

Anorganische Chemie - Basis Praxis

Anorganisches Grundpraktikum an der Uni Bielefeld

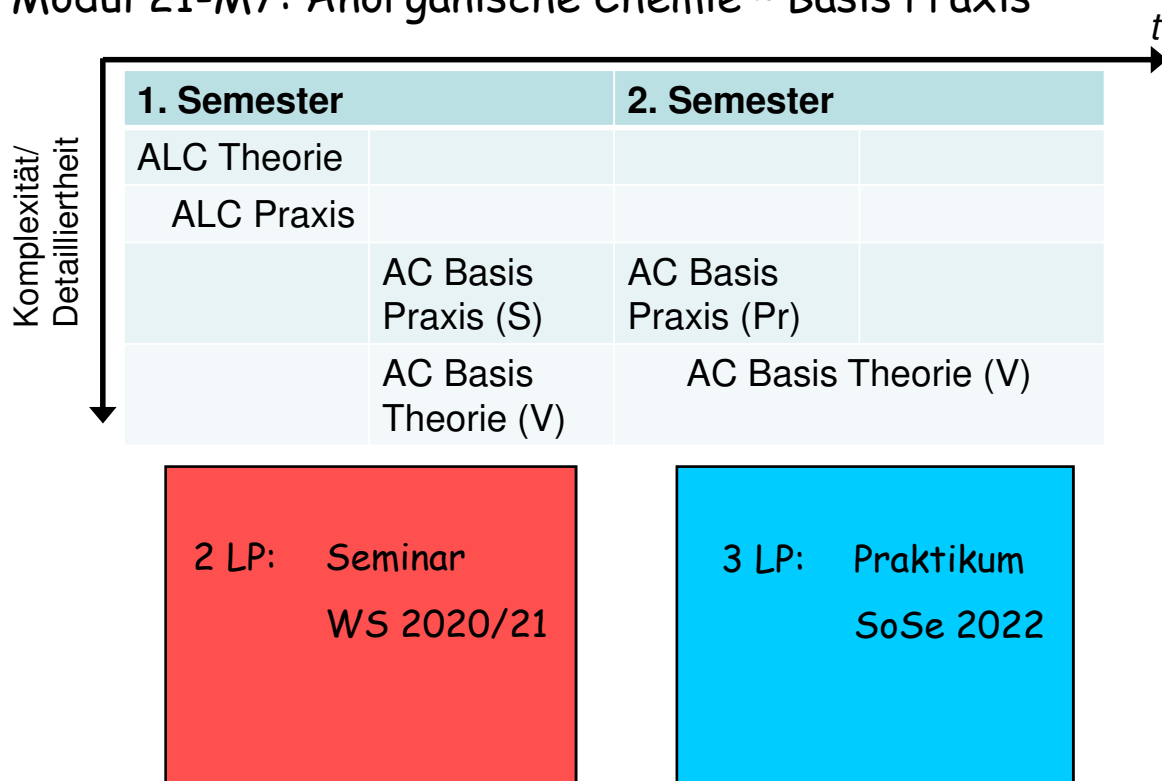
Dr. Stephan Walleck

Arbeitsgruppe AC I von Prof. Dr. Thorsten Glaser

stephan.walleck@uni-bielefeld.de

Modulaufbau

Modul 21-M7: Anorganische Chemie - Basis Praxis



I. Theoretische Hintergründe zum Praktikum

I.1 Wasser als Lösungsmittel

I.2 Massenwirkungsgesetz

I.2.1 Gezielte Verschiebungen der Gleichgewichtslage

I.2.2 Anwendungen auf die Katalyse

I.2.3 Anwendungen auf wässrige Elektrolytlösungen

I.2.4 Heterogene Gleichgewichte - das Löslichkeitsprodukt

I.2.5 Nachweisgrenze von Ionen

I.2.6 Löslichkeit und Kristallwachstum

I.2.7 Fällungen mit pH-Wertänderungen

I.2.8 Löslichkeit und Kristallwachstum

I.3 Komplexchemie

I.3.1 Was ist ein Komplex?

I.3.2 Koordinationszahl und Koordinationspolyeder

I.3.3 Der Wertigkeitsbegriff

I.3.4 Liganden und deren Namen

I.3.5 Komplexgleichgewichte und -stabilitäten

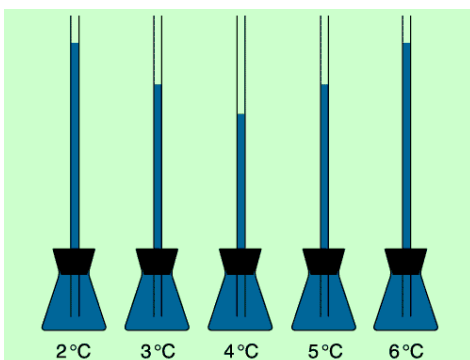
II. Das Praktikum - Versuch für Versuch

1. Wasser als Lösungsmittel

Anomalie des Wassers:

→ Eigentlich ist es falsch von der Anomalie des Wassers zu sprechen:
Wasser hat sehr viele Anomalien (je nach Zählart bis zu 70):

1. Dichteanomalie



Dichte von Wasser in g/cm^3 in Abhängigkeit von der Temperatur bei Normdruck von 1013 hPa

Temperatur in °C	Dichte	Temperatur in °C	Dichte
0 (Eis)	0,920	30	0,995 650
0 (Wasser)	0,999 840	35	0,994 036
1	0,999 900	40	0,992 22
2	0,999 941	45	0,990 22
3	0,999 964	50	0,988 04
4	0,999 972	55	0,985 69
5	0,999 964	60	0,983 20
6	0,999 941	65	0,980 55
7	0,999 902	70	0,977 76
8	0,999 849	75	0,974 84
9	0,999 780	80	0,971 79
10	0,999 700	85	0,968 61
15	0,999 101	90	0,965 30
20	0,998 209	95	0,961 89
25	0,997 047	100	0,958 3

1. Wasser als Lösungsmittel

Anomalie des Wassers:

→ Eigentlich ist es falsch von der Anomalie des Wassers zu sprechen:
Wasser hat sehr viele Anomalien (70):

1. Dichteanomalie
2. größte Oberflächenspannung einer Flüssigkeit (nach Hg)
3. Hoher Siede- und Schmelzpunkt
4. Sehr hohe Wärmekapazität
5. Außergewöhnlich gute Lösungsmittel:

Löst Gase, (mischt sich mit) Flüssigkeiten und Feststoffe
Ionische Verbindungen und kovalente gebundene Moleküle
anorganische Verbindungen und organische (Bio-)Moleküle

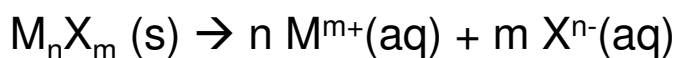


	Sdp/ °C	Smp/ °C
H ₂ Te	-2	-49
H ₂ Se	-21	-66
H ₂ S	-61	-85
H ₂ O	100	0

	Sdp/ °C	Smp/ °C
HI	-35	-51
HBr	-66	-89
HCl	-85	-115
HF	20	-83

1. Wasser als Lösungsmittel

Wann löst sich eine Ionenverbindung?



Beteiligte Größen:

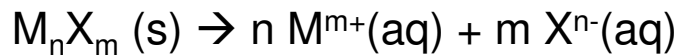
- Energie die benötigt wird, um Ionen aus dem Kristall zu lösen
- Energie die frei wird, wenn ein Ion hydrolisiert wird

Physiko-chemisch korrekter:

Gitterenergie: Energie die aufgebracht werden muss, um Ionen aus ihrem Kristallgitter in freie in der Gasphase zu überführen

Hydrationsenergie: Energie, die beim Hydratisieren von freien (also gasförmigen) Ionen freigesetzt wird

Wann löst sich eine Ionenverbindung?



Physiko-chemisch korrekter:

Gitterenergie: Energie die aufgebracht werden muss, um Ionen aus ihrem Kristallgitter in freie in der Gasphase zu überführen

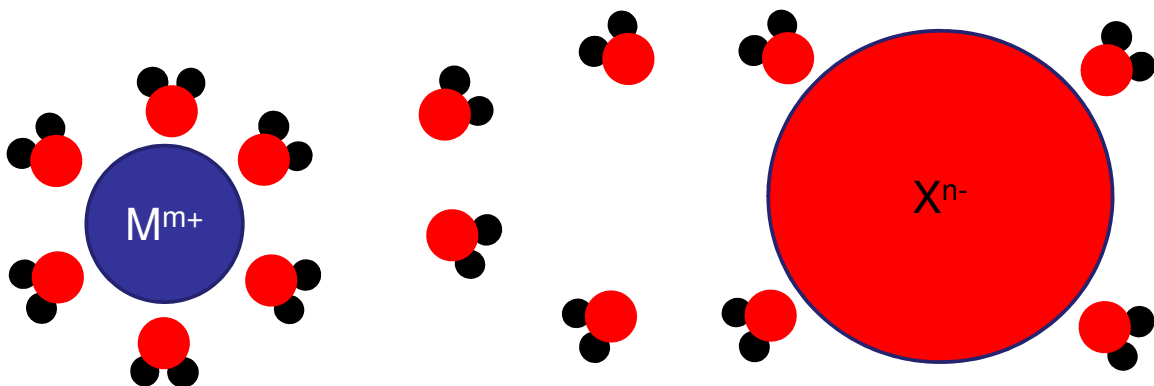
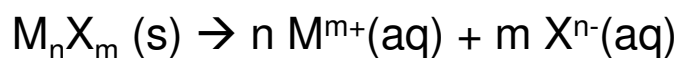
Hydrationsenergie: Energie, die beim Hydratisieren von freien (also gasförmigen) Ionen freigesetzt wird

Meist ist das Lösen von Ionenkristallen ein (leicht) endothermer Prozess:
-> Beim Lösen wird Umgebung Wärme entzogen
-> Die Löslichkeit von Salzen nimmt idR mit steigender Temperatur zu

Warum ist Wasser jetzt ein gutes Lösungsmittel für Ionenverbindungen:
-> Gitterenergie konstant, also muss eine hohe Hydrationsenergie geben.
Warum?

Löslichkeit von NaCl in verschiedenen Lösungsmitteln korreliert aber nicht mit der Polarität (d.h. dem Dipolmoment) des Lösungsmittels!

Wann löst sich eine Ionenverbindung?



$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_R} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

ϵ_R ist die relative Dielektrizitätszahl und eine stoffspezifische „Konstante“

Klassifizierung von Lösungsmitteln:

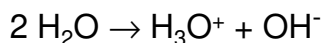
Bekannteste und wichtigste Lösungsmittel in Industrie und Forschung: H_2O
 Aber schlechte Lösungseigenschaften von organischen Verbindungen -
 begrenzte Anwendbarkeit (z.B. bei Lacken und Farben, Klebstoffen etc.)

- Siedepunkt (S_{dp}) → Dipolmoment (\vec{p})
- Schmelzpunkt (S_{mp}) → Aber viel, viel für
- Dichte (ρ) Lösungseigenschaften wichtiger
- Viskosität (η) relative Dielektrizitätszahl (ϵ_R)

	$S_{mp} / ^\circ\text{C}$	$S_{dp} / ^\circ\text{C}$	$ \vec{p} / 10^{-30} \text{ C m}$	ϵ_R	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\eta / \text{g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Wasser	0	100	6.1	81.7	1.00	1.01
H_2SO_4	10	337	9.1	110	1.83	25.5
NH_3	-78	-33	4.9	26.7	0.72	0.26 (@ -60 °C)
Ethanol	-114	78	5.8	24.5	0.79	1.20
Benzol	6	80	0	1.5	0.88	0.65

Lösungsmittel mit Eigendissoziation:

Wasser:



$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}, \text{pH} = \text{pOH} = 7$$

$$\text{Ionenprodukt: } 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{L}^2; \epsilon_R = 81.7$$

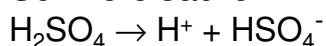
$$\text{pH-unabhängig gilt } \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Ammoniak (basisches LM):



- geringeres ϵ_R : geringe Löslichkeit für Ionenverbindungen
- Ionenprodukt: $\sim 1 \cdot 10^{-26} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$; ; $\epsilon_R = 26.7$
- nivellierende Effekte

Schwefelsäure:



- hohes ϵ_R : starke Eigendissoziation, gute Löslichkeit für Ionenverbindungen wegen der hohen Viskosität aber langsame Diffusion und langsames Lösen
- Ionenprodukt: $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$; ; $\epsilon_R = 110$
- nivellierende Effekte (fast nur bzgl. Basizität von HSO_4^-)

Lösungsmittel mit Eigendissoziation :

Ethanol:



- geringere $\epsilon_R = 1.5$: geringe Löslichkeit für Ionenverbindungen
- Ionenprodukt: $3.2 \cdot 10^{-20} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$
- erheblich bessere Lösungseigenschaften für Molekülverbindungen

nicht-dissozierende Lösungsmittel:

Benzol:

- nicht-protisch
- völlig unpolar und schwaches Dielektrikum: $\epsilon_R = 1.5$
- beinahe alle Salze völlig unlöslich
- löst unpolare organische Verbindungen gut

Weitere Funktionen von Lösungsmitteln (neben dem Lösen der Reaktanden):

- Wärme-/Energietransport
- Stabilisierung des Übergangszustands
- Verdünnung kann Nebenreaktionen unterdrücken

Elektrolytdissoziationen in Wasser:

Lösungen von Stoffen die in Lösungen in merklichem Umfang in ihre Ionen dissoziieren nennt man Elektrolyte. Man unterscheidet:

- starke Elektrolyte: nahezu vollständige Dissoziation in einem großen Konzentrationsbereich
- schwache Elektrolyte: geringer Ausmaß der Dissoziation (nimmt aber mit Temperaturerhöhung und Verdünnung i.d.R. zu)

Drei Stoffklassen werden zu den Elektrolyten gezählt.

- Salze: $\text{MX} \rightarrow \text{M}^+_{(\text{aq})} + \text{X}^-_{(\text{aq})}$
- Säuren: $\text{HB} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{B}^-_{(\text{aq})}$
- Basen: $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$

2. das MWG für wässrige Elektrolytlösungen

Das MWG ist für alle chemische Gleichgewichte gültig.

- Aber bisher aufgrund der Einfachheit mit Konzentrationen gearbeitet
- dies ist aber insb. für konzentrierte wässrige Lösungen unzulässig

Betrachtung der einfachen Reaktionen:

- $F_2 + H_2 \rightarrow 2 HF$ Unterschiede?
- $F^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow HF_{(aq)}$ andere Edukte, Reaktion in der Gasphase vs Reaktion in kondensierter Phase...

Auswirkung auf das MWG:

- intermolekulare WW (in der Gasphase) vs. interionische WW (in Lösung)

Wechselwirkung im (idealen) Gasgemisch? Zwischen Ionen?

↙
gar keine

↘
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

2. das MWG für wässrige Elektrolytlösungen

Das MWG ist für alle chemische Gleichgewichte gültig.

- Aber bisher aufgrund der Einfachheit mit Konzentrationen gearbeitet
- dies ist aber insb. für konzentrierte wässrige Lösungen unzulässig

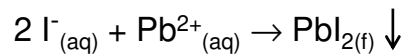
Auswirkung interionischer WW auf das MWG:

- die effektiven Konzentration von Kationen in der Nähe eines Anion ist erhöht (und natürlich umgekehrt)
- der Effekt ist konzentrationsabhängig (bei Verdünnung nimmt r zu und die WW damit ab)
- Ionenreaktion verlaufen vergleichsweise schnell (elektrostatische Anziehung)

⇒ das Arbeiten mit Konzentrationen liefert nur bei unendlicher Verdünnung korrekte Ergebnisse

2. das MWG - die Nachweisgrenze

Die übliche Methode in der qualitativen Analyse auf die Anwesenheit eines Ions zu testen ist eine Fällungsreaktion:



ACHTUNG: die Selektivität bzw. Spezifität eines jeden Nachweis ist begrenzt und ist nur unter bestimmten Rahmenbedingungen gegeben

⇒ Trennungsgang der Kationen

Die Nachweisgrenze definiert die Konzentration auf des zu testenden Agenz, bei der ein Nachweis gerade noch positiv (erkennbar) ist

Ein Beispiel: Kaliumnachweis mit Kalignost:

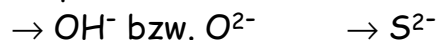
Aus neutraler oder essigsaurer Analytlösung fällt K^+ bei Zugabe des gleichen Volumens einer 2%igen NaBPh_4 -Lösung als farbloser, grobkörniger Niederschlag ($K_L(\text{KBPh}_4) = 2.19 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$).

Bestimmen Sie die Nachweisgrenze (in mg/L) unter der Annahme, dass der Niederschlag auf einer schwarzen Tüpfelplatte schon in geringsten Mengen beobachtbar ist!

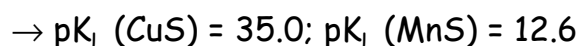
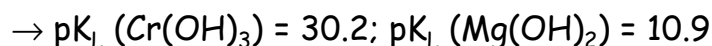
2. MWG - Fällungen mit pH-Wert Änderungen

Durch die Einstellung des pH-Werts kann die Konzentration an bestimmten Anionen eingestellt/variiert werden, wenn das entsprechende Anion korrespondierende Base einer nicht sehr starken Säure ist.

Wichtigste Beispiele:



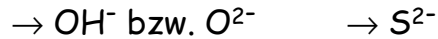
⇒ großer Nutzen in der analytischen Chemie: Trennungsgang der Kationen beruht im Wesentlichen auf der pH-Abhängigkeit von Hydroxid- und Sulfidfällung verschiedener Metallionen.



2. MWG - Fällungen mit pH-Wert Änderungen

Durch die Einstellung des pH-Werts kann die Konzentration an bestimmten Anionen eingestellt/variiert werden, wenn das entsprechende Anion korrespondierende Base einer nicht sehr starken Säure ist.

Wichtigste Beispiele:



Schwefelwasserstoff-Gruppe

In die HCl saure Lösung H_2S einleiten, dann langsam mit Wasser verdünnen

pH 0 ————— **pH 3.5**

In Lösung bleiben: Elemente der Urotropin-Gruppe, der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe, Erdalkali und Alkaliionen

HgS schwarz	CuS schwarz	Sb ₂ S ₃ orange
PbS schwarz	CdS gelb	SnS ₂ braungelb
Bi ₂ S ₃ braun	As ₂ S ₃ gelb	MoS ₃ schwarzbraun

Ammonium-carbonat-Gruppe

Filtrat der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe mit HCl ansäuern, H_2S verkochen, mit 2 mol/l HCl aufnehmen, ammoniakalisch machen, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zusetzen und kochen

pH 8

Es bleiben in Lösung: Alkaliionen, Mg^{2+}

Ammoniumsulfid-Gruppe

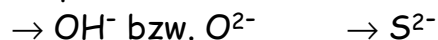
Salzsaure Lösung mit NH_4Cl versetzen, ammoniakalisch machen und mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in der Wärme fällen

Ni ₂ S ₃	Co ₂ S ₃	FeS	MnS	Cr(OH) ₃	ZnS	Al(OH) ₃
NiS	CoS					
schwarz	schwarz	schwarz	rosa	grün	weiß	weiß

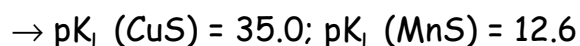
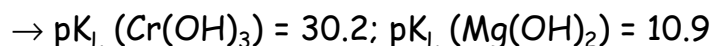
2. MWG - Fällungen mit pH-Wert Änderungen

Durch die Einstellung des pH-Werts kann die Konzentration an bestimmten Anionen eingestellt/variiert werden, wenn das entsprechende Anion korrespondierende Base einer nicht sehr starken Säure ist.

Wichtigste Beispiele:



⇒ großer Nutzen in der analytischen Chemie: Trennungsgang der Kationen beruht im Wesentlichen auf der pH-Abhängigkeit von Hydroxid- und Sulfidfällung verschiedener Metallionen.



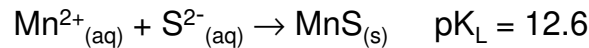
Voraussetzung für eine brauchbare Trennung von Kationen in der qualitativen Analyse:

→ damit das eine Kation fast quantitativ abgetrennt werden kann muss $[\text{M}^{n+}] < 10^{-6} \text{ M}$, bevor das andere fällt.

→ Unterschied in den pH-Werten der Fällung von min. 2 pH-Einheiten.

2. MWG - Fällungen mit pH-Wert Änderungen

Durch die Einstellung des pH-Werts kann die Konzentration an bestimmten Anionen eingestellt/variiert werden, wenn das entsprechende Anion korrespondierende Base einer nicht sehr starken Säure ist.

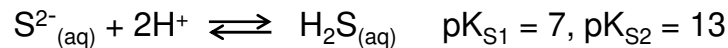


Fällt MnS aus, wenn eine 10^{-2} M MnCl_2 -Lösung 1/10 des Volumens einer 0.1 M Na_2S -Lösung gegeben wird?

Oder anders ist das Ionenprodukt größer als das Löslichkeitsprodukt?

Aber wie hoch ist das Löslichkeitsprodukt? $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-2}$ M, $[\text{S}^{2-}] = ?$

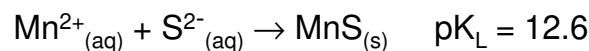
S^{2-} ist homolog zu O^{2-} ! Ist O^{2-} in wässriger Lösung existent?



$[\text{S}^{2-}] \neq 10^{-1}$ M !!!!

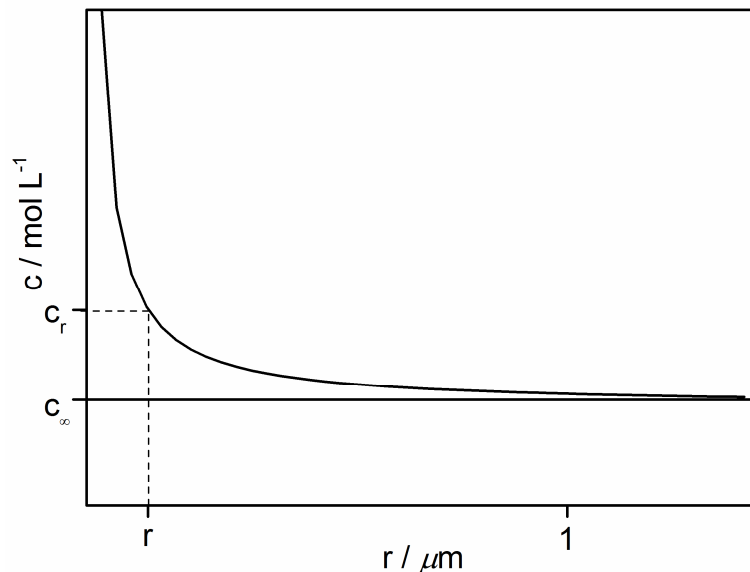
2. MWG - Fällungen mit pH-Wert Änderungen

Relevante Fragestellung in der qualitativen Analyse:

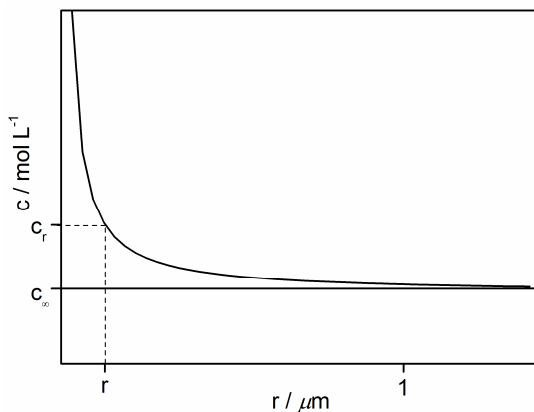


Ab welchem pH-Wert der Lösung fällt MnS aus, wenn in eine 10^{-2} M MnCl_2 -Lösung 1/10 des Volumens einer 1 M Na_2S -Lösung gegeben wird?

Die Löslichkeit ist in einem weiten Bereich unabhängig von der Partikelgröße. Für sehr kleine Partikel ($r < 1 \mu\text{m}$) gilt das allerdings nicht mehr.



⇒ Für sehr kleine Teilchen ist die Löslichkeit oft größer als die molare Löslichkeit (c_∞).



⇒ Das führt dazu dass die Lösung der Konzentration c_r für Teilchen der Größe r noch im Gleichgewicht steht, während die selbe Lösung für makroskopische Teilchen schon übersättigt ist.

⇒ große Kristalle wachsen auf Kosten der kleinen Teilchen

⇒ Effekt ist auf erhöhte Oberflächenenergie sehr kleiner Teilchen zurückzuführen

⇒ Löslichkeitserhöhung für kleinste Teilchen ist stoffabhängig. Große Oberflächenspannung ⇒ gut umzukristallisieren.

Wegen der höheren Löslichkeit klein verteilter Stoffe entstehen Niederschläge nur aus übersättigten Lösungen.

D.h. übersättigte Lösungen sind metastabil und benötigen einen Kristallisationskeim. \Rightarrow Impfkristall \Rightarrow Erschütterung

\Rightarrow Kratzen an der Glaswand

Hierbei ist die Keimbildungshäufigkeit ω proportional zu relativen Übersättigung:

$$\omega = k \frac{c_r - c_\infty}{c_\infty} \quad \frac{c_r - c_\infty}{c_\infty} \text{ relative Übersättigung} \quad c_r - c_\infty \text{ absolute Übersättigung}$$

c_r Löslichkeit eines Kristalls der Größe r

Keimbildung ist bei kleinen Übersättigungen seltener

\Rightarrow wenig Kristallisationskeime \Rightarrow wenige, große, gut ausgebildete Kristalle

Bei geringen Löslichkeiten \Rightarrow große Übersättigung \Rightarrow viele Keime

\Rightarrow viele, sehr kleine, schlecht ausgebildete Kristallite

Fällungsreaktionen - Beispiele

$pK_L(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2) = 13.5$



$pK_L(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3) = 37.4$



pK_L -Werte:

AgOH	7.7
AgCl	10
AgBr	12.4
AgI	16
Ag ₂ S	49
Hg ₂ Cl ₂	17.5
Hg ₂ Br ₂	20.9
Hg ₂ I ₂	27.9
CuCl	6
CuBr	7.4
CuI	11.3
Cu ₂ S	46.7

Bisher wurden im Studium fast nur chemische Verbindungen besprochen, bei denen durch kovalenten oder elektrovalenten Elektronenausgleich für die beteiligten Reaktionspartner Edelgasschalenkonfigurationen erreicht wurden.

Wikipedia:

Die Oktettregel (...) ist eine klassische Regel der Chemie. Sie besagt, dass die Elektronenkonfiguration von Atomen der Hauptgruppenelemente ab der zweiten Periode des Periodensystems in Molekülen maximal acht (...) Valenzelektronen (...) beträgt. Die Atome sind also bestrebt, die Edelgaskonfiguration anzunehmen. Die Oktettregel ist (...) ein Spezialfall der umfassenderen Edelgasregel.

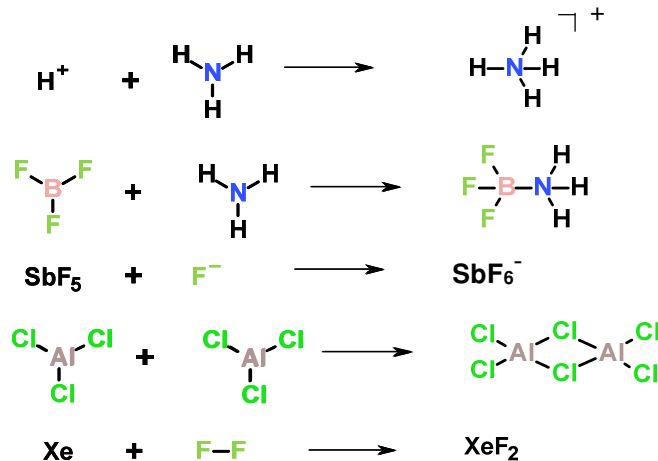
Die Edelgasregel besagt, dass die Atome anderer Elemente die gleiche Anzahl an Elektronen anstreben wie bei einem Edelgas (Edelgaskonfiguration). (...). Für die Hauptgruppen gilt die Oktettregel (...). Für die Nebengruppen gilt die Achtzehn-Elektronen-Regel, die andere mögliche Interpretation der Edelgasregel.

ACHTUNG: was sich hier so absolut liest ist für viele Nebengruppenverbindungen aber auch nicht gültig.

Bisher wurden im Studium fast nur chemische Verbindungen besprochen, bei denen durch kovalenten oder elektrovalenten Elektronenausgleich für die beteiligten Reaktionspartner Edelgasschalenkonfigurationen erreicht wurden.

ABER: Die Fähigkeit der Atome zur Bildung von Bindungen ist nach dem Erreichen von Edelkonfiguration nicht erschöpft.

BEISPIELE:



Bisher wurden im Studium fast nur chemische Verbindungen besprochen, bei denen durch kovalenten oder elektrovalenten Elektronenausgleich für die beteiligten Reaktionspartner Edelgasschalenkonfigurationen erreicht wurden.

ABER: Die Fähigkeit der Atome zur Bildung von Bindungen ist nach dem Erreichen von Edelkonfiguration nicht erschöpft

WENN sie über ungebundene Elektronen oder über Elektronenlücken verfügen. Die Anlagerung von Atomen/Molekülen führt auch bei vielen Verbindungen mit Edelgaskonfiguration zu einem Energiegewinn.

Viele der resultierenden Verbindungen gehören zu den Komplexverbindungen.

Ein Komplex ist eine molekulare bzw. mehratomig ionische chemische Verbindung, deren Bindungsverhältnisse bis zur vorletzten Jahrhundertwende kaum verstanden waren (Aufklärung ungefähr in den Jahren 1890- 1921).

→ Tatsache ist bis heute noch z. T. namensgebend. (Komplexchemie ist synonym zu Koordinationschemie)

→ Chemischen Eigenschaften eines Komplexes werden durch die gesamte Koordinationseinheit bestimmt:

CoCl_3	unbekannt
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	nicht stabil
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	äußerst stabile chemische Verbindung

Alfred Werner (1866 - 1919)

Nobelpreis 1913 für die Grundlagen der Komplexchemie:

→ Aufgabe der strikten Forderung:

Die Valenz (Wertigkeit) eines Atoms in einem Molekül / mehratomigen Ion entspricht zwangsläufig dessen Bindigkeit (Koordinationszahl)

→ Stattdessen:

Definition zweier sich ergänzender Begriffe:

Hauptvalenz (heute Oxidationsstufe)

Nebervalenz (heute Koordinationszahl)

→ Hierdurch richtige Vorhersagen über Konstitution und Konfiguration von Komplexverbindungen

3.1 Was ist ein Komplex?

Alfred Werner (1866 - 1919)

Nobelpreis 1913 für die Grundlagen der Komplexchemie

a) Vorhersage der Konstitution:

→ (elektrisch) neutrale Moleküle/Atome sind an das Metallatom gebunden

→ Anionen können an das Metallatom gebunden sein, oder als Gegenion vorliegen

⇒ Bis heute gültige Formelschreibweise $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ nach Werner

⇒ alle in den eckigen Klammern befindlichen Atome/Ionen/Moleküle sind an das Metallion gebunden: $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$. Das nachstehende Chlorid ist ein einfach negativ geladene Gegenion zum komplexen Kation $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$

⇒ $\text{K}[\text{FeCl}_4]$ hier existiert ein anionischer Komplex. Kalium liegt als einfach positiv geladenes Gegenion vor.

3.1 Was ist ein Komplex?

Die einfachste Definition:

Ein Komplex besteht aus einem Zentralatom (Z) und mehreren daran gebundenen Liganden (L).

Die Definition nach HoWi:

„Unter Komplexen (...) versteht man Moleküle oder Ionen ZL_n , in denen an ein ungeladenes oder geladenes Zentralatom Z (...) entsprechend seiner Koordinationszahl (...) n mehrere (Anmerkung: nicht ein) ungeladene oder geladene, ein- oder mehratomige Gruppen L („Liganden“) (...) ~~angelagert~~ gebunden sind.“

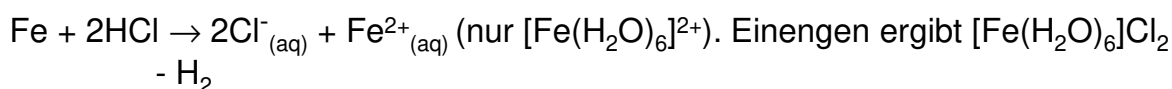
Leitfähigkeit von Koordinationsverbindungen:

Empirische Formel	Elektr. Leitfähigkeit / $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$	Formelschreibweise
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	3.52	$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$
NaCl	123.7	
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	96.8	$[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$
$\text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$	106.8	$\text{K}[\text{PtCl}_5(\text{NH}_3)]$
CaCl_2	260.8	
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	261.3	$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$
$\text{CrBr}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	280.1	$[\text{CrBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$	256.8	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$
LaCl_3	393.5	
$\text{CoBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	426.9	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	441.7	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	552.9	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$

Alle Ionen werden in wässriger Lösung hydratisiert. Die Wechselwirkungen der hydratisierenden Wassermoleküle ist zu den Kationen meist wesentlich stärker als zu den Anionen. Innerhalb der Kationen existieren große Unterschiede:

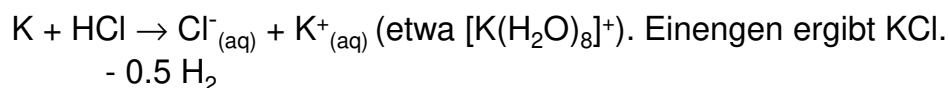
→ ÜM: Genau definierte Koordinationseinheit mit relativ starken Wechselwirkungen

→ KoZ ist abhängig von elektronische und Größeneffekten



→ HGE: Meist relativ schwache Wechselwirkungen (besonders bei weichen Lewis-Säuren)

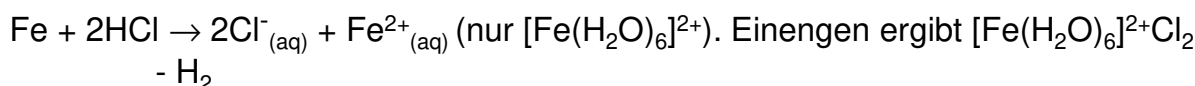
→ KoZ bei HGE nur größenabhängig. Z.B: Li^+ : $4\text{H}_2\text{O}$, Na^+ : $6\text{H}_2\text{O}$, K^+ : $>6\text{H}_2\text{O}$



Alle Ionen werden in wässriger Lösung hydratisiert. Die Wechselwirkungen der hydratisierenden Wassermoleküle ist zu den Kationen meist wesentlich stärker als zu den Anionen. Innerhalb der Kationen existieren große Unterschiede:

→ ÜM: Genau definierte Koordinationseinheit mit relativ starken Wechselwirkungen

→ KoZ ist abhängig von elektronische und Größeneffekten



⇒ Die stabilsten Komplexe werden von harten Lewis-Säuren gebildet. Hierbei haben insbesondere ÜM eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung stabiler Komplexe.

⇒ Bei ÜM-Komplexen werden die physikalischen & chemischen Eigenschaften maßgeblich durch die Liganden beeinflusst. Andersrum werden Komplexbildungseigenschaften, die KoZ und das Koordinationspolyeder durch die elektronischen Eigenschaften des Metallions mitbestimmt.

3.3 Der Begriff der Wertigkeit

Ursprünglich war der Begriff der Wertigkeit ein stöchiometrisches Maß, dass angibt wieviele einwertige Atome oder Atomgruppen ein Atom des betrachteten Elements binden kann.

Heute wird der Begriff Wertigkeit durch die Definition der Ionenladung sowie die Konzepte der formalen Ladung und der Oxidationsstufe ersetzt; wird aber leider häufig auch noch synonym zu den Begriffen verwendet.

Ionenladung:

Entspricht der Anzahl der Elementarladungen ($n \cdot e$) eines ein- oder mehratomigen Ions. Die Ionenladung wird als Exponent hinter das Ion als + oder - bzw. eines Vielfaches hiervon geschrieben: H^+ , Mg^{2+} , I^- , ClO_4^-
Die Ionenladung eines Komplexes ergibt sich aus der Summe der "Ladung" des Zentralatoms und den Ladungen der freien Liganden.

Auf keinen Fall ist die Ionenladung als umkreister Exponent zu schreiben: z.B. $\oplus!!!$

$$(e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}. F = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Formale Ladung:

Ausgehend von der Valenzstrichformel (unter Berücksichtigung aller Valenzelektronen) werden die Bindungselektronen nach einer gedanklichen homolytischen Bindungsspaltung den Bindungspartnern symmetrisch zugeteilt. Die formale Ladung ergibt sich nun aus der Differenz der Anzahl der Valenzelektronen des betrachteten Atoms und der Anzahl der Valenzelektronen eines neutralen, ungebundenen Atoms des betrachteten Elements. Die Summe der Formalladungen entspricht der Ionenladung. (Die Valenzstrichformel mit der geringstmöglichen Anzahl an formalen Ladungen ist die wahrscheinlichste - vergleiche zum *Pauling'schen Elektroneutralitätsprinzip*)

**IUPAC:**

Die Oxidationszahl (oder auch Oxidationsstufe) ist ein Maß für die Oxidation eines Atoms in einer Verbindung. Dabei ist die Oxidationszahl definiert als die Ladung, die ein Atom hätte, wenn die Elektronen unter folgenden vereinbarten Voraussetzungen gezählt werden könnten:

- (1) Die Oxidationsstufe eines freien Elements ist Null.
- (2) Für ein einatomares Ion entspricht die Oxidationsstufe der Ladung.
- (3) Die Summe der Oxidationsstufen aller Atome eines Molekül ist Null; bei Ionen entspricht diese Summe der Gesamtladung des Ions.
- (4) Wasserstoffatome haben in den meisten Verbindungen eine Oxidationsstufe von +I, Sauerstoffatome von -II.

Ausnahmen?

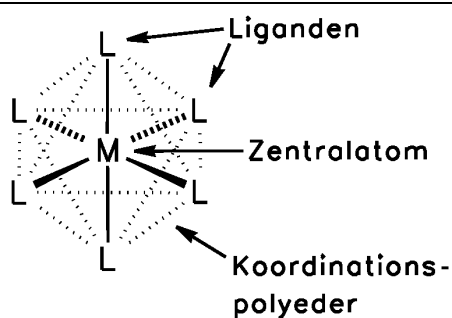
IUPAC:

Die Oxidationszahl (oder auch Oxidationsstufe) ist ein Maß für die Oxidation eines Atoms in einer Verbindung. Dabei ist die Oxidationszahl definiert als die Ladung, die ein Atom hätte, wenn die Elektronen unter folgenden vereinbarten Voraussetzungen gezählt werden könnten:

- (1) Die Oxidationsstufe eines freien Elements ist Null.
- (2) Für ein einatomares Ion entspricht die Oxidationsstufe der Ladung.
- (3) Die Summe der Oxidationsstufen aller Atome eines Molekül ist Null; bei Ionen entspricht diese Summe der Gesamtladung des Ions.
- (4) Bindende Elektronen werden vollständig dem elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet (Heterolyse - nur bei gleicher Elektronegativität wird die homolytische Zählweise verwendet).

Je höher die Oxidationsstufe eines Atoms ist, desto höher ist der reale Grad der Oxidation (sehr gutes Maß in der Koordinationschemie).

