

## Bestimmung der Komplexzerfallskonstante des Silber-Diamin-Komplexes

### Versuchsziele

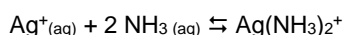
- Eine Komplexverbindung untersuchen.
- Erkennen, dass manche Komplexe auch in wässriger Lösung bestehen bleiben.
- Die Komplexzerfalls- und Komplexbildungskonstante kennenlernen.
- Das Massenwirkungsgesetz anwenden.
- Die Nernst-Gleichung verwenden, um die Dissoziationskonstante zu bestimmen.

### Grundlagen

Komplexverbindungen bestehen aus einem Zentralatom, häufig ein Metall, um das Liganden koordiniert sind. Diese Liganden sind Moleküle mit zusätzliche Elektronenpaaren, die sie als Lewis-Base dem Zentralatom (Lewis-Säure) zur Verfügung stellen. Die Ladung eines Komplexes entspricht der Summe der Ladungen des Zentralatoms und seiner Liganden.

In wässriger Lösung bleiben Liganden um das Zentralatom koordiniert, wenn die Bindung mit dem Liganden stärker ist als mit Wasser. In Wasser gelöste Kationen, z.B. Silber ( $\text{Ag}^+$ ) liegen in der Regel als Komplexverbindungen mit Wasser vor, sie sind aquatisiert (*aq*).

Der Diamin-Silber-Komplex entsteht, wenn zu einer Silbersalzlösung Ammoniak gegeben wird. Dann werden am aquatisierten Silberion die Wasser-Liganden mit Ammoniak-Liganden ausgetauscht, die stärker binden.



Komplexbildungen sind Gleichgewichtsreaktionen. Im Gleichgewicht liegen daher beide Formen vor. Die Gleichgewichts-

konstante für die Bildung von Komplexen wird Komplexbildungskonstante (oder Stabilitätskonstante)  $K_K$ , die für den Zerfall von Komplexen wird Komplexzerfallskonstante  $K_D$  genannt.  $K_D$  wird in Tabellenwerken aufgeführt. Dabei gilt

$$K_K = 1/K_D$$

Das Massenwirkungsgesetz mit der Komplexbildungskonstante  $K_K$  lautet:

$$K_K = \frac{c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3)}$$

Je größer die Komplexbildungskonstante ist, desto weiter liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Komplexes, desto stabiler ist also der Komplex.

Die Komplexbildungskonstante lässt sich experimentell mit Hilfe von Spannungsmessungen und der Nernst-Gleichung bestimmen. Es wird eine Spannungsmessung zwischen einer Mess- und einer Vergleichshalbzelle aufgebaut. Dabei wird in der Vergleichshalbzelle eine definierte Silberionenkonzentration (hier: 0,1 mol/l) vorgelegt. In der Messhalbzelle wird Ammoniak vorgelegt. Beim Zutropfen von Silberionen entsteht der



Abb. 1: Versuchsaufbau. In diesem Versuch werden jedoch nur 2 Bechergläser verwendet.

Silber-Diamin-Komplex. Neben dem Komplex befindet sich gemäß Komplexbildungskonstante eine definierte Menge Silberionen in Lösung. Durch die unterschiedliche Konzentration von Silberionen in beiden Halbzellen entsteht eine Potenzialdifferenz. Aus dieser Potenzialdifferenz kann die Konzentration der Silberionen in der Silber-Diamin-Lösung berechnet werden. Daraus wiederum können die Komplexbildungskonstante und die Komplexzerfallskonstante für Silberchlorid abgeleitet werden.

### Gefährdungsbeurteilung

Während des Versuchs die benötigte Schutzausrüstung (Schutzbrille, Handschule) tragen, da einige der verwendeten Lösungen ätzend sind.

Ammoniaklösung riecht intensiv. Besonders das Verdünnen daher im Abzug durchführen.

Silbernitrat verursacht bleibende schwarze Flecken auf der Haut.

Ammoniaklösung, 25 %	
	<p><b>Gefahrenhinweise</b></p> <p>H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.</p> <p>H335 Kann die Atemwege reizen.</p> <p>H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.</p> <p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P102 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.</p> <p>P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.</p> <p>P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.</p> <p>P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.</p> <p>P301+330+331 Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.</p> <p>P304+P340 Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.</p> <p>P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minutenlang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiterspülen.</p> <p>P309+P310 Bei Exposition oder Unwohlsein: Giftinformationszentrum oder Arzt.</p> <p>P403+P233 Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.</p> <p>P501 Inhalt / Behälter zugelassenem Entsorger oder kommunaler Sammelstelle zuführen.</p>
<p><b>Signalwort:</b> <b>Gefahr</b></p>	

Silbernitrat	
	<p><b>Gefahrenhinweise</b></p> <p>H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.</p> <p>H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.</p> <p>H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.</p> <p><b>Sicherheitshinweise</b></p> <p>P210 Vor Hitze fernhalten.</p> <p>P221 Mischen mit brennbaren Stoffen unbedingt vermeiden</p> <p>P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.</p> <p>P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.</p> <p>P301+330+331 Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.</p> <p>P305+P351+ P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minutenlang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiterspülen.</p> <p>P310+P310 Bei Exposition oder falls betroffen Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.</p>
<p><b>Signalwort:</b> <b>Gefahr</b></p>	

Geräte und Chemikalien	
1	Universelles Messinstrument Chemie ..... 531 836
1	UIP-Sensor S ..... 524 0621
2	Becherglas Boro 3.3, 100 ml, hF ..... 664 137
1	Messzylinder 100 ml, Kunststofffuß ..... 665 754
1	Stromschlüsselrohr, 90 x 90 mm, 20 mm Ø .. 667 455
1	Gummistopfen voll, 16...21 mm Ø ..... 667 255
1	Becherglas Boro 3.3, 250 ml, nF ..... 664 130
1	Plattenelektrode Silber, 55x40 mm, Satz 2 ... 664 421
1	Schnabelklemmen, blank, Satz 6 ..... 501 861
1	Experimentierkabel 19 A, 25 cm, Paar ..... 501 44
1	Kompaktwaage 440-3N, 200 g : 0,01 g ..... 667 7977
1	Sockel ..... 300 11
1	Stativstange 47 cm, 12 mm Ø ..... 300 42
1	Doppelmuffe S ..... 301 09
1	Universalklemme 0...80 mm ..... 666 555
1	Tropfpipette 150 x 7 mm, Satz 10 ..... 665 953
1	Gummikappen (Pipettenhütchen), 10 Stück.. 665 954
1	Trichter PP, 75 mm Ø ..... 665 009
1	Silbernitratlösung., 0,1 mol/l, 250 ml ..... 674 8800
1	Ammoniaklösung, 25 %, 250 ml ..... 670 3600

### Versuchsaufbau und -vorbereitung

#### Aufbau der Apparatur

1. Die Apparatur wird wie in Abb.1 zu sehen aufgebaut.
2. Dazu die Stativstange im Sockel befestigen.
3. An der Stativstange mittels einer Doppelmuffe S die Universalklemme befestigen.
4. In die Universalklemme wird das Stromschlüsselrohr eingespannt.

5. Das Universelle Messinstrument Chemie (UMI C) wird an den Strom angeschlossen und der UIP-Sensor S an die Schnittstelle am UMI C angesteckt.

6. Die Experimentierkabel werden auf einer Seite mit Schnabelklemmen versehen und mit der anderen Seite in die Eingänge zur Spannungsmessung U des UIP-Sensors S eingesteckt.

### Vorbereitung des Versuches

1. Für den Versuch werden neben der fertigen Silbernitratlösung Ammoniaklösung und Kaliumnitratlösung eingesetzt, die zunächst angesetzt werden müssen.

2. Zum Ansetzen der Lösungen müssen zunächst die Einwaagen bzw. die Volumina berechnet werden.

a. 2,4 molare Ammoniaklösung (25 % NH<sub>3</sub>)

$$M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g/mol}, \rho(25\% \text{ NH}_3) = 0,91 \text{ g/l}$$

$$n(\text{NH}_3)_{\text{gewünscht}} = 2,4 \text{ mol}$$

Berechnung Masse NH<sub>3</sub> in 1l 25 % Ammoniak-Lösung:

$$m(\text{NH}_3)/\text{l} = 1000 \text{ ml} \cdot 0,91 \text{ g/l} \cdot 0,25$$

$$m(\text{NH}_3)/\text{l} = 227,5 \text{ g}$$

Berechnung Stoffmenge und Konzentration NH<sub>3</sub> in 1l 25 % Ammoniak-Lösung:

$$n(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3) / M(\text{NH}_3)$$

$$n(\text{NH}_3) = 227,5 \text{ g} / 17,03 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{NH}_3) = 13,4 \text{ mol}$$

$$c(\text{NH}_3) = 13,4 \text{ mol/l}$$

Berechnung des benötigten Volumens 25 % Ammoniak-Lösung:

$$V(\text{NH}_3)_{\text{Ausgangslsg.}} =$$

$$c(\text{NH}_3)_{\text{gewünscht}} / c(\text{NH}_3)_{\text{Ausgang}} \cdot V(\text{NH}_3)_{\text{gewünscht}}$$

$$V(\text{NH}_3)_{\text{Anfang}} = 2,4 \text{ mol} / 13,2 \text{ mol} \cdot 50 \text{ ml}$$

$$V(\text{NH}_3)_{\text{Anfang}} = 9 \text{ ml}$$

Daher 41 ml Wasser in einem kleinen Becherglas vorlegen und mit 9 ml Ammoniaklösung (25 %) versetzen.

### b. Gesättigte Kaliumnitratlösung

Für eine gesättigte Kaliumnitrat-Lösung in dem großen Becherglas (250 ml) bei einer Temperatur von 20 °C 32 g Kaliumnitrat in 100 ml Wasser lösen.

3. Die gesättigte Kaliumnitrat-Lösung mittels eines Trichters in das Stromschlüsselrohr füllen und dieses mit einem Stopfen verschließen.

4. Jede der beiden Silber-Plattenelektroden mit jeweils einer Schnabelklemme verbinden.

### Durchführung

1. Ein kleines Becherglas mit 50 ml Silbernitratlösung füllen.

2. Das Universelle Messinstrument Chemie (UMI C) einschalten.

3. Je eine Silber-Plattenelektrode in die Silbernitrat- und die Ammoniaklösung tauchen. Die Elektrode in der Silbernitrat-Lösung bildet dabei den Pluspol.

4. In die Ammoniaklösung-Lösung 2 – 3 Tropfen der 0,1 mol/l Silberchlorid-Lösung geben. Beobachtung notieren.

5. Die Bechergläser mit den beiden Lösungen nun so positionieren, dass jeweils ein Schenkel des Stromschlüsselrohres in eine Lösung taucht. Sobald sich ein konstanter Messwert am UMI C eingestellt hat, diesen notieren.

### Beobachtung

Wird Silberchlorid zur Ammoniaklösung pipettiert, so kann man keine Veränderung erkennen.

Nach dem Eintauchen des Stromschlüssels lässt sich am UMI C eine Potentialdifferenz von 0,353 V ablesen.

### Auswertung

#### Berechnung der Konzentration von Silberionen in der Silberkomplex-Lösung

Aus der gemessenen Potentialdifferenz kann mit der Nernst-Gleichung die Konzentration von Silberionen in der Silberkomplex-Lösung berechnet werden.

Die Nernst-Gleichung lautet in diesem Fall wie folgt:

$$\Delta E = \frac{R \cdot T}{n \cdot M \cdot F} \lg \frac{c_1(\text{Ag}^+)}{c_2(\text{Ag}^+)}$$

Dabei ist:

c<sub>1</sub>: Zahlenwert der Silberionenkonzentration im Vergleichshalbelement (höhere Konzentration) in mol/l.

c<sub>2</sub>: Zahlenwert der Silberionenkonzentration im Messhalbelement (niedrigere Konzentration) in mol/l.

