

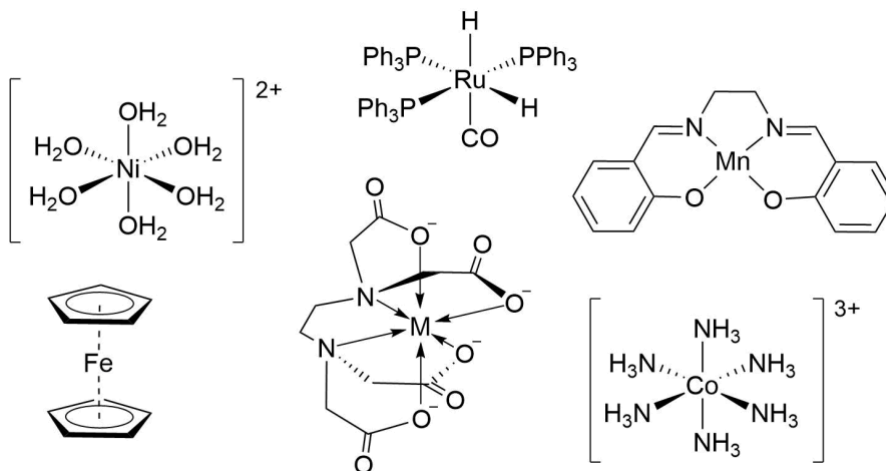
Kapitel 6

Komplexbildung und Löslichkeit

Konzepte der Komplexchemie

Fällungen und Löslichkeitsprodukt

Assistenten:

Andreas Brenig (abrenig@ethz.ch)Andrea Blankenship (andrea.blankenship@chem.ethz.ch)

1 Allgemein

Ziele

- Einführung in die Konzepte der Komplexbildung
- Veranschaulichung von Fällungen und Löslichkeitsprodukt
- Gleichgewicht der Reaktionen und Abhängigkeit von der Umgebung
- Beobachten von Veränderungen und verstehen, was passiert

Am Schluss sollten folgende Aspekte erklärt werden können:

- Definitionen und Modell der Komplexbildung
- Parameter, die die Stabilität von Komplexen beeinflussen
- Unterschiede zwischen ein- und mehrzähligen Liganden sowie den Chelat-Effekt
- Komplexbildung und Fällungen als Gleichgewichtsreaktionen
- Berechnung der Ionenkonzentration in unterschiedlichen Lösungen
- Bedeutung der Komplexe für die verschiedenen Fachrichtungen, z.B.
 - UWIS: Abwasserreinigung (Fällungsstufe), Ökogleichgewichte und Einfluss von Abwasser
 - ERD: Sedimentation in Gewässern
 - AGR: Anreicherungen und Abbau in der Landwirtschaft
 - LM: Vitamin B12

2 Theorie

2.1 Konzept der Komplexbildung

2.1.1 Einführung

Metallkomplexe sind Verbindungen, bei denen um ein Metallion (oder -atom) Moleküle oder Ionen angeordnet sind. Das Metallion nennt man Metallzentrum oder Zentralion, die darum herum angeordneten Moleküle oder Ionen werden als Liganden bezeichnet. Die Anzahl Liganden, welche um ein Metallzentrum angeordnet sind, wird durch die Koordinationszahl (KZ) beschrieben. Dasjenige Atom des Liganden, das direkt ans Metallzentrum gebunden ist, bezeichnet man als Ligandatome.

2.1.2 Konzept der Lewis-Säure

Ein nützliches Konzept zur Erklärung der Komplex-Bindungen ist dasjenige der Lewis-Säuren und -Basen. Als Lewis-Säure definiert man eine Verbindung, die in der Lage ist, durch Aufnahme eines Elektronenpaars (einer Base) eine Bindung einzugehen. Analog ist die Lewis-Base im Besitz eines Elektronenpaars mit dem sie eine Bindung mit einer Lewis-Säure eingehen kann.

Definition

Lewis-Säuren sind Elektronen-Akzeptoren, da sie einen Elektronen-Mangel haben. Lewis-Basen sind Elektronen-Donoren, da sie einen Elektronen-Überschuss haben. Sie stellen die Elektronen zur Bildung einer dativen Bindung zur Verfügung.

2.1.3 Metallkomplexe

Die Bindungen zwischen Metallzentrum und Liganden können als Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung beschrieben werden. Die Bindung ist dabei aber um einiges stärker als eine reine Wechselwirkung und wird deshalb auch dative Bindung genannt. Je nach Komplex zeigt sie mehr ionischen oder mehr kovalenten Charakter.

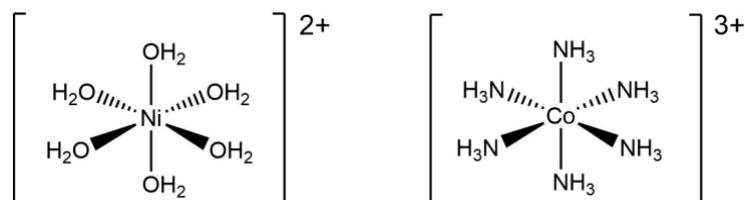


Abbildung 1 Zwei typische oktaedrische Komplexe mit Nickel(II) bzw. Cobalt(III) als Zentralion und jeweils sechs Liganden.

Das Metallzentrum fungiert dabei meist als Lewis-Säure, während die Liganden als Lewis-Basen die Elektronen beisteuern.