3.3 Der Begriff der Wertigkeit



Komplex*	Koordinationszahl	Liganden	form. Oxidationsstufe des Zentralatoms
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	6	6 H_2O	II
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	6	6 H_2O	III
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	5	5 CO	0
$[\text{NiCl}_2(\text{NH}_3)_4]$	6	4 NH_3 , 2 Cl^-	II
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	4	4 Cl^-	II
$[\text{MnO}_4]^-$	4	4 O^{2-}	VII
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	6	6 F^-	III
$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$	5	5 CO	-I

*: Farblegende

Kationisch

Anionisch

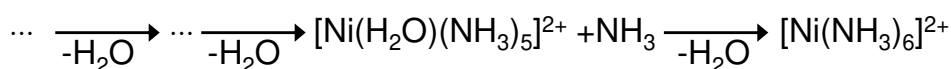
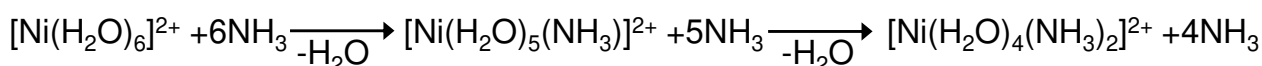
Namen von anionischen und neutralen Liganden:

Formel	Ligandename	Formel	Ligandename
Cl ⁻	Chlorido	H ₂ O	Aqua
Br ⁻	Bromido	CO	Carbonyl
O ²⁻	Oxo, Oxido	NH ₃	Ammin
(OH) ⁻	Hydroxido	C ₂ H ₆ N ₂	Ethylendiamin
(C ₂ O ₄) ²⁻	Oxalato	NO	Nitrosyl
(CN) ⁻	Cyanido		
(NCO) ⁻	Cyanato		
(NCS) ⁻	Thiocyanato		

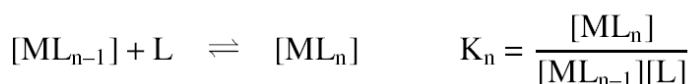
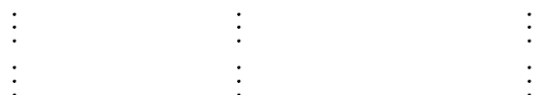
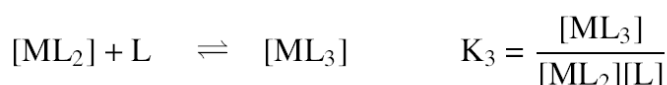
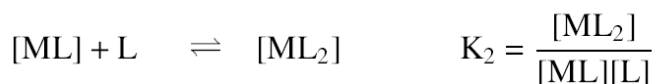
- Liganden vor dem Namen des Zentralatoms
- Angabe der Oxidationszahl (röm. Ziffern) des Zentralatoms in runden Klammern hinter dem Namen des Zentralmetallatoms.
- Anionische Komplexe erhalten die Endung -at nach dem lateinischen Namen des Zentralatoms.

3.5 Komplexgleichgewichte

Komplexbildung und -zerfall verlaufen stufenweise:

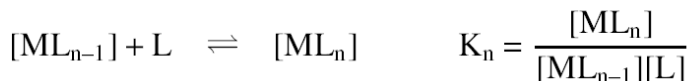
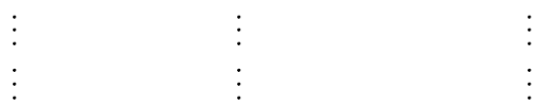
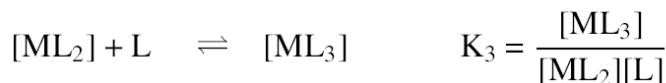
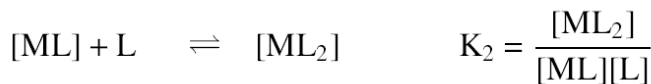
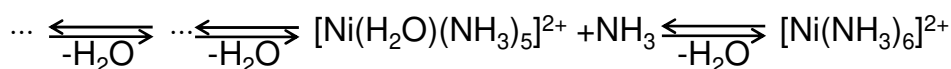
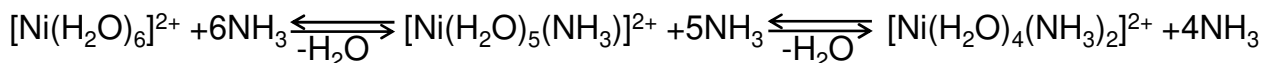


Wie für alle Elementarreaktionen gilt das Massenwirkungsgesetz:



3.5 Komplexgleichgewichte

Komplexbildung und -zerfall verlaufen stufenweise:



Bruttostabilitätskonstante β_n und individuelle Stabilitätskonstante K_n

$$\text{M} + n\text{L} \rightleftharpoons [\text{ML}_n] \quad \beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

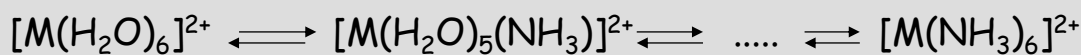
$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

Natürlich steht das Ganze mit der Dissoziation im Gleichgewicht: Komplexdissoziationskonstante K_D

$$[\text{ML}_n] \rightleftharpoons \text{M} + n\text{L} \quad K_D = \frac{[\text{M}][\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]} = \frac{1}{\beta_n}$$

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

3.5 Komplexgleichgewichte



$$K_{i(\text{stab})} = \frac{[\text{M}(\text{NH}_3)_i]}{[\text{M}(\text{NH}_3)_{i-1}][\text{NH}_3]}$$

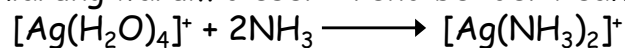
M	-pK ₁	-pK ₂	-pK ₃	-pK ₄	-pK ₅	-pK ₆	-ΣpK ₁₋₄	-ΣpK ₁₋₆
Ni ²⁺	2.8	2.2	1.7	1.2	0.7	0.0	7.8	8.5
Co ²⁺	2.1	1.6	1.1	0.8	0.2	-0.6	5.6	5.2
Co ³⁺								35.1
Cu ²⁺	4.1	3.5	2.9	2.1			12.6	
Ag ⁺	3.2	3.8						

Übungsaufgaben:

-Zum Nachweis von Chloridionen (0.1 M) in wässriger Lösung wird die zu untersuchende, salpetersaure Lösung mit einer wässrigen AgNO_3 -Lösung versetzt ($[\text{Ag}^+] = 0.001 \text{ M}$), wobei eventuell vorhandene Chloridionen als AgCl ausfallen ($K_L = 1.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$). Durch Zugabe von Ammoniaklösung (zur Unterscheidung von Cl^- und Br^-) löst sich der gebildete AgCl -Niederschlag wieder auf. Warum ($[\text{NH}_3] = 2 \text{ M}$)? Wie kann man aus dem Experiment zwischen AgCl und AgBr ($K_L = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$) unterscheiden?