Für einwertige Ionen wie Silber (n = 1) gilt:

$$\frac{R \cdot T}{n \cdot M \cdot F} = 0,0059$$

Um die Dissoziationskonstante K<sub>D</sub> zu bestimmen, wird die Konzentration der Silberionen im Messhalbelement (c<sub>2</sub>(Ag<sup>+</sup>)) benötigt. Diese kann über das Massenwirkungsgesetz errechnet werden.

Das Massenwirkungsgesetz der Komplexbildung lautet:

$$K_K = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c_2(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3)}$$

Nach dem Mischen und vor der Reaktion sind die Konzentrationen wie eingesetzt

$$c(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/l} \text{ und } c(\text{NH}_3) = 1,2 \text{ mol/l.}$$

Infolge der fast vollständigen Reaktion reagieren 0,1 mol Ag<sup>+</sup>-Ionen mit 0,2 mol NH<sub>3</sub>-Molekülen. Die Konzentrationen nach der Reaktion sind also:

$$c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 0,1 \text{ mol/l} \text{ und } c(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol/l}$$

Damit ist

$$K_K = \frac{0,1 \text{ mol/l}}{c_2(\text{Ag}^+)} \text{ bzw. } K_D = \frac{c_2(\text{Ag}^+)}{0,1 \text{ mol/l}}$$

und

$$c_2(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/l} \cdot K_D$$

Somit gilt für die Nernst-Gleichung:

$$\Delta E = 0,059 \lg \frac{c_1(\text{Ag}^+)}{c_2(\text{Ag}^+)} = 0,059 \lg c_1(\text{Ag}^+) - 0,059 \lg c_2(\text{Ag}^+)$$

Setzt man nun für die Silberkonzentration c<sub>1</sub> die Ausgangskonzentration c = 0,1 mol/l und für die Silberkonzentration c<sub>2</sub> das Massenwirkungsgesetz ein, so reduziert sich die Formel wie folgt.

$$\Delta E = -0,059 - 0,059 \cdot \lg 0,1 \text{ mol/l} \cdot K_D$$

Und

$$K_D = 10^{\frac{\Delta E + 0,059}{0,059}}$$

Damit kann die Potentialänderung direkt in die Dissoziationskonstante umgerechnet werden. Mit einer gemessenen Potentialdifferenz von 0,353 V berechnet sich die Dissoziationskonstante K<sub>D</sub> zu 10,4 · 10<sup>-8</sup> mol<sup>2</sup>/l<sup>2</sup>.

**Ergebnis**

Auf Basis der Potenzialdifferenz beträgt die Dissoziationskonstante des Silber-Diamin-Komplexes  $10,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ . Dies ist mit dem Literaturwert ( $8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ) vergleichbar. Abweichungen entstehen besonders durch die angenommenen Vereinfachungen.

**Reinigung und Entsorgung**

Silbernitrat in wässriger Lösung wird durch die Zugabe von Eisenspänen oder beim Erhitzen mit Glucose zu Silber reduziert. Anschließend kann die Lösung im Abfluss entsorgt werden.

Kaliumbromid und Kaliumiodid werden im Abfall für anorganische Salzlösungen mit Schwermetallen entsorgt. Die verwendete Ammoniaklösung muss mit Salzsäure im Abzug neutralisiert und anschließend ebenfalls im Abfall für anorganische Salzlösungen mit Schwermetallen entsorgt werden.

Kaliumnitrat sollte in einem gesonderten Abfall für Nitrate entsorgt werden. Dieser muss alkalisch gehalten werden, um die Bildung von Cyanwasserstoff zu vermeiden. Geringe Mengen dürfen auch im Abfluss entsorgt werden. Hier die aktuellen und regionalen Entsorgungshinweise beachten