

# **Protokoll P2: Massenwirkungsgesetz**

Arne Nisters      Steven van Terwingen

12. Februar 2014

Gruppe 66

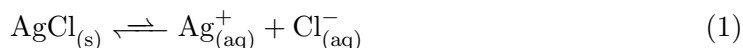
Protokollautor: Steven van Terwingen

Datum der Abgabe: 13. Februar 2014

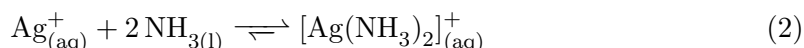
Datum des Versuchs: 11. Februar 2014

## 1 Einleitung

Das Ziel dieses Versuches ist die experimentelle Bestimmung der Komplexbildungskonstante des Silberdiamminkomplexes  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Silberchlorid dissoziiert schwach in wässriger Lösung zu Silberkationen und Chloridanionen:



Bei Zugabe von Ammoniak bildet sich aus den Silberkationen und Ammoniak der lösliche Silberdiamminkomplex:



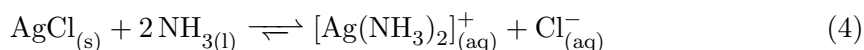
Das Gleichgewicht bei dieser Reaktion liegt stark auf der rechten Seite, sodass die Annahme getroffen wird, dass man die noch in Lösung vorhandenen, freien Silberkationen vernachlässigen kann. Stellt man für Reaktion (2) das Massenwirkungsgesetz auf, erhält man folgende Gleichung:

$$K = \frac{\bar{c}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{\bar{c}(\text{Ag}^+) \cdot \bar{c}^2(\text{NH}_3)} \quad (3)$$

$K$  : Gleichgewichtskonstante  $[\text{mol}^x \text{L}^{-x}]$

$\bar{c}$  : Gleichgewichtskonzentration  $[\text{molL}^{-1}]$

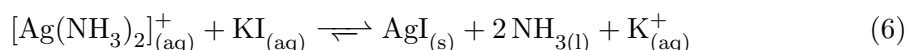
Hierbei beschreibt  $K$  auch die zu bestimmende Komplexbildungskonstante von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Fasst man Reaktion (1) und (2) zusammen, ergibt sich die Bruttoreaktion



mit dem Massenwirkungsgesetz

$$K' = \frac{\bar{c}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot \bar{c}(\text{Cl}^-)}{\bar{c}^2(\text{NH}_3)} \quad (5)$$

Die Konzentration des festen Silberchlorids ist konstant und wird deshalb in  $K'$  hineingezogen. Nun kann man die Komplexbildungskonstante aus dem Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids und  $K'$  (Gleichung (5)) bestimmen. Hierzu wurde die Komplexkonzentration über eine potentiometrische Titration mit Kaliumiodid bestimmt, bei der die elektromotorische Kraft gemessen wurde:



## 2 Durchführung

Zu Beginn wurden 100 mL der Ammoniaklösung mit der Konzentration  $c(\text{NH}_3) = 1 \text{ molL}^{-1}$  angesetzt. Für die Bestimmung der exakten Konzentration wurde die frisch angesetzte  $\text{NH}_3$ -Lösung mit 0,5-molarer Salzsäurelösung zweimal titriert.

Danach wurden folgende drei Lösungen von je 60 mL hergestellt:

Tabelle 1: Zusammensetzung Probe 1 bis 3

Probe	$\text{AgNO}_3$	KCl	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
1	$V(\text{AgNO}_3) = 20,0 \text{ mL}$	$V(\text{KCl}) = 20,0 \text{ mL}$	$V(\text{NH}_3) = 20,0 \text{ mL}$	$V(\text{H}_2\text{O}) = 0,0 \text{ mL}$
2	$V(\text{AgNO}_3) = 20,0 \text{ mL}$	$V(\text{KCl}) = 15,0 \text{ mL}$	$V(\text{NH}_3) = 20,0 \text{ mL}$	$V(\text{H}_2\text{O}) = 5,0 \text{ mL}$
3	$V(\text{AgNO}_3) = 15,0 \text{ mL}$	$V(\text{KCl}) = 20,0 \text{ mL}$	$V(\text{NH}_3) = 20,0 \text{ mL}$	$V(\text{H}_2\text{O}) = 5,0 \text{ mL}$

$V$  : Volumen [L]