- Warum funktioniert der Nachweis bei hohen Chloridionenkonzentrationen nicht? $\lg(\beta_n[\text{AgCl}_2]^-) = 6.1$

-Unter Anderem können sterische oder elektrostatische Effekte dazu führen, dass der allgemeine Trend $K_{n+1} < K_n$ nicht gilt. Geben Sie eine mögliche Erklärung warum dieser Trend bei der Reaktion:

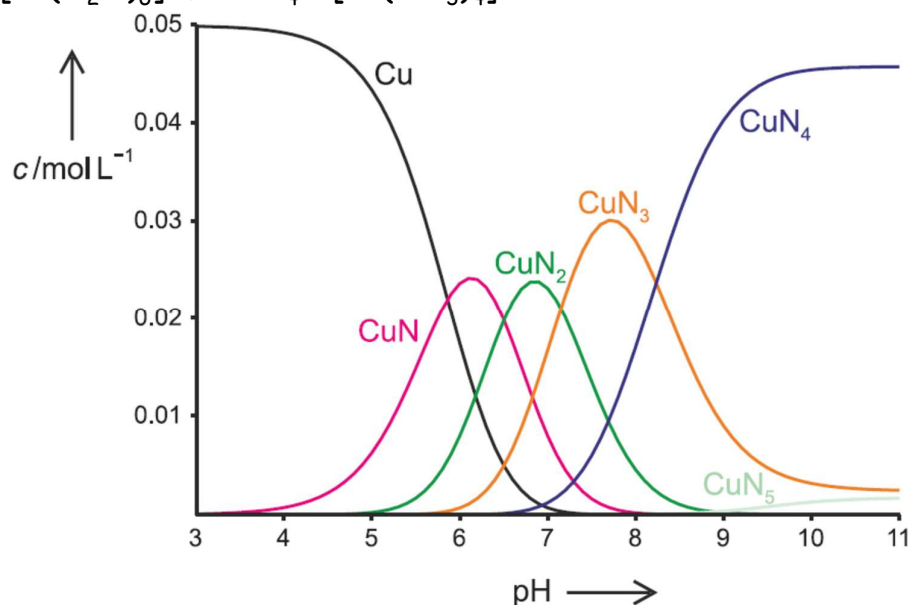


nicht beobachtet wird.

3.5 Komplexgleichgewichte

Verteilungsgleichgewicht verschiedener $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y]^{2+}$ Komplexe, $c(\text{Cu}^{\text{II}}) = 0.05 \text{ mol/l}$, $c(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+) = 0.5 \text{ mol/l}$

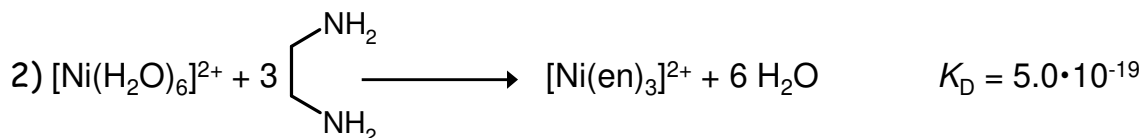
"Cu": $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; "CuN₄": $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



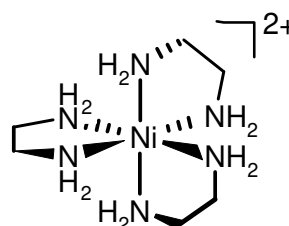
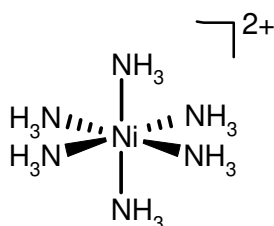
⇒ Nur bei stabilen Komplexen mit sehr, sehr hoher Bildungskonstante findet man in Lösung einheitliche Komplexe

3.6 Komplexstabilitäten

Ein n-zähniger Ligand ergibt einen stabileren Komplex als n einzählige Liganden ähnlicher Eigenschaften.



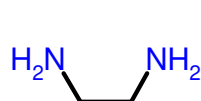
Entropischer Beitrag, da sich die Anzahl der Teilchen bei 2) erhöht.



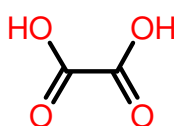
Kinetischer Beitrag: Die Wahrscheinlichkeit (Geschwindigkeit) einer Koordination mit NH_2R ist für beide Liganden gleich groß. Die Wahrscheinlichkeit der zweiten Koordination von en ist aber größer, weil die Effektive Konzentration von NH_2R in Metallnähe zunimmt.

3.6 Komplexstabilitäten

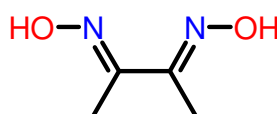
Ein n-zähniger Ligand ergibt einen stabileren Komplex als n einzählige Liganden ähnlicher Eigenschaften. Die Zähigkeit eines Liganden ist die Anzahl der Donoratome, die an das selbe Metallatom binden.



Ethyldiamin (en)



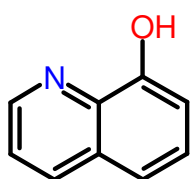
Oxalsäure (H_2ox)
koordiniert als $(\text{ox})^{2-}$



Dimethylglyoxim (H_2dmg)
koordiniert häufig als $(\text{Hdmg})^-$

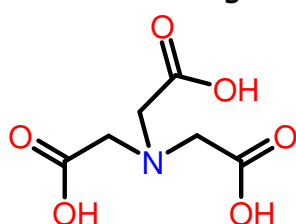
Zweizählige
Chelatliganden

zweizählig



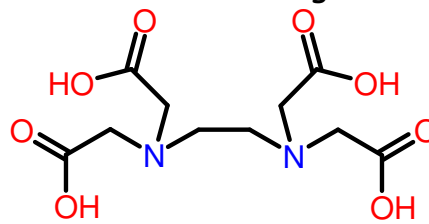
Oxin koordiniert
als Oxinat

vierzählig



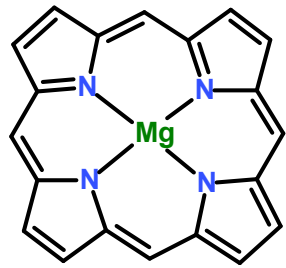
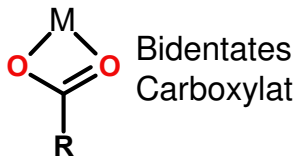
Nitrilotriessigsäure
(H_3nta) koordiniert
häufig als $(\text{nta})^{3-}$

sechszählig

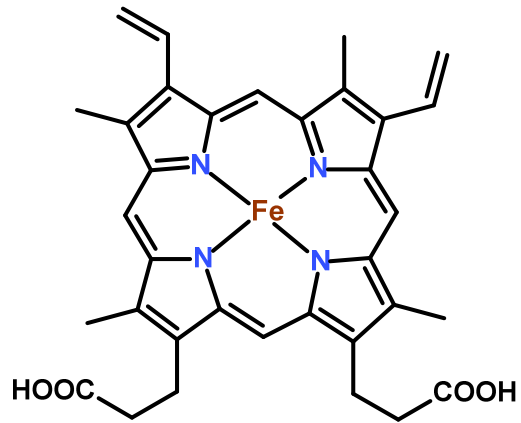


Ethyldiamintetraacetat
(H_4edta) koordiniert
häufig als $(\text{edta})^{4-}$

Ein n-zähniger Ligand ergibt einen stabileren Komplex als n einzählige Liganden ähnlicher Eigenschaften. Die Zähigkeit eines Liganden ist die Anzahl der Donoratome, die an das selbe Metallatom binden.



Grundgerüst aller
Chlorophylle



Häm-Einheit: im
Hämoglobin 6-fach
koordiniertes Fe