Ein Ligand besitzt ein oder mehrere Haftfunktionen (D). Die Zahl der Haftfunktionen in einem Liganden ist die Zähigkeit des Liganden. Diese Haftfunktionen können am Metallzentrum Koordinationsstellen besetzen. Die höchst mögliche bzw. tatsächliche Zahl der Haftfunktionen am Metallzentrum entspricht der Koordinationszahl (KZ). Diese hängt ab von:

- der Ladung des Metallzentrums
- der Ladung der Liganden
- den Grössenverhältnissen
- den Abstossungskräften zwischen den Liganden
- der elektronischen Struktur der Bindungspartner

Die geometrische Anordnung der Donoren um das Metallzentrum ist das Koordinationspolyeder.

2.1.4 Ligandenfeldtheorie und spektrochemische Reihe

Welche Strukturen, Farbe und welches magnetische Verhalten ein Übergangsmetallkomplex besitzt, lässt sich unter anderem durch die Ligandenfeld-Theorie beschreiben. Dabei werden die d-Orbitale des Metallions betrachtet.

Je nach Anordnung der Liganden um das Metallzentrum wirken auf einige d-Orbitale bestimmte Abstossungskräfte. Als Folge davon benötigt die Besetzung der von der Abstossung betroffenen Orbitale mehr Energie im Vergleich zu den anderen. Das heisst, Orbitale, welche in Richtung der Liganden ausgerichtet sind, werden energetisch angehoben, während die restlichen entsprechend energetisch abgesenkt werden. Das ist nötig, weil die Summe der Orbitalenergien erhalten bleiben muss. Die Grösse der Aufspaltung der Orbitalenergien entspricht dem Feldstärkeparameter Δ und ist Ursache für eine Reihe von Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe.

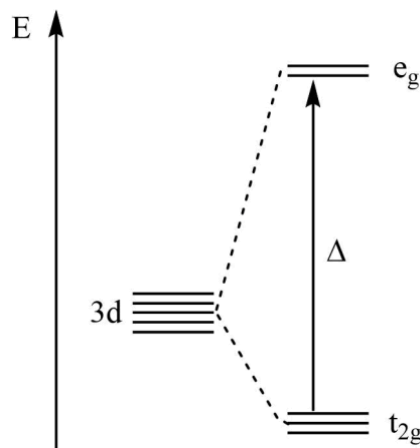


Abbildung 2 Aufspaltung der Energien der fünf 3d-Orbitale am Beispiel eines oktaedrischen Komplexes. Dabei werden drei Orbitale energetisch abgesenkt (t_{2g}) und zwei energetisch angehoben (e_g).

Spektrochemische Reihe der Liganden ^[1]

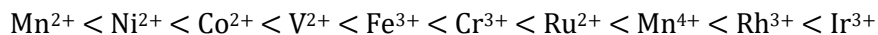
Die Aufspaltung der entarteten d-Orbitale (Feldstärkeparameter Δ , siehe auch Abb. 2) ist unter anderem bei gleicher Geometrie des Feldes (gleichem Koordinationspolyeder) von den Liganden abhängig. Die Liganden können nach ihrer Stärke, welche spektrochemisch bestimmt wird, geordnet werden (zunehmendes Δ von links nach rechts):



Dabei werden Liganden, die ein kleines Δ verursachen als schwache Liganden bezeichnet (z.B. I^- , Br^- oder S^{2-}). Liganden, die zu einem grossen Δ führen, heissen entsprechend starke Liganden (z.B. NO_2^- , CO oder CN^-).

Spektrochemische Reihe der Metallzentren ^[2]

Bei gleichen Liganden ist die Aufspaltung der d-Orbitale abhängig von den Eigenschaften des Übergangsmetalls:



So kann es vorkommen, dass in einer Lösung mit einem Metallkomplex schwacher Aufspaltung durch Zugabe eines Salzes ein neuer Komplex gebildet werden kann, da der neue Komplex durch die höhere Aufspaltung besser stabilisiert werden kann.

Stabilität der Komplexe

Zusammenfassend wird der Feldstärkeparameter Δ von folgenden Faktoren beeinflusst:

1. Oxidationsstufe des Metallions $\rightarrow \Delta$ steigt mit steigender Ionenladung des Metallions
2. Art des Metallions \rightarrow siehe spektrochemische Reihe der Metallzentren
3. Zahl und Geometrie der Liganden \rightarrow siehe Aufspaltungsschema zu Beginn der Ligandenfeldtheorie
4. Art der Liganden \rightarrow siehe spektrochemische Reihe der Liganden

Je grösser der Feldstärkeparameter Δ ist, desto stärker wird das Metallzentrum durch Bindung der Liganden stabilisiert und umso stabiler ist der gebildete Komplex.

Farbe der Komplexe

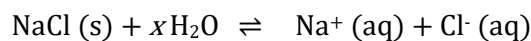
Die Komplexe, die im Praktikum betrachtet werden, absorbieren bestimmte Wellenlängen des sichtbaren Lichtes. Das absorbierte Licht liefert Energie für die Anregung eines Elektrons in ein leeres Orbital. Muss dafür Δ überwunden werden, entspricht die benötigte Anregungsenergie häufig einer Wellenlänge des sichtbaren Spektrums. Das reflektierte Licht, das nicht absorbiert wird, wird als Farbe wahrgenommen. Diese entspricht der Komplementärfarbe der absorbierten Wellenlänge.

Bei einer Änderung des Elektronensystems (z.B. durch Ligandenaustausch) ändert sich die absorbierte Wellenlänge. Dadurch ändert sich auch die beobachtete Farbe. Das heisst, wenn ein Ligandenaustausch stattfindet, ist eine Farbänderung beobachtbar.

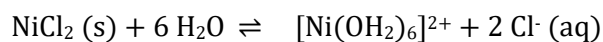
2.1.5 Ionisch Verbindungen im festen und gelösten Zustand

Klassische salzartige (ionische) Verbindungen wie NaCl (Kochsalz) bilden im Festkörper ein Kristallgitter, das aus Kationen (hier Na^+) und Anionen (hier Cl^-) aufgebaut ist. Der Kristall wird zusammengehalten durch die starken elektrostatischen Anziehungskräfte, die zwischen den Ionen verschiedener Ladung wirken.

Beim Lösen dieser ionischen Verbindung (hier: NaCl in Wasser) müssen die Anziehungskräfte überwunden werden.



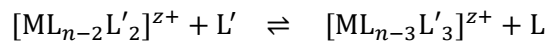
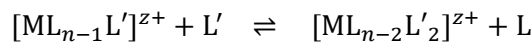
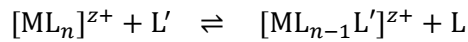
Im Falle von Na^+ und Cl^- ist die Anzahl der koordinierten Wassermoleküle (x) nicht genau definiert, darum wurden die Ionen mit (aq) gekennzeichnet. Vielfach ist aber die Anzahl Teilchen in der unmittelbaren Umgebung genau bestimmbar. In diesem Fall spricht man von einer Komplexbildung. Ein Beispiel dafür ist das Lösen von Nickel(II)chlorid in Wasser:



2.1.6 Ligandenaustauschreaktionen

Beim Lösen eines Salzes wird davon ausgegangen, dass die Ionen vollkommen vom Lösungsmittel umgeben sind, und dass das Lösungsmittel auch als Ligand fungiert. In wässrigen Lösungen spricht man dann von Aquakomplexen. Sie gelten als Referenz zur Bestimmung der Komplex-Eigenschaften.

Unmittelbar «nach» der Aquatisierung können die Wassermoleküle durch stärkere Liganden ausgetauscht werden. Dies folgt immer auf die Zugabe eines stärkeren Liganden bzw. bei einer Störung des Systems (z.B. durch Erhitzen oder Abkühlen). Unter diesen Ligandenaustauschreaktionen versteht man Reaktionen der Art:



Dabei beschreibt M wiederum das Metallzentrum. Dieses Zentrum kann von zwei verschiedenen Liganden (L und L') koordiniert werden.

Diese Austauschreaktion kann so lange weitergeführt werden, bis alle ursprünglichen Liganden L durch L' ersetzt worden sind. Die Reaktionen beschreiben jeweils ein Gleichgewicht. Entsprechend kann für jedes Gleichgewicht eine Gleichgewichtskonstante formuliert werden. Die Komplexbildungskonstanten K_i sind für Aquakomplexe mit $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung definiert. Für die erste Reaktion ergibt sich dann:

$$K_1 = \frac{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{L}']}{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{L}']}$$

Die eckigen Klammern und Ladungen der Komplexe wurden in der Gleichung der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Klammern beziehen sich hier auf die Konzentrationen der Spezies. Allgemein formuliert ergeben sich daraus die Stufenkomplexbildungskonstanten K_i :

$$K_i = \frac{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{n-i}\text{L}'_i]}{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_i][\text{L}'^i]}$$

Die Bruttokomplexbildungskonstante β_b ergibt sich aus dem Produkt aller Stufenkomplexbildungskonstanten K_i :

$$\beta_b = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

Aquakomplexe

Fast alle einfach, zweifach und einige dreifach positiv geladene Kationen bilden Aquakomplexe. Nicht nur das freie Wasser in Lösung ist deprotonierbar, sondern auch Wasser, das an einem Metallzentrum koordiniert ist. Im Allgemeinen ist der $\text{p}K_S$ -Wert von Wasser, welches im Komplex gebunden ist, kleiner als derjenige von freiem Wasser. Die Säurestärke von Wasser wird durch Koordination also erhöht. Es kann passieren, dass bei einer pH-Erhöhung schwerlösliche Hydroxide gebildet werden. Sie sind durch Säurezugabe wieder löslich oder bilden im noch stärker alkalischen Bereich wieder Komplexe und lösen sich auf diese Weise auf.

Einfluss von Protonen

Viele Liganden sind auch Basen (z.B. Ammoniak). Man muss daher in wässriger Lösung immer die Konkurrenz zwischen Metallzentren und Protonen für die Liganden-Reaktionen berücksichtigen. Die Komplexbildung wird gegenüber der Protonierung durch eine pH-Erhöhung begünstigt. Wenn der pH-Wert der Lösung durch Zugabe einer Protonenquelle erniedrigt wird, kann es passieren, dass die Liganden im Komplex protoniert werden. Sie verlieren dadurch ihre Eigenschaft, an das Metallzentrum zu koordinieren, da ihr Elektronenpaar nun zur kovalenten Bindung zum Proton verwendet wird. Aus diesem Grund darf der Einfluss des Umfelds, insbesondere bei schwachen Basen, nicht vernachlässigt werden.

