# Komplexreaktionen

# Integriertes Praktikum

Verfasser: Julian Krauß

3664757

st 184060 @ stud.uni-stuttgart.de

Verfasser: Luca Nils Knödler

365222

st182549@stud.uni-stuttgart.de

Verfasser: Emil Rauscher

3659652

st182994@stud.uni-stuttgart.de

Assistentin: Katja Engel Versuchsdatum: 16.01.2023
1. Abgabe: 19.01.2023
2. Abgabe: 01.02.2023
3. Abgabe: 06.02.2023

# Inhalt

1.	Theorie	. 1
	1.1 Komplexreaktionen	. 1
	1.2 Der räumliche Aufbau von Komplexen	. 1
	1.3 Die Ligandenfeldtheorie	. 1
	1.3.1 Oktaedrische Komplexe	. 2
	1.3.2 Tetraedrische Komplexe	. 2
	1.3.3 Die Stärke von Komplexliganden	. 3
	1.5 Eigenschaften von Komplexen	. 3
	1.5.2 Farben	. 3
	1.5.3 Chelatkomplexe	. 3
2.	Versuch 1: Die Farbe von Komplexen	. 4
	2.0 Aufgabenstellung	. 4
	2.1 Durchführung	. 4
	2.2 Beobachtung	. 4
	2.3 Auswertung	. 4
3.	Versuch 2: Untersuchung der Stabilität von Komplexen	. 6
	3.0 Aufgabenstellung	. 6
	3.1 Durchführung	. 6
	3.2 Beobachtung	. 6
	3.3 Auswertung	. 8
4.	Versuch 3: Beobachtung der Hydratisomerie	10
	4.0 Aufgabenstellung	10
	4.1 Durchführung	10
	4.2 Beobachtung	10
	4.3 Auswertung	10
	4.4 Hydratisomerie	11
5.	Versuch 4: Stabilität von Chelatkomplexen	12
	5.0 Aufgabenstellung	12
	5.1 Durchführung	12

5.1.1 Teil A	12
5.1.2 Teil B	12
5.2 Beobachtung	12
5.2.1 Teil A	12
5.2.2 Teil B	12
5.3 Auswertung	13
5.3.1 Teil A	13
5.3.2 Teil B	13
6. Quellen	14

#### 1. Theorie

Als Komplex wird eine Koordinationsverbindung bezeichnet, bei der Liganden an ein Metallzentralatom binden, welches positiv oder ungeladen ist. Es ist jedoch auch möglich komplexe Säuren als ein Komplex zu bezeichnen. Ein Komplex kann positiv, negativ oder neutral geladen sein.<sup>[3]</sup>

#### 1.1 Komplexreaktionen

Eine Komplexreaktion kann als klassische Säure-Base Reaktion nach Lewis bezeichnet werden. In diesem Fall stellt das zentrale Metallkation oder -atom die Lewissäure und der Ligand die Lewisbase dar. Ebenso ist die Komplexreaktion eine Gleichgewichtsreaktion. Die Komplexreaktion lässt sich allerdings in mehrere Teilgleichungen unterteilen; das Produkt der Gleichgewichtskonstanten K der Teilgleichungen ist die Gleichgewichtskonstante der gesamten Komplexreaktion. [3]

#### 1.2 Der räumliche Aufbau von Komplexen

Um seine Ladung möglichst gut nach außen abzuschirmen, ordnen sich die Liganden immer so um das Zentralatom an, dass ihre Form möglichst nah an die einer Kugel herankommt. So sind die beliebtesten Komplexformen das Oktaeder, das Tetraeder und die trigonale Bipyramide. Es sind jedoch auch planare Formen möglich, wie quadratisch planar. Es muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass sich um das Zentralatom nur begrenzt Platz für Liganden befindet. Um den räumlichen Aufbau von Komplexen besser zu erklären, gibt es verschiedene Theorien.<sup>[3]</sup>

#### 1.3 Die Ligandenfeldtheorie

Voraussetzung für die Ligandenfeldtheorie ist, dass das Zentralatom eine d-Elektronenkonfiguration zwischen  $d^1$  und  $d^9$  aufweist. Die Theorie besagt, dass die entarteten d-Orbitale durch das Feld der freien Elektronen der Liganden energetisch angehoben, beziehungsweise energetisch abgesenkt, werden. Wichtig hierfür ist, dass die Liganden freie Elektronenpaare besitzen und das Zentralatom d-Orbitale hat, die für die Bindung nicht relevant sind. [3]

## 1.3.1 Oktaedrische Komplexe

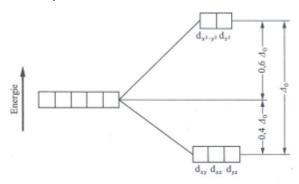


Abb. 1 Ligandenfeldaufspaltung bei oktaedrischen Komplexen. [1]

Bei einem oktaedrischen Komplex nähern sich 6 Liganden dem Zentralatom auf den Achsen eines dreidimensionalen Koordinatensystems. Das Zentralatom liegt dabei auf dem Mittelpunkt des Koordinatensystems. So zeigen das  $d_{z^2}$ -Orbital und das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital in Richtung der Liganden und werden somit angehoben. Die  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  Orbitale liegen zwischen den Koordinatenachsen und werden energetisch gesenkt. So ergibt sich das in Abbildung 1 gezeigt Schema für die Aufspaltung der Orbitale. Mit  $\Delta_0$  wird die Energiedifferenz, genannt Ligandenfeldaufspaltungsenergie, zwischen den angehobenen und abgesenkten Orbitalen beschrieben. [3]

## 1.3.2 Tetraedrische Komplexe

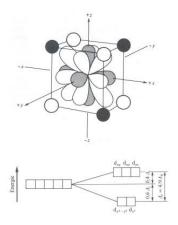


Abb.2 Annäherung von Liganden und Ligandenfeldauspaltung

Bei einem tetraedrischen Komplex nähern sich 4 Liganden in einem dreidimensionalen Koordinatensystem an das Zentralatom im Zentrum des Koordinatensystems an. Dabei fällt auf, dass kein Orbital direkt in Richtung der Liganden zeigt. Hier werden das  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ -Orbital energetisch angehoben, und das  $d_{x^2,y^2}$ ,  $d_{z^2}$  energetisch abgesenkt. Die Ligandenfeldaufspaltung ist bei dem tetraedrischen Komplex deutlich geringer als bