



Ag(I)-Verbindungen: Fällungs- und Komplexbildungs- Gleichgewichte am Beispiel der s/w-Fotografie

Steffen Eller; Katja Neuner, WS 02/03; Britta Reidelbach, WS 16/17

Gliederung

1	Silber	2
1.1	Vorkommen	2
1.2	Verwendung	2
2	Fällungs-Gleichgewichte	2
2.1	Anwendung in der Fotografie	2
2.2	Fällungs-Gleichgewichte – chemische Grundlagen.....	4
2.2.1	Das Löslichkeitsprodukt	4
2.2.2	Ausfällen von Salzen	4
3	Komplexbildungs-Gleichgewicht.....	4
3.1	Anwendung in der Fotografie	4
3.2	Komplex-/Koordinations-Verbindungen	5
3.2.1	Nomenklatur von Komplexen.....	5
3.2.2	Ligandenfeld-Theorie	5
3.2.3	Komplexbildungs-Gleichgewichte und Komplex-Stabilität	6
4	Entwicklung eines Schwarz-Weiß-Fotos	6

Einstieg: In vielen Krimis werden verschiedenste Methoden in der Kriminal-Technik beschrieben z. B., dass aus der spiegelnden Schicht eines Spiegels ein Foto des zuletzt Davorgestandenen entwickelt werden kann. Ob dies Verfahren tatsächlich durch unsere Kriminal-Polizei verwendet werden kann, beschreibt der folgende Vortrag.

1 Silber

1.1 Vorkommen



Abb. 1: Silberglanz (Ag₂S) [9]



Abb. 2: Hornsilber (AgCl) [10]

1.2 Verwendung



Abb. 3: Silberschmuck [11]



Abb. 5: Tafel-Silber [13]



Abb. 4: Silber-Münze [12]

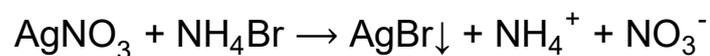


Abb. 6: Fotografie [14]

2 Fällungs-Gleichgewichte

2.1 Anwendung in der Fotografie

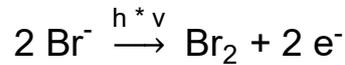
Bei der Herstellung von Filmen und fotografischen Material werden Silberbromid und Silberiodid $w = 2 - 5\%$ in Gelatine-Schichten eingebettet. Hierzu wird Silberbromid aus einer Silbernitrat- und Ammoniumbromid-Lösung gefällt:



Bei der **Belichtung** gelangen die Elektronen des Bromid-Anions aus dem Valenzband ins Leitungsband und werden somit zu beweglichen Foto-Elektronen. Da nur blaues Licht

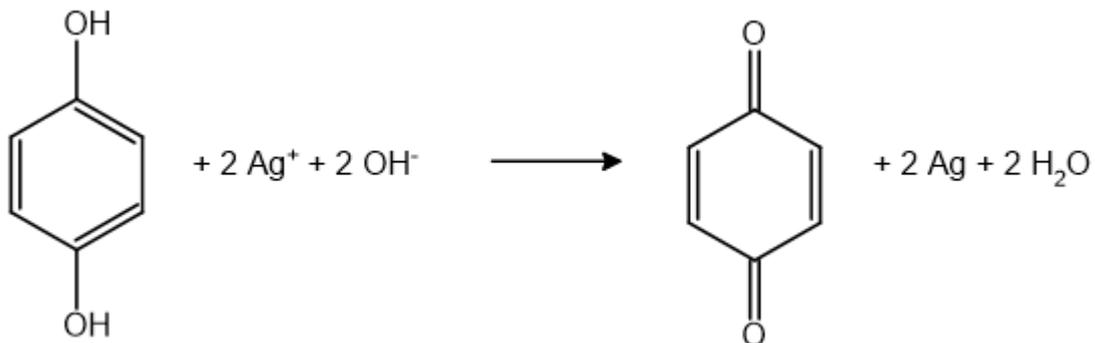
und UV-Licht diesen Elektronen-Übergang anregen können, müssen für die anderen Spektral-Farben, zusätzlich Sensibilisierungs-Farbstoffe auf dem Film-Material vorhanden sein. Diese werden durch langwelligeres Licht angeregt und übertragen somit die Elektronen.

Diese Elektronen reduzieren die Silber-Kationen, die ihren Platz im Ionen-Gitter aufgrund des geringen Ionen-Charakters von Silber-Halogeniden verlassen können zu elementarem Silber:



Somit entstehen durch die Belichtung Silber-Atome (Latentbild-Keime) auf den Zwischen-Gitterplätzen, die ein noch unsichtbares (latentes) Bild erzeugen und Brom, das in der Gelatine gebunden wird.

Beim **Entwickeln** werden durch eine alkalische, wässrige Lösung eines Reduktionsmittels, wie zum Beispiel Hydrochinon, Brenzcatechin oder Aminophenole, an den Latentbild-Keimen weitere Silber-Kationen zu elementarem Silber reduziert:



Durch diese Reaktion entsteht das sichtbare Bild. Hierbei werden Elektronen des Entwicklers auf die Latentbild-Keime übertragen und der Entwickler selbst oxidiert. Diese Elektronen reduzieren dann benachbarte Silber-Kationen. An den Stellen, die beim Fotografieren intensiver belichtet wurden und somit mehr Latentbild-Keime enthalten, wird mehr Silberbromid reduziert als an den weniger intensiv belichteten Stellen.

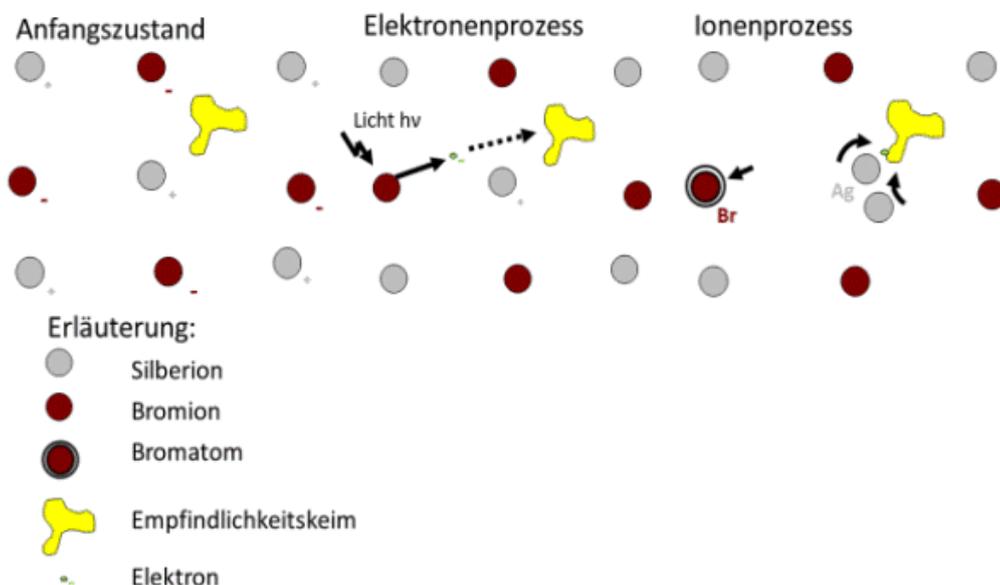
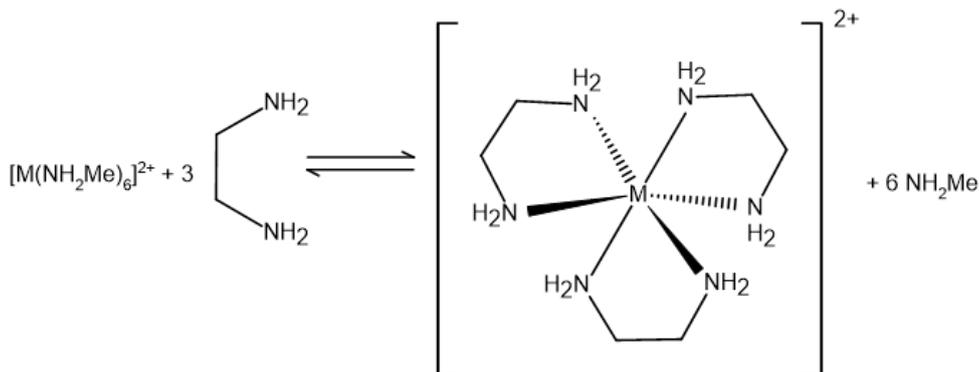


Abb. 7: Schematische Darstellung zur Entstehung des latenten Bildes

Silberbromid beschichtet ist, durch das Negativ hindurch belichtet werden. Das belichtete Fotopapier wird dann wie der Film entwickelt und fixiert, um das Bild zu erhalten.

3.2 Komplex-/Koordinations-Verbindungen

Komplexe sind Verbindungen, in denen ein Zentral-Atom oder ein Zentral-Ion von mehreren Liganden in räumlich regelmäßiger Anordnung umgeben ist. Diese Liganden können sowohl Atome als auch Moleküle oder Ionen sein. Außerdem können sie eine oder mehrere Bindungen mit dem Zentral-Teilchen eingehen, d. h. sie sind ein- oder mehrzählig. Komplexe mit mehrzähligen Liganden werden auch Chelat-Komplexe genannt. Deren Bildung durch den Austausch von einzähligen durch mehrzählige Liganden ist durch die damit zusammenhängende Entropie-Zunahme begünstigt:



3.2.1 Nomenklatur von Komplexen

Für Komplex-Salze gilt:

1. Name des Kations
2. Name des Anions

Für das Komplex-Ion gilt:

1. **Liganden-Zahl** (in griechischen Zahl-Wörtern)
2. **Art des Liganden** (negativ geladene Liganden enden auf -o)
3. **Zentral-Teilchen** (bei anionischen Komplexen: lateinischer Name mit Endung auf -at)
4. **Oxidationsstufe des Zentral-Teilchens** (in Klammern und römischen Zahlen)

Beispiel:



Diamminsilber(I)-chlorid

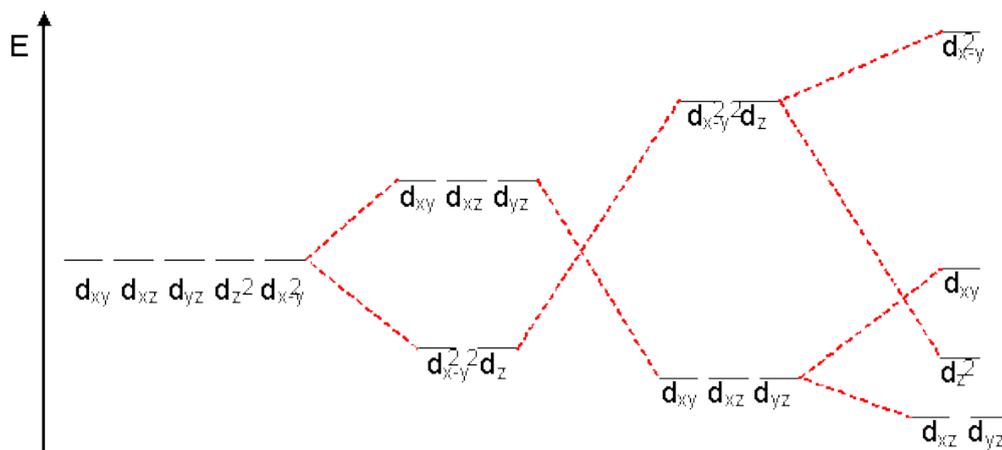


Natrium-di(thiosulfato)argentat(I)

3.2.2 Ligandenfeld-Theorie

Die Ligandenfeld-Theorie beschäftigt sich mit den Wechselwirkungen zwischen den Elektronen der Liganden und den Elektronen der Zentral-Teilchen. Die meisten Zentral-Teilchen von Komplexen sind die Metalle oder die Metall-Kationen der Nebengruppen-Elemente. Diese besitzen unvollständig aufgefüllte d-Orbitale, die bei den isolierten Atomen oder Ionen energiegleich (= entartet) sind. Wird das Zentral-Teilchen von Liganden umgeben, kommt es zu elektrostatischer Abstoßung zwischen den Elektronen in den d-Orbitalen der Zentral-Teilchen und den Elektronen der Liganden. Aus diesem Grund wird die Energie der d-Orbitale, die auf den Koordinationsachsen liegen, erhöht. Die Energie

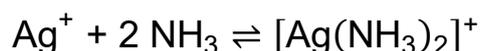
der d-Orbitale, die zwischen den Koordinationsachsen liegen, wird erniedrigt. Welche Orbitale energetisch erhöht bzw. erniedrigt werden hängt von der räumlichen Anordnung der Liganden ab, wie folgendes Beispiel zeigen soll:



Durch die Ligandenfeld-Theorie lassen sich Eigenschaften von Komplexen, wie zum Beispiel magnetisches Verhalten oder Absorptionsspektren, klären oder voraussagen.

3.2.3 Komplexbildungs-Gleichgewichte und Komplex-Stabilität

Für das Komplexbildungs-Gleichgewicht:



lautet das Massenwirkungsgesetz:

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

Dabei ist „K“ die Komplexbildungs- oder Stabilitätskonstante. Der reziproke Wert „1/K“ ist die sogenannte Komplexzerfalls- oder Dissoziationskonstante. Je größer der Wert für „K“ ist, desto weiter liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite und desto stabiler ist der Komplex. Bei der Stabilität von Komplexen unterscheidet man die thermodynamische von der kinetischen Stabilität. Bei der thermodynamischen Stabilität wird die Änderung der freien Enthalpie „G“ betrachtet. Ein Komplex ist hingegen kinetisch stabil, wenn ein Austausch seiner Liganden gar nicht oder nur sehr langsam erfolgt.

4 Entwicklung eines Schwarz-Weiß-Fotos

Für die Entwicklung eines Schwarz-Weiß-Fotos im Rahmen des Vortrages wurde mit Hilfe einer selbstgebauten Lochbild-Kamera ein Negativ erstellt.



*Abb. 8: selbstgebaute Lochbild-Kamera nach [8]
Wasser-Glas zum Größen-Vergleich*

Im Rahmen des Vortrages wurde das Negativ in ein Positiv verwandelt. Hierzu wurde abgedunkelten Hörsaal ein weiteres Fotopapier durch das erhaltene Negativ beleuchtet. Hierzu wurden auf ein schwarzes Tonpapier das Fotopapier und das Negativ gelegt und mit einer Glas-Platte fixiert. Die Glas-Platte diente für die Planage und den engen Kontakt zwischen den Papieren. Anschließend wurde mit einer 25-Watt-Glühlampe aus einer Entfernung von circa 0, m für circa 3 s belichtet. Die Entfernungsangabe und die Belichtungszeit wurden in den Vorbereitungsversuchen durch Probieren ermittelt. Anschließend wurde das belichtete Fotopapier in das Entwickler-Bad gegeben und nachdem aus dem latenten Bild ein sichtbares Foto entstanden war, der Entwicklungsprozess im Stopp-Bad mit Wasser beendet. Das Fotopapier wurde dann in das Fixier-Bad und in ein weiteres Wasser-Bad gegeben und somit wurde schließlich das lichtunempfindliche Positiv erhalten.



*Abb. 9: Nach Fotografie mit der selbstgebauten Lochbild-Kamera enthaltenes Negativ [8]
(Hinweis: entsteht gespiegelt!)*



*Abb. 10: Umkehr-Prozess: das Positiv.
Spiegelung verschwindet wegen Durchlicht-Belichtung [8]*

Zusammenfassung: Silber kommt in der Natur als Silberglanz oder Hornsilber vor. Verwendet werden sowohl elementares Silber als auch Silber-Salze. Für die Fotografie werden Silberbromid und -iodid als fotografisches Material eingesetzt. Das licht-sensitive Silberbromid wird bei Anregung zu elementarem Brom und Silber. Die Silber-Atome bilden die Latentbild-Keime. Erst beim Entwickeln entsteht ein sichtbares Bild durch eine Redox-Reaktion mit dem Entwickler. Mit Hilfe der Fixiersalz-Lösung wird das restliche Silberbromid in den wasserlöslichen Dithiosulfatoargentat(I)-Komplex überführt und vom Film gewaschen. Das erhaltene Negativ kann dann auf ein Fotopapier übertragen und wie der Film entwickelt werden.

Bei Komplexen handelt es sich um Verbindungen bei denen ein Zentral-Atom oder Zentral-Ion von mehreren Liganden umgeben ist. Dies können Atome, Verbindungen oder

Ionen sein. Es wird zwischen ein- und mehrzähligen Liganden unterschieden. Die räumliche Struktur von Komplexen kann über die Ligandenfeld-Theorie beschrieben werden. Hierfür ist die Abstoßung der Elektronen in den d-Orbitalen entscheidend. Nicht alle Komplexe sind gleichermaßen stabil. Die Komplexbildungskonstante kann dabei über das Massenwirkungsgesetz berechnet werden. Zudem wird zwischen der thermodynamischen und kinetischen Stabilität unterschieden.

Abschluss: Für die Fotografie wird eine Licht-Quelle und ein fotosensitiver Film aus Silberbromid benötigt. Die spiegelnde Schicht eines Spiegels besteht heutzutage entweder aus einer dünnen Schicht metallischem Silber oder Aluminium auf einer Glas-Scheibe. Das aufgetragene Silber liegt somit bereits elementar vor und wird nicht wie bei einem Film erst an den belichteten Stellen zu elementarem Silber. Diese Methode der forensischen Untersuchung entspringt dementsprechend der Fantasie des Krimi-Autors.

Quellen:

1. A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin - New York 1985
2. H. P. Latscha, H. A. Klein, Anorganische Chemie, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg 1994
3. E. Riedel, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin - New York 1999
4. C. E. Mortimer, Chemie - Das Basiswissen der Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York 1996
5. J. E. Huheey, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin - New York 1988
6. J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), CD Römpp Chemie Lexikon Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York 1995
7. Meyers Lexikonredaktion (Hrsg.), Duden - Grundwissen Chemie, Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus AG, Mannheim 1995
8. R. Merz, D. Findeisen, Fotografieren mit der selbstgebauten Lochkamera, Augustus Verlag, Augsburg 1997
9. Silberglanz: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Acanthite-113670.jpg?use-lang=de>; Urheber: Rob Lavinsky, iRocks.com – CC-BY-SA-3.0; 10.12.2020
10. Hornsilber: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chlorargyrite-154273.jpg?use-lang=de#mw-jump-to-license>; Urheber: Manfred Groß; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland“; 10.12.2020
11. Silberschmuck: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bigcurbchain2.jpg?use-lang=de>; Urheber: Asarelah; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 international“; 10.12.2020
12. Silbermünzen: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:WEST_GERMANY_-_5_MARKS_1951_a_-_Flickr_-_woody1778a.jpg; Urheber: Jerry „Woody“; Lizenz: [Creative Commons Attribution-Share Alike 2.0 Generic](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/); 10.12.2020
13. Silberbesteck: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lysningssilver_-_Hallwylska_museet_-_64966.tif?uselang=de; Urheber: [Hallwyl Museum](http://Hallwyl_Museum) / CC BY-SA; 10.12.2020
14. Kamera: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Studijskifotoapararat.JPG?use-lang=de>; Urheber: Janeznovak; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 10.12.2020
15. Lochkamera und Schwarz-weiß-Bilder: Walter Wagner.