2.1.7 Chelatkomplexe

Die bisher besprochenen Liganden koordinieren nur über ein Atom an das Metallzentrum. Sie sind einzähnige Liganden. Dazu gehören zum Beispiel H_2O , NH_3 , X^- (Halogenide), SCN^- , NCS^- , NO_2^- und CN^- . Eine spezielle Stellung nehmen Liganden ein, die mit mehreren Ligandatomen an ein und demselben Metallzentrum koordinieren können (wie zu Beginn bereits erwähnt, besitzen sie mehrere Haftfunktionen (D)). Dabei entstehen meist 5-Ringe, welche extrem stabil sind. Diese mehrzähligen Liganden werden aus diesem Grund auch als Chelatliganden bezeichnet. Beispiele dafür sind Ethylendiamin $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (kurz: en), Glycinat $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$, Oxalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ oder Ethylendiamintetraacetat (kurz: EDTA⁴⁻).

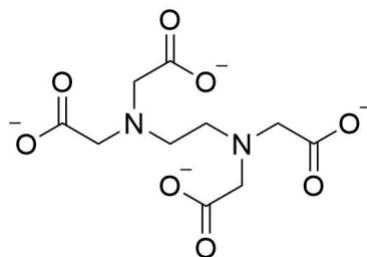


Abbildung 3 Der sechszählige Chelatligand EDTA⁴⁻.

Wenn EDTA⁴⁻ um ein Metallzentrum angelagert ist, sieht die Struktur folgendermassen aus:

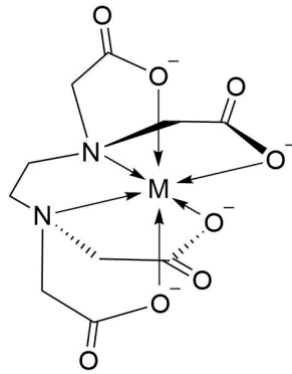
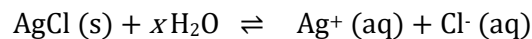


Abbildung 4 Ein an EDTA gebundenes Metallzentrum M.

2.2 Fällungsreaktionen und Löslichkeit

Das Gleichgewicht zwischen gelöster Substanz und Festkörper wird (im Falle von ionischen Verbindungen) durch das Löslichkeitsprodukt K_L beschrieben. So kann zum Beispiel für Silberchlorid (AgCl) das Löslichkeitsgleichgewicht wie folgt beschrieben werden:



mit der Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Da die Aktivität eines Festkörpers in einer Lösung konstant ist, wird das Löslichkeitsprodukt beschrieben durch:

$$K_L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K \cdot [\text{AgCl}] = 1.7 \cdot 10^{-10}$$

Die Einheit von K_L ist M^2 bzw. $(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})^2$. Der Einfachheit halber werden in der Literatur aber jeweils nur die Zahlenwerte angegeben. Häufig findet man auch die Werte der negativen Zehnerlogarithmen von K_L , die als $\text{p}K_L$ bezeichnet werden. Mithilfe des Löslichkeitsproduktes kann man berechnen, wie viel eines schwerlöslichen Salzes sich löst, das heisst, wie gross die Konzentration einer gesättigten Lösung ist.

2.2.1 Gesättigte Lösungen

In gesättigten Lösungen befindet sich das System in einem Gleichgewicht, d.h. gleich viele Ionen gehen in Lösung wie auch als Salz wieder ausfallen. Es ist wichtig, die Ionenkonzentrationen zu kennen, um weitere Reaktionen abschätzen zu können.

Beim Lösen von AgCl gehen gleich viele Silber(I)- wie Chloridionen in Lösung, also gilt:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x$$

Daher ist:

$$K_L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x^2$$

$$x = \sqrt{K_L} = 1.3 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Die Konzentration sowohl der Ag^+ - als auch der Cl^- -Ionen in einer gesättigten Lösung beträgt also $1.3 \cdot 10^{-10} \text{ M}$. Dabei bestimmt immer das schwerstlösliche Salz die Konzentration der beteiligten Ionen.

2.2.2 Überschuss eines Ions

Beim Ausfällen eines Ions als schwerlösliche Verbindung geht man im Allgemeinen so vor, dass man das Gegenion in grossem Überschuss zur Lösung zugibt. Dadurch wird die Löslichkeit verringert.

2.2.3 Mehrfachelektrolyten

Bei Salzen, die mehrfach geladene Ionen enthalten, können analog dieselben Berechnungen durchgeführt werden, wobei aber die Gleichungen leicht modifiziert werden müssen. Diese werden im Seminar kurz vorgestellt.

2.2.4 Aufgaben

- 1) Wie viel PbI_2 (s) löst sich in reinem Wasser? Die Löslichkeitskonstante beträgt $K_L(\text{PbI}_2) = 10^{-8}$.
- 2) Wie viel PbI_2 (s) löst sich in einer 0.1 M Natriumiodid-Lösung (NaI)?
- 3) Wie viel PbI_2 (s) löst sich in einer 0.1 M Bleinitrat-Lösung ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)? Welchen Einfluss haben die Nitrat-Ionen?

2.3 Beispiele

2.3.1 Wichtige Metallionen in der Umwelt

Die Kationen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} existieren weit über den Umwelt-pH-Bereich hinaus als Aqua-Ionen und werden auch als solche transportiert. Besondere Anforderungen stellt der Durchtritt durch biologische Membranen. Alle vier Ionen sind in der Lage, ihre chemische Hülle sehr rasch zu wechseln. In der Regel bewegen sie sich relativ zu einer stationären (Gestein, Boden) oder quasi-stationären Phase (Makromoleküle, Zellwände, Gewebe). Lange Verweilzeiten resultieren in mineralischer Verpackung, was auch in Organismen an der Tagesordnung ist. Dies betrifft insbesondere Ca(II) in Kalk, Marmor, Muschelkalk (CaCO_3) und in Calciumphosphaten (z.B. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$).

Von den Übergangsmetall-Kationen sind im Konzentrationsbereich unterhalb von 10^{-4} M und $\text{pH} < 8$ die Aqua-Ionen Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} in reinem Wasser realistisch – im Gegensatz zu V(IV, V) , Cr(III) , Fe(III) , Co(III) und Mo(IV, V, VI) . Letztere existieren in Gewässern entweder als kolloidale¹ oder feste Hydroxide oder als gelöste oder adsorbierte² Komplexe mit organischen Liganden.

2.3.2 Kesselstein oder Kalkablagerungen in der Pfanne

Beim Kochen von hartem Wasser, welches eine hohe Konzentration an Ca^{2+} aufweist, verschiebt sich das Gleichgewicht des gelösten CO_2 zu einem höheren pH, worauf CaCO_3 ausfällt. Der Grund ist die Erniedrigung der H^+ -Konzentration, wodurch vermehrt CO_3^{2-} -Ionen gebildet werden, welche wiederum mit Ca^{2+} reagieren.

¹ Chemische Eigenschaft eines Stoffes, der in einem Lösungsmittel zwar keine echte Lösung bildet, aber so fein verteilt ist, dass er von üblichen Filtern nicht zurückgehalten und lichtmikroskopisch nicht erkennbar ist. ^[3]

² Chemische Eigenschaft eines Feststoffes, der fein verteilt bzw. porös ist und sich durch eine grosse Oberfläche auszeichnet, dabei bindet er selektiv Gase oder in Flüssigkeit gelöste Stoffe, Beispiel: Aktivkohle, Kieselgel. ^[3]

3 Experimente

Zu beachten

Ist in der Versuchsanleitung von Wasser die Rede, soll deionisiertes Wasser verwendet werden. Achtung: deionisiertes Wasser darf nicht getrunken werden, da im Körper ein Ionenaustausch zum Ausgleich der Ionenkonzentration stattfindet und somit ein akuter Ionenmangel auftritt. Dies ist lebensgefährlich.

Sicherheit

Die persönliche Sicherheitsausrüstung besteht wie bei grundsätzlichen allen Laborversuchen aus Schutzbrille, Labormantel und Schutzhandschuhen.

Zusätzliche Informationen zu Sicherheit und Ökologie

Gefahren- und Sicherheitshinweise zu allen verwendeten Chemikalien in den jeweiligen Versuchen finden sich im Appendix.

3.1 Liganden-Austauschreaktionen bei Übergangsmetallen

Vorgehen

- In je ein grosses Reagenzglas wird von den Chloriden CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 je etwa ein Viertel des grösseren Spatels vorgelegt und in ca. 10 mL Wasser gelöst, so dass die Farbe klar erkennbar ist.
- Es wird mit etwa 10 Tropfen 1M Salzsäure (HCl) angesäuert.
- Danach wird eine Spatelspitze Ammoniumchlorid (NH_4Cl) hinzugefügt.
- Anschliessend gibt man tropfenweise und unter intensivem Schütteln konzentrierte Ammoniaklösung ($\text{NH}_3(\text{aq})$) zu, bis die Farbe trotz weiterer Zugabe konstant bleibt (zur Kontrolle weitere 1-2 Tropfen zugeben).
- Um zu überprüfen, ob die Amminkomplexbildung umkehrbar ist, wird etwa ein Drittel der Amminkomplex-Lösung in ein weiteres Reagenzglas transferiert.
- Nun werden 1 bis 2 mL Wasser dazugegeben.
- Zum Schluss wird langsam konzentrierte Salzsäure dazu getropft.

Beobachtungen und Interpretation

- Welche Farbänderungen waren zu beobachten?
- Wofür für ein Nutzen hat das Ammoniumchlorid in diesem Experiment?
- Waren Chloridkomplexe zu sehen? Warum? (*Tipp*: siehe Kapitel 2.1.4 Spektrochemische Reihe der Liganden)
- Ist die Amminkomplex-Bildung umkehrbar? Aus welchem Grund?
- Welcher Parameter hat einen Einfluss auf die Farben?
- Was ist der Unterschied zwischen einem Salz und einem Komplex?

Ergänzungen

Bei Abbruch der NH_3 -Zugabe liegen vorwiegend folgende Komplexe in den drei Reagenzgläsern vor:

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Entsorgung

Der pH der gesammelten Lösungen wird gemessen und im entsprechenden Behälter für Metallsalze (sauer oder basisch) entsorgt. Alle Gefäße kurz mit deionisiertem Wasser spülen und dieses ebenfalls in den gleichen Behälter geben.

3.2 Einfluss des Milieus

Vorgehen

- In einem grossen Reagenzglas werden ca. $\frac{1}{4}$ Spatel Eisen(III)-sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) vorgelegt.
- Das Salz wird mit 1 mL Schwefelsäure (25 % H_2SO_4) versetzt (1x die kleine Pipette in der H_2SO_4 -Flasche).
- Die Suspension wird nun mit Wasser auf 10 mL verdünnt. VORSICHT: mögliche Wärmeentwicklung
- Von dieser Lösung werden nun 1-2 mL in ein kleineres Reagenzglas transferiert.
- Die restliche Lösung kann für Kontrollversuche verwendet werden.
- Weitere Lösungen werden zu der 1-2 mL-Lösung hinzugegeben:
 - a) sukzessiv konzentrierte Salzsäure (HCl) zugeben, bis sich die Farbe trotz weiterer Zugabe nicht mehr verändert
 - b) 1-2 Tropfen 1 M Kaliumrhodanid-Lösung (KNCS) zugeben, bis sich die Lösung verfärbt.

Beobachtungen und Interpretation

- Welche Farbänderungen waren zu beobachten?
- Was bewirkte die Ansäuerung durch Schwefelsäure? (*Tipp*: Beim Verdünnen entstehen Aquakomplexe.)
- Wie lässt sich die Stärke der Liganden beurteilen?
- Was für einen Einfluss hat der pH-Wert auf die Stärke der Liganden und wie konnten die schwachen Liganden ausgetauscht werden?

Ergänzungen und weitere Erklärungen

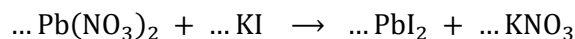
In a) bzw. b) werden Chlorokomplexe $[\text{FeCl}_n]^{3-n}$ bzw. Rhodanokomplexe $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ gebildet. Der höchste Chlorokomplex von Fe(III) ist der tetraedrische Komplex $[\text{FeCl}_4]^-$, während vom oktaedrischen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ aus oktaedrische $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ -Komplexe gebildet werden.

Entsorgung

Der pH der gesammelten Lösungen wird gemessen und im entsprechenden Behälter für Metallsalze (sauer oder basisch) entsorgt. Alle Gefäße kurz mit deionisiertem Wasser spülen und dieses ebenfalls in den gleichen Behälter geben.

3.3 Komplexbildung und Löslichkeit von schwerlöslichen Salzen

WICHTIG: Vor Beginn des Experiments soll die Menge des KI und Komplexons III anhand der folgenden Reaktionsgleichung berechnet und dem Assistenten zur Kontrolle gezeigt werden:



- $M(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 332.2 \text{ g/mol}$
- $M(\text{KI}) = 166 \text{ g/mol}$
- $m(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 80 \text{ mg}$
- $m(\text{KI}) = ?$

Beim Komplexon III handelt es sich um $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ mit molarer Masse $M = 372.24 \text{ g/mol}$. Es soll die Masse m des Komplexons III berechnet werden, um die gleiche Stoffmenge wie vom entstandenen PbI_2 zu erhalten.

Vorgehen

- Man löst 80 mg Bleinitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) in 2 bis 3 mL Wasser.
- Diese klare Lösung wird nun mit der berechneten Menge von Kaliumiodid (KI), gelöst in 2 bis 3 ml Wasser, versetzt. Dabei bildet sich sofort gelbes Bleiiodid (PbI_2).
- Die gebildete Suspension von PbI_2 wird auf etwa 10 mL verdünnt und mit der gleichen Stoffmenge von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ (Komplexon III) versetzt.
- Dann wird langsam, vorsichtig und unter ständigem Schütteln 1 M Natriumhydroxidlösung (NaOH) zugetropft, so dass gerade eine klare Lösung entsteht.
- Diese Lösung wird nun in zwei Teile A und B aufgeteilt:
 - A) Gesättigte Zinkchlorid-Lösung (ZnCl_2) zutropfen.
 - B) Mit 5 ml Wasser verdünnen und anschliessend tropfenweise mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzen.

Beobachtungen und Interpretation

- Wie sieht Komplexon III aus und über welche Atome koordiniert es an das Metallzentrum?
- Welche Farbänderungen waren zu beobachten?
- Was für ein Niederschlag war zu sehen bei Zugabe von
 - ZnCl_2 (*Tipp*: $[\text{Zn}(\text{EDTA})]^{2-}$ ist ein stabilerer Komplex als $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$.)
 - HCl (*Tipp*: Komplexon III wurde bei der Zugabe von NaOH deprotoniert.)
- Was passiert in den einzelnen Schritten?

Entsorgung

Die Lösungen werden auf ihren pH getestet und in den Behälter für saure Metallsalze gegeben der in der Kapelle steht.

Zusätzliche Informationen zu Sicherheit und Ökologie

- Komplexon III ist ein sehr guter Komplexbildner und darf nicht der Kanalisation zugeführt werden, da sonst schwerlösliche Schwermetalle in der Natur gelöst werden können, welche schädliche Auswirkungen auf die Umwelt haben.
- Toxizität von Blei-Verbindungen: Bleiverbindungen sind giftig und können vor allem bei andauernder Exposition zu chronischen Schädigungen führen. Blei ersetzt unter anderem Calcium in den Knochen. Es kann zudem bei Frauen zu Unfruchtbarkeit führen.

3.4 Kristallstrukturen im Festkörper

Vorgehen

- Knapp ein Viertel eines Spatels an Kobaltchlorid Hexahydrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, rotes Salz) wird in ein trockenes Reagenzglas gegeben.
- Nun wird das Reagenzglas mit einer Holzspanne gehalten und mit dem Föhn erhitzt. Durch die Hitze wird das eingelagerte Kristallwasser aus dem Salz entfernt. Es liegt nun eine reine Ionengitter-Struktur vor.
- Nun wird so wenig Wasser (<1 mL) zugegeben, dass sich das CoCl_2 gerade löst.
- Die Lösung wird dann bis zur Farbänderung mit dem Föhn erhitzt.
- Anschliessend wird die Lösung wieder abgekühlt.

Beobachtungen und Interpretation

- Welche Farbänderungen waren zu beobachten?
- Warum ändert sich auch in der Lösung die Farbe?
- Welche Liganden koordinieren an Cobalt in der Lösung bei Raumtemperatur und unmittelbar nach dem Erhitzen?

Entsorgung

Nicht wegwerfen! Die Lösung wird für den nächsten Versuch benötigt.

3.5 Gleichgewichtsreaktionen

Vorgehen

- Die Lösung aus dem vorangegangenen Versuch (3.4) wird vorgelegt und mit ca. 5 mL Wasser versetzt.
- Von der verdünnten Lösung wird 1 mL in ein neues Reagenzglas transferiert.
- Nun werden ca. 6 Tropfen konzentrierte Kaliumoxalat-Lösung ($\text{K}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$) zugegeben. Es ist eine Trübung der Probe zu beobachten.
- Anschliessend wird unter Schütteln langsam und tropfenweise weitere konzentrierte Kaliumoxalat-Lösung zugegeben. Dabei nimmt die Trübung zuerst zu und beginnt wieder zu verschwinden, die Probe wird rot.
- Nun kann die Lösung etwas schneller mit Kaliumoxalat versetzt werden. Die Lösung wird klar und lilafarbig.

Beobachtungen und Interpretation

- Wie sieht die Struktur von Oxalat ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) aus? (*Tipp*: Lewis-Struktur)
- Welche Farbänderungen waren zu beobachten?
- Warum löst sich der Niederschlag nach weiterer Zugabe von Kaliumoxalat wieder? (*Tipp*: Löslichkeitprodukt)
- Wieso sind Chelatliganden grundsätzlich stabiler als einzähnige Liganden? Erkläre anhand eines Beispiels.
- Welche Komplexe sind zu beobachten in diesem Versuch?

Weitere Ergänzungen und Erklärungen

Zum Verständnis des Experimentes sind folgende Konstanten in Verbindung mit Co(II) hilfreich:
Stabilitätskonstanten

$$K_1 \approx 5 \cdot 10^{-4}$$

$$K_2 \approx 100$$

$$K_3 \approx 25$$

Löslichkeitsprodukt von $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)$

$$K_L \approx 4 \cdot 10^{-9}$$

Entsorgung

Die Lösung kann nach dem pH-Testen in den entsprechenden Behälter für Metallsalze gegeben werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Keiter R. Huheey J., Keiter E. *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. Walter de Gruyter, Berlin, 2003. S. 473.
- [2] Jørgensen C. K. *Modern Aspects of Ligand Field Theory*. Elsevier, 1971. Kapitel 26.
- [3] Neumüller O. A. *DUDEN – Chemische Fachausdrücke*. 2003.

Weiterführende Literatur

- Angst W., Diem D. *Chemie I – eine Einführung*, ETH Zürich, Herbstsemester 2009.
 - Lewis-Konzept: Seite 11—7ff
 - Löslichkeitsprodukt: Seite 12—8ff
 - Beispiel Kesselstein, CO₂-Gleichgewicht: Seite 11—46ff
- Mortimer Ch. E., Müller U. *Chemie – Das Basiswissen der Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart 2007.
 - Lewis-Konzept: Seite 287ff
 - Löslichkeitsprodukt: Seite 320ff
 - Komplexe: Seite 506ff
- Huheey J., Keiter E., Keiter R. *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin 2003.
 - Komplexe: Seite 449ff
 - Ligandenfeld-Theorie: Seite 461
 - Feldstärkeparameter Δ : Seite 470ff
 - Spektrochemische Reihe: Seite 473
 - Koordinationszahl: Seite 552ff, allgemeines: Seite 599f
 - Chelat-Effekt: Seite 612ff
- Winter M. J. *d-Block Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York 1994.

Die Theorie entstand in Anlehnung an die Praktikumsanleitungen «Praktikum in allgemeiner Chemie – anorganische und analytische Chemie» (H. Schönberg, 2007) und «Chemiepraktikum – Studiengang Bewegungswissenschaften und Sport (BWS)» (W. Uhlig, 2009). Sie wurde neu zusammengestellt und auf die Vorkenntnisse aus der Vorlesung Chemie I abgestimmt.

Appendix

Zusätzliche Informationen zu Sicherheit und Ökologie

Die in den folgenden Tabellen aufgelisteten H- und P-Sätze sind Gefahren- und Sicherheitshinweise im Umgang mit den entsprechenden Chemikalien. Jedem H- bzw. P-Satz ist eine Nummer zugeordnet, so dass diese Instruktionen platzsparend und für jeden verständlich angebracht werden können.

Kapitel 6: Komplexe

Tabelle 1 Zusätzliche Gefahren- und Sicherheitshinweise zu Experiment 3.1.

Substanz	Bemerkungen	H-Sätze	P-Sätze
Cobalt(II)-chlorid	Krebserregend beim Einatmen, Exposition vermeiden, bei Unfall Arzt konsultieren, gesundheitsschädlich beim Verschlucken, Sensibilisierung beim Einatmen und Hautkontakt, giftig für Wasserorganismen, langfristige Umweltschäden, keine Freisetzung in Umwelt, als gefährlichen Abfall entsorgen; Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK): krebserregend, fortpflanzungsgefährdend	350i, 360F, 302, 317, 334, 341, 410	201, 273, 280, 302+352, 304+340, 342+311
Nickel(II)-chlorid	krebserregend, giftig beim Verschlucken, Exposition vermeiden, reizend für Augen und Haut, Sensibilisierung bei Hautkontakt, Schutzkleidung, bei Kontakt mit Augen: sofort ausspülen, bei Unfall Arzt konsultieren, giftig für Wasserorganismen, keine Freisetzung in Umwelt; MAK: krebserregend	350i, 360D, 341, 301+331, 372, 315, 317, 334, 410	273, 281, 302+352, 304+340, 309+310
Kupfer(II)-chlorid	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken, reizend für Augen, Atmungsorgane und Haut, Schutzkleidung, bei Kontakt mit Augen: ausspülen und Arzt konsultieren; giftig für Wasserorganismen, langfristige Umweltschäden, keine Freisetzung in Umwelt, als gefährlichen Abfall entsorgen; MAK: 0.1 mg m^{-3}	302+312, 315, 318, 410	273, 280, 305+351+338
Salzsäure	ätzend, reizend für Atmungsorgane, bei Kontakt mit Augen: sofort ausspülen, bei Unfall Arzt konsultieren, MAK: 2 mL m^{-3}	290, 314, 335	260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Ammoniumchlorid	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken, reizt Augen, Staub nicht einatmen	302, 319	305+351+338
Ammoniak	entzündlich, Behälter gut belüftet aufbewahren, keine Zündquellen in der Nähe, giftig beim Einatmen ätzend, Schutzkleidung, bei Kontakt mit Augen: sofort ausspülen, bei Unfall Arzt konsultieren, giftig für Wasserorganismen, keine Freisetzung in Umwelt, MAK: 14 mg m^{-3}	221, 280, 331, 314, 400, EUH071	210, 260, 280, 273, 304+340, 303+361+353, 305+351+338, 315, 377, 381, 405, 403

Tabelle 2 Zusätzliche Gefahren- und Sicherheitshinweise zu Experiment 3.2.

Substanz	Bemerkungen	H-Sätze	P-Sätze
Eisen(III)-sulfat	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken, reizend für Augen und Atmungsorgane, bei Kontakt mit Augen: ausspülen und Arzt konsultieren	302, 315, 318	280, 301+312+330, 305+351+338, 310
Salzsäure	ätzend, reizend für Atmungsorgane, bei Kontakt mit Augen: sofort ausspülen, bei Unfall Arzt konsultieren, MAK: 2 mL m ⁻³	290, 314, 335	260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Kaliumrhodanid	Entwickelt mit Säure sehr giftige Gase	302+312+332, 412, EUH032	273, 302+352

Tabelle 3 Zusätzliche Gefahren- und Sicherheitshinweise zu Experiment 3.3.

Substanz	Bemerkungen	H-Sätze	P-Sätze
Blei(II)-nitrat	Feuergefahr bei Kontakt mit brennbaren Stoffen, gesundheitsschädlich beim Verschlucken und bei Hautkontakt, beeinträchtigt Fötalentwicklung und Fortpflanzungsfähigkeit, Gefahr kumulativer Wirkungen, Exposition vermeiden, bei Unfall Arzt konsultieren, sehr giftig für Wasserorganismen, langfristige Umweltschäden, keine Freisetzung in Umwelt, als gefährlichen Abfall entsorgen	272, 360Df, 302+332, 318, 373, 410	201,273, 280, 305+351+338, 308+313
Komplexon III (Na ₂ H ₂ EDTA)	Reizt Augen, schädlich für Wasserorganismen mit langzeitigen Wirkungen	350i, 360D, 341, 301+331, 319	305+351+338
Zink(II)-chlorid	gesundheitsschädlich beim Verschlucken, ätzend, Schutzkleidung, bei Kontakt mit Augen: sofort ausspülen, bei Unfall Arzt konsultieren, sehr giftig für Wasserorganismen, langfristige Umweltschäden, keine Freisetzung in Umwelt, als gefährlichen Abfall entsorgen	302, 314, 410	273, 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Salzsäure	ätzend, reizend für Atmungsorgane, bei Kontakt mit Augen: sofort ausspülen, bei Unfall Arzt konsultieren, MAK: 2 mL m ⁻³	290, 314, 335	260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338

Tabelle 4 Zusätzliche Gefahren- und Sicherheitshinweise zu Experiment 3.4.

Substanz	Bemerkungen	H-Sätze	P-Sätze
Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat	Krebserregend beim Einatmen, Staub nicht einatmen, Exposition vermeiden, bei Unfall Arzt konsultieren, gesundheitsschädlich beim Verschlucken, Sensibilisierung beim Einatmen und Hautkontakt, giftig für Wasserorganismen, langfristige Umweltschäden, keine Freisetzung in Umwelt, als gefährlichen Abfall entsorgen	350i, 360F, 302, 317, 334, 341, 410	201, 273, 280, 302+352, 304+340, 342+311

Tabelle 5 Zusätzliche Gefahren- und Sicherheitshinweise zu Experiment 3.5.

Substanz	Bemerkungen	H-Sätze	P-Sätze
Cobalt(II)-chlorid	Krebserregend beim Einatmen, Exposition vermeiden, bei Unfall Arzt konsultieren, gesundheitsschädlich beim Verschlucken, Sensibilisierung beim Einatmen und Hautkontakt, giftig für Wasserorganismen, langfristige Umweltschäden, keine Freisetzung in Umwelt, als gefährlichen Abfall entsorgen Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK): krebserregend, fortpflanzungsgefährdend	350i, 360F, 302, 317, 334, 341, 410	201, 273, 280, 302+352, 304+340, 342+311
Kaliumoxalat	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken und Hautkontakt, Kontakt mit Augen und Haut vermeiden	302+312	280, 301+312+330