$c$  : Konzentration [ $\text{molL}^{-1}$ ]

Die Lösungen vom Silbernitrat und vom Kaliumchlorid mit einer Konzentration von  $c(\text{AgNO}_3) = c(\text{KCl}) = 0,100 \text{ molL}^{-1}$  wurden gestellt. In allen Proben fiel deutlich ein farbloser Niederschlag aus. Die Proben wurden dann unter Schütteln in einem Schüttelbad temperiert. Zusätzlich wurden sie alle zehn Minuten manuell kräftig durchgeschüttelt. Nach 40 Minuten wurde die erste Probe dem Schüttelbad entnommen, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat in ein externes Becherglas gegeben.

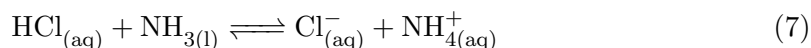
Nun wurde eine 25 mL Probe des Filtrats entnommen, mit Wasser aufgefüllt und mit 0,05-molarer Kaliumiodid-Maßlösung titriert. Während der Titration wurde die elektromotorische Kraft (EMK), die mit Hilfe einer Einstabelektrode gemessen wurde, notiert. Bei der Zugabe des Kaliumiodids war sofort ein gelber Niederschlag erkennbar. Es wurde etwas über den Potentialsprung hinaus titriert. Die gemessenen Potentiale wurden dann per Tabellenkalkulationsprogramm graphisch gegen das verbrauchte Volumen an Kaliumiodid aufgetragen. Aus dieser Titrationskurve wurde der Äquivalenzpunkt bestimmt.

Dieses Verfahren wurde für die Proben 2 und 3 wiederholt.

### 3 Ergebnisse und Auswertung

#### 3.1 Bestimmung der exakten Ammoniak-Konzentration

Zur Berechnung der exakten Ammoniak-Konzentration wurde mit einer 0,5-molaren Salzsäurelösung titriert. Der Verbrauch an Salzsäure am Äquivalenzpunkt (ÄQ) betrug  $V_1(\text{HCl}) = 19,45 \text{ mL}$  und  $V_2(\text{HCl}) = 19,30 \text{ mL}$ . Hieraus ergibt sich der mittlere Verbrauch  $\bar{V}(\text{HCl}) = 19,375 \text{ mL}$ . Nach der Reaktionsgleichung



gilt am ÄQ:  $n(\text{HCl}) = n(\text{NH}_3)$ .

Aus der Gleichung

$$c = \frac{n}{V} \quad (8)$$

$n$  : Stoffmenge [mol]

ergibt sich die genaue  $\text{NH}_3$ -Konzentration:

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,500 \text{ molL}^{-1} \cdot 19,375 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 9,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n(\text{NH}_3)$$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{V(\text{NH}_3)} = \frac{9,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,0100 \text{ L}} = 0,969 \text{ molL}^{-1}$$

#### 3.2 Tabellen und Diagramme

Die Titrationsmesswerte und -kurven befinden sich im Anhang. Als Äquivalenzpunkte ließen sich graphisch ermitteln:

Tabelle 2: verbrauchtes $V(\text{KI})$ am ÄQ			
	Probe 1	Probe 2	Probe 3
$V(\text{KI}) \text{ [mL]}$	9,88	11,83	8,22

#### 3.3 Beispielrechnung

In dieser Beispielrechnung wird die Komplexbildungskonstante  $K$  für Probe 1 berechnet. Aus der graphischen Bestimmung des Verbrauchs an Kaliumiodid am ÄQ ergibt sich aus Gleichung (8) die Stoffmenge des Silberdiamminkomplexes:

$$n([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = n(\text{KI}) = c(\text{KI}) \cdot V(\text{KI}) = 0,05 \text{ molL}^{-1} \cdot 9,88 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 4,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{n([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{V_{\text{ges}}} = \frac{4,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,0600 \text{ L}} = 8,23 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

Für die Anfangskonzentration an Ammoniak ergibt aus Gleichung (8):

$$n_0(\text{NH}_3) = c_0(\text{NH}_3) \cdot V_0(\text{NH}_3) = 0,969 \text{ molL}^{-1} \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Die Ammoniakstoffmenge der Probe berechnet sich aus der Differenz der Anfangsstoffmenge und der Stoffmenge des Silberdiamminkomplexes:

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_3) &= n_0(\text{NH}_3) - 2n([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol} - 2 \cdot 4,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ &= 1,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{V_{\text{ges}}} = \frac{1,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,0600 \text{ L}} = 0,307 \text{ molL}^{-1}$$

Die Stoffmenge an Chloridanionen berechnet sich aus der Differenz der Anfangsstoffmenge und der Chloridmenge, die sich im Niederschlag des Silberchlorids befindet:

$$n_0(\text{Cl}^-) = c_0(\text{Cl}^-) \cdot V_0(\text{Cl}^-) = 0,100 \text{ molL}^{-1} \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Die Stoffmenge des Chlorids im Niederschlag ist identisch mit der Stoffmenge der Silberkationen im Niederschlag, die sich aus der Differenz der Anfangsstoffmenge und der Stoffmenge im Silberdiamminkomplex ergibt:

$$\begin{aligned} n_0(\text{Ag}^+) &= c_0(\text{Ag}^+) \cdot V_0(\text{Ag}^+) = 0,100 \text{ molL}^{-1} \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{Niederschlag}}(\text{Ag}^+) &= n_0(\text{Ag}^+) - n([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 4,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ &= 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n_{\text{Niederschlag}}(\text{Cl}^-) \\ n(\text{Cl}^-) &= n_0(\text{Cl}^-) - n_{\text{Niederschlag}}(\text{Cl}^-) = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ &= 4,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ c(\text{Cl}^-) &= \frac{n(\text{Cl}^-)}{V_{\text{ges}}} = \frac{4,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,0600 \text{ L}} = 8,17 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \end{aligned}$$

Aus Gleichung (3), (5) und dem Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid

$$s = \bar{c}(\text{Ag}^+) \cdot \bar{c}(\text{Cl}^-) = 1,76 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2} \quad (9)$$

---

<sup>1</sup>S. Schneider *Physikalisch-chemischer Teil des Praktikums*, RWTH Aachen, Zugriff 12. Februar 2014, Seite 14

ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$K' = K \cdot s \quad (10)$$

Durch Einsetzen der oben berechneten Werte in Gleichung (5) ergibt sich für  $K'$ :

$$K' = \frac{8,23 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \cdot 8,17 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}}{0,307^2 \text{ mol}^2\text{L}^{-2}} = 7,13 \cdot 10^{-4}$$

Durch Umformen der Gleichung (10) und Einsetzen erhält man die Komplexbildungskonstante  $K_{Probe1}$ :

$$K_{Probe1} = \frac{K'}{S} = \frac{7,13 \cdot 10^{-4}}{1,76 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2\text{L}^{-2}} = 4,05 \cdot 10^6 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}$$

### 3.4 Ergebnisse

Für die weiteren Proben ergibt sich nach der obigen Rechnung:

Tabelle 3: Werte für $K'$		
Probe 1	Probe 2	Probe 3
$K'_1 = 7,13 \cdot 10^{-4}$	$K'_2 = 1,63 \cdot 10^{-4}$	$K'_3 = 1,08 \cdot 10^{-3}$

Daraus ergibt sich der Mittelwert  $\overline{K}' = 6,54 \cdot 10^{-4}$ .

Durch Umformen der Gleichung (10) und Einsetzen erhält man die Komplexbildungskonstante  $K$ :

$$K = \frac{\overline{K}'}{S} = \frac{6,54 \cdot 10^{-4}}{1,76 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2\text{L}^{-2}} = 3,71 \cdot 10^6 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}$$

### 3.5 Interpretation und Fehlerdiskussion

An den abweichenden Werten von  $K'$  sieht man, dass es vermutlich einige Fehler bei der Durchführung des Versuches gab. Allerdings weichen die Werte nicht sehr signifikant voneinander ab, sodass man davon ausgehen kann, dass kein gravierender Fehler vorliegt.

Mögliche Fehlerquellen könnten zum Beispiel Pipettier- und Titrationsfehler sein. Auch bei der graphischen Bestimmung des Äquivalenzpunktes können Ungenauigkeiten auftreten, da hier die Konzentration des Silberdiamminkomplexes bestimmt wird, die die Rechnung maßgeblich beeinflusst.

## 4 Literatur

Skript: „S. Schneider *Physikalisch-chemischer Teil des Praktikums*, RWTH Aachen, Zugriff 12. Februar 2014“.