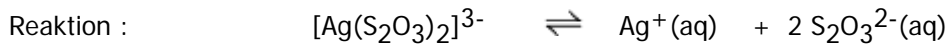
Löslichkeitsprodukt: $K_L(\text{AgBr}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-)$

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

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

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

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

6. Berechnung der Stabilitätskonstanten des Silberdithiosulfatokomplexes

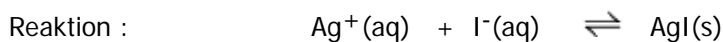
MWG:
$$K = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{c([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-})}$$

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2 \cdot n(\text{Ag}^+)}{V(\text{ges})} = \frac{0,01 \text{ mol} - 2 \cdot 0,0008 \text{ mol}}{0,11 \text{ L} + 0,01 \text{ L}} = 0,082 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-13,05} \text{ mol/L} \text{ (Tabelle 2)}$$

$$K = \frac{10^{-13,05} \text{ mol/L} \cdot 0,082^2 \text{ mol}^2 / \text{L}^2}{0,0008 \text{ mol/L}} = 7,50 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$$

Literaturwert: $3,98 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$

7. Berechnung des Löslichkeitsproduktes von Silberiodid

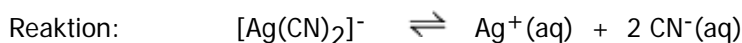
Löslichkeitsprodukt:
$$K_L(\text{AgI}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-)$$

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

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

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

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

8. Berechnung der Stabilitätskonstanten des Silberdicyanokomplexes

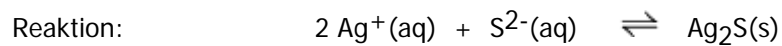
MWG:
$$K = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{CN}^-)}{c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)}$$

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

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

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

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

- 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