

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

RON

Thema : Komplexchemie , Stabilität bei Übergangsmetallkomplexen

Heimann

Versuch : Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Silberkomplexen

I . Grundlagen :

Anwendung des MWG auf die Komplexbildung :

$$K_D = \frac{c_{Me^+} \cdot c_{(L)^x}}{c_{[MeL_x]^r}}$$

Alle Konzentrationen bis auf c_{Me} sind bekannt. Da Konzentrationen Potentialabhängig sind, verwendet man zur Bestimmung der unbekannt Konzentration ein Konzentrationselement (2 Halbelemente gleicher Art mit unterschiedlicher Konzentration) .

Nach NERNST gelten folgende Beziehungen :

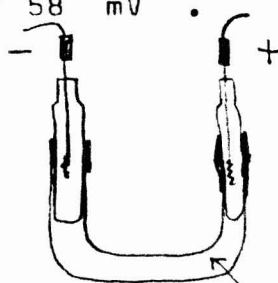
$$E \sim \lg \frac{c_1}{c_2} \quad E = \text{const.} \cdot \lg \frac{c_1}{c_2}$$

für Silberlösungen gilt : $E_{20^\circ C} = 58 \cdot \lg \frac{c_1}{c_2} \text{ mV}$

In Worten ausgedrückt : Ist im zweiten Gefäß eines Konzentrationselements die Konzentration 10^n mal kleiner als im ersten, dann beträgt seine Spannung $n \cdot 58 \text{ mV}$.

II . Versuchsaufbau :

Messverstärker: Digitalvoltmeter



Elektroden: Platindräht mit Silberüberzug,

+ · 0.1n AgNO₃ (20ml)

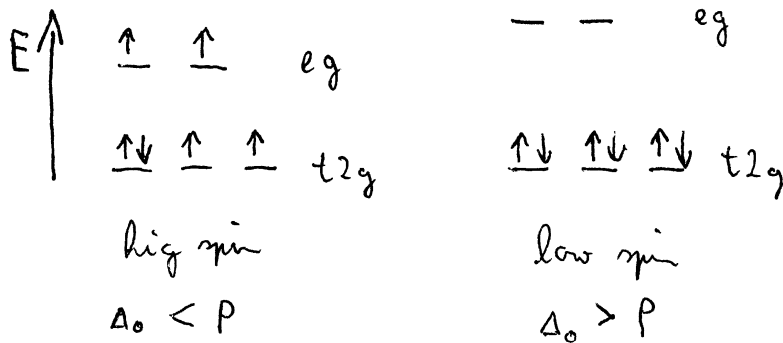
- · Komplettlösung (20ml)

10% -ige KNO₃

III . Versuchsdurchführung : Die Bildung von Silberkomplexen ist eine Gleichgewichtsreaktion : $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$

Das Gleichgewicht ist weitgehend nach rechts verschoben, denn mit Cl⁻ ist kein Ag⁺ mehr festzustellen .

Zum Begriff der Kristallfeldstabilisierungsenergie (KFSE):
 Bei der Besetzung der d-Orbitale in oktaedrischen
 Ligandenfeld (Kristallfeld) sind 2 Regeln zu beachten:
 Erstens die Hund'sche Regel, wonach zunächst AO einzeln
 besetzt werden, da eine gewisse Paarungsenergie aufzu-
 wenden ist, zweitens, daß niedrigere Energieniveaus
 (t_{2g}) gegenüber höheren (e_g) bevorzugt sind.
 Beispiel $Fe^{2+} (d^6)$



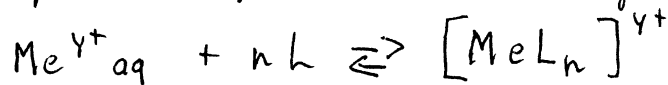
Die KFSE beträgt einmal $-4Dq + P$ und im anderen Fall
 $-24Dq + 3P$

C. Molekülorbitaltheorie

Die MO-Theorie ist die umfassendste Darstellung, die
 die VB- und Ligandenfeldtheorie als Extremfälle ein-
 schließt.

2) Zur Thermodynamik d. Komplexbildungsreaktion

Komplexbildungsreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen:

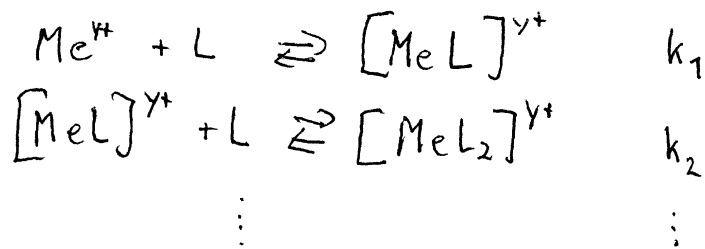


$$\frac{([MeL_n]^{Y+})}{(Me^{Y+} aq)(L)^n} = K \quad (\text{Komplexbildungskonstante})$$

V5 In einem Rechenglas befindet sich eine angesäuerte
 Lösung von $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ -Ionen. Dazu läßt man
 langsam eine verd. NH_3 -Lsg. tropfen.

