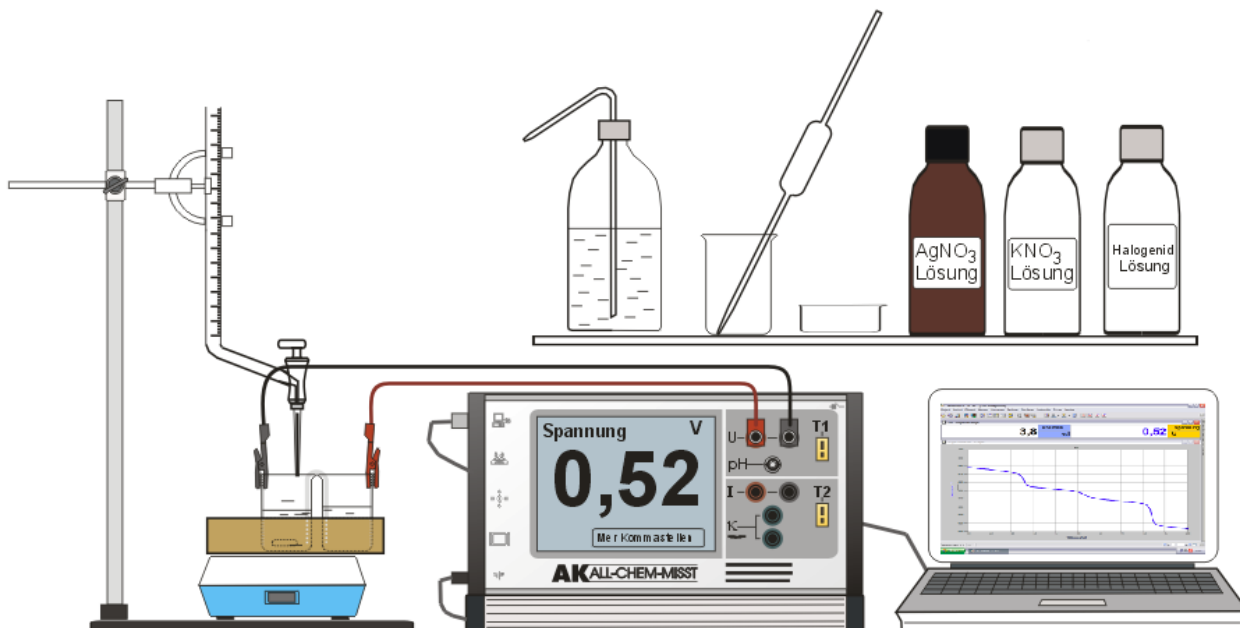


**Prinzip:** Eine Lösung, die verschiedene Halogenidionen enthält, wird mit Silbernitratlösung titriert. Die Titration wird dabei potenziometrisch verfolgt. Es kommt zur Bildung schwerlöslicher Silberhalogenide, die mit ihrem Löslichkeitsprodukt die Silberionenkonzentration der Lösung kontrollieren.

### Versuchsaufbau:



### Materialliste:

#### Geräte:

- |                               |                             |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 1 ALL-CHEM-MISST II /Netzteil | 1 Bürettenklemme            |
| 1 Computer mit Kabel          | 1 AK SÜS Experimentierklotz |
| 1 Multipipette                | 2 Experimentierkabel        |
| 1 Bürette, 25 mL              | 2 Silberblechstreifen       |
| 1 Vollpipette, 10 mL          | 2 Krokodilklemmen           |
| 1 Pipettierhilfe              | 1 Filterpapierstreifen      |
| 2 Bechergläser, 50 mL         | 1 Magnetrührer              |
| 1 Stativ                      | 1 Rührfisch                 |

#### Chemikalien:

- Silbernitratlösung,  $c = 0.1 \text{ mol/L}$   
 Kaliumnitratlösung,  $c = 1 \text{ mol/L}$   
 Halogenid-Analyselösung  
**oder**  
 eine Iodidlösung,  $c = 0.1 \text{ mol/L}$   
 eine Bromidlösung,  $c = 0.1 \text{ mol/L}$   
 eine Chloridlösung,  $c = 0.1 \text{ mol/L}$

### Vorbereitung des Versuches:

- Experiment nach der Abbildung aufbauen.
- Rührfisch und 10 mL Halogenidlösung (oder etwa 3 mL der einzelnen Halogenidlösungen) in das Becherglas geben und dies 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) getränkten Filterpapier als Salzbrücke mit dem „Analysenbecherglas“ verbinden.
- Die Bürette mit der Natriumthiosulfatlösung spülen und füllen. Auf die Nullmarkierung einstellen.
- Den ALL-CHEM-MISST II mit Kabeln und Krokodilklemmen an die Silberbleche anschließen.

### Computerprogramm: AK Analytik 32.NET (→ Schnellstarter → ALL-CHEM-MISST\_II 1-Kanal).

Angezeigte Messgröße: <b>Spannung</b>	Kanal <b>U</b>		
Für Grafik <b>0 - 1 V</b>	Volumenintervall: <b>0,5 mL</b>	Gesamtvol.: (für Grafik)	<b>20 mL</b>
<b>Titration über Volumen auf Tastendruck</b>		<b>Direkt zur Messung</b>	

### Durchführung des Versuches:

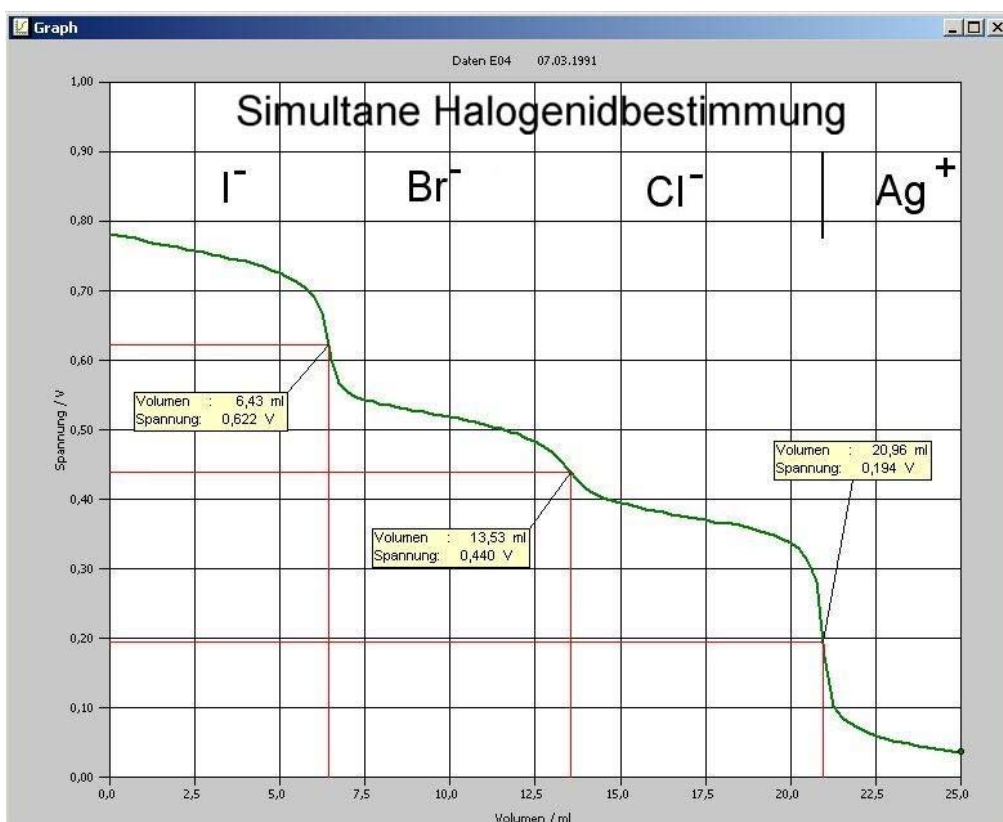
- Zur Messwertaufnahme bei 0,0 mL mit der Maus auf den Button klicken oder auf die  drücken.
- Jeweils 0,5 mL Titratorflüssigkeit durch Drücken auf den oberen Hebel (**Stellung 2** des Rades bei 12,5 mL Combipip) 0,5 mL zugeben und den Messwert mit Leertaste oder Maus speichern.
- Beenden mit Klick auf oder mit der Taste **Esc**.

**Auswertung des Versuches:**

Die Natrium- und die Nitrationen reagieren nicht. Durch die Bildung von Silberiodid werden die der Lösung zugegebenen Silberionen 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 mit einem Silberion einen Niederschlag mit einem größeren Löslichkeitsprodukt bildet.

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

Auswerten aufrufen mit:  oder im Hauptmenü: ⇒Auswerten ⇒ „Drei-Geraden-Methode“	
Folgen Sie den Anweisungen für die: <b>1. Vorperiode</b> , <b>2. Hauptperiode</b> und <b>3. Nachperiode</b> dann:	
Ergebnis des Rechners: Volumen im Äquivalenzpunkt: xx mL / zugehörige Spannung: 0,7X V	
Einzeichnen des Äquivalenzpunktes	Eintragen der Werte:
Ende:	



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

**Beispiel für die Berechnung des Gehaltes an Iodidionen**

**Prinzip:** Bei Äquivalenz gilt:  $n(I^-) = n(Ag^+)$  also  $c(I^-) \cdot V(I^-) = c(Ag^+) \cdot V(Ag^+)$

$$c(I^-) = \frac{c(Ag^+) \cdot V(Ag^+)}{V(I^-)} = \frac{0,1 \cdot 0,00254}{0,010} \frac{\text{mol} \cdot \text{L}}{\text{L} \cdot \text{L}}$$

Zur Bestimmung wird der „Gehaltsrechner“ benutzt. Stöchiometrischer Faktor (T/V) = 1 (laut Reaktionsgleichung). Falls nicht separat bestimmt, ist auch der Konzentrationsfaktor des Titriermittels ebenfalls = 1.

Auswerten aufrufen im Hauptmenü: ⇒Extras ⇒ „Konzentrationsberechnung“	
Alle wichtigen Daten (z.B.: Volumen: 2,54 mL) sind schon eingetragen. Ergebnis: <b>0,0254</b> mol/L	

## Berechnung des Löslichkeitsprodukts eines Silberhalogenids

Für die Löslichkeit von z.B. Silberiodid gilt:



Zu 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 Nernstschen 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**

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

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









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

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

Falls Sie eine andere Bezugs elektrode 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 aufrufen mit:  oder im Hauptmenü: $\Rightarrow$ Auswerten $\Rightarrow$ „Halbäquivalenzpunkt“	
Eingabe: Linker x-Wert: 0 mL	Rechter x-Wert: 2.54 mL   Anzahl der Stützstellen: 20  
Ergebnis des Rechners: Spannung im Halbäquivalenzpunkt. Aus Beispiel: 0.750V	
Einzeichnen des Halbäquivalenzpunktes:  Zeichnen	Eintragen der Werte:  Beschriften
Ende: 	Fertig

### 2) Berechnung der Silberionenkonzentration

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

Umrechnung aufrufen im Hauptmenü: $\Rightarrow$ Extras $\Rightarrow$ Taschenrechner	
Termeingabe: $10^{-( (0.750 - 0.741 + 0.8) / 0.059 )}$ $\cdot$ $\Rightarrow$ auf „=“ Klicken	

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

### 3) Löslichkeitsprodukt

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

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

Umrechnung aufrufen im Hauptmenü: ⇒ Extras ⇒ Taschenrechner
Termeingabe: $1.94 \cdot 10^{(-14)} \cdot 0.0254 / 2$ • ⇒ auf „=" Klicken

Der Rechner liefert als Ergebnis:  $2.46 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ . Literaturwert <sup>1)</sup>:  $K_L(\text{AgI}) = 1 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

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

Natürlich lässt sich das Experiment auch als LowCost-Variante durchführen



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