Beobachtung: Die Farbe schlägt ganz allmählich
 nach grün um.

Der Ligandenaustausch findet also nicht auf einen Schlag vollständig statt sondern Schritt für Schritt:

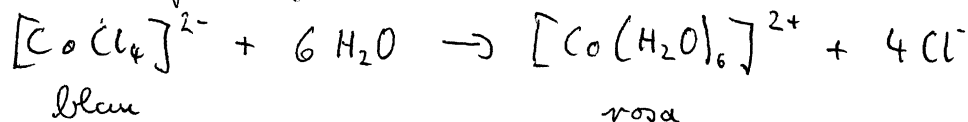


Beispiel für die Konstante der einzelnen Schritte: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
 $k_1 = 10^{2,18}$ $k_2 = 10^{2,24}$ $k_3 = 10^{1,75}$ $k_4 = 10^{1,19}$ $k_5 = 10^{0,75}$ $k_6 = 10^{0,03}$

Die Komplexbildungskonstante ist das Produkt der Einzelkonstante

V6 Zu einigen Kristalle CoCl_2 wird konz. HCl gegeben \rightarrow Blaufärbung. Dann wird die Lösung verdünnt mit $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Rosafärbung

Reaktionsgleichung:



Der Versuch veranschaulicht die Konzentrationsabhängigkeit der Komplexbildung. Durch Erhöhung der Wasserkonz. wird das Gleichgewicht nach rechts verschoben

V7 Ein Daniell-Element aus Kupfer und Zinkelektrode und 0,1 M Lösungen von Kupfer II-Sulfat bzw. ZnSO_4 wird an ein Voltmeter angeschlossen: $\sim 1,1 \text{ V}$
 Zur Cu-Lsg. gibt man konz. NH_3 : $\sim 0,7 \text{ V}$
 Dann gibt man zur Cu-Lsg. KCN-Lsg. : $\sim -0,3 \text{ V}$

Erklärung:

Die beiden Normalpotentiale betragen

$$E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,35 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ V}$$

$$\text{Differenz} : \sim 1,1 \text{ V}$$

Bei Zugabe von NH_3 bildet sich der $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplex. Dadurch sinkt das ~~Normal~~ Potential

Der Komplex wird durch Mischen gleicher Volume (jeweils 20 ml) einer 0,2 n - AgNO₃ - Lösung und einer 2,4 n- NH₃- Lösung erhalten . Nach der Mischung (und vor der Reaktion !) sind die Konzentrationen

$$c_{Ag^+} = 0.1 \text{ mol/l. und } c_{NH_3} = 1.2 \text{ mol/l.}$$

Infolge der fast vollständigen Reaktion der Ag⁺ - Ionen binden 0,1 mol Ag⁺ 0,2 mol NH₃.

Die Konzentrationen nach der Reaktion sind also :

$$c_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 0.1 \text{ mol/l. und } c_{NH_3} = 1 \text{ mol/l.}$$

Wir setzen in das Massenwirkungsgesetz ein :

$$\frac{c_{Ag^+} \cdot c_{NH_3}^2}{c_{[Ag(NH_3)_2]^+}} = K_D \Rightarrow \frac{c_{Ag^+} \cdot 1^2}{0.1} = K_D$$

c_{Ag⁺} bestimmen wir potentiometrisch . Der Pluspol der Konzentrationskette hat als Elektrolyten eine 0.1 n AgNO₃-Lösung, der Minuspol die eben bereitete Komplexlösung .

Wir messen jetzt mit dem Meßbereich 2Volt des Meßverstärkers (günstig : Digitalvoltmeter) . Der abgelesene Wert wird durch 58 mV geteilt : wir erhalten ^(7.2) n , d.h., die c_{Ag⁺} beim Minuspol ist um 10^{7.2} mal kleiner als am Pluspol . c_{Ag⁺} = 10^{-8.2}

In das MWG eingesetzt :

$$\frac{10^{-8.2} \cdot 1^2}{0.1} = 10^{-7.2} = K_{D1} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Literaturwert} \\ \text{nach Uibeler.} \\ K_{D1} = 10^{-7.2} \end{array} \right)$$

Auf dieselbe Weise kann man die Konstanten für die Gleichgewichte

$$\frac{c_{Ag^+} \cdot c_{[S_2O_3]^{2-}}^2}{c_{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}}} = K_{D2} \quad \text{und} \quad \frac{c_{Ag^+} \cdot c_{CN^-2}}{c_{[Ag(CN)_2]^-}} = K_{D3}$$

bestimmen . Als Lösungen werden verwendet : Am Pluspol wie schon beim Ammoniakkomplex 0,1 n-AgNO₃-Lösung , an den Minuspolen je weils 20ml 0,2 n-AgNO₃-Lösung , gemischt mit 20ml 2,4 n-Na₂S₂O₃ bzw. 20ml 2,4 n-KCN .

Literatur : L. Uibel, Potentiometrische Messungen an Silberkonzentrations- elementen im Demonstrationsunterricht - in MNU 20. Bd., Heft 1, 1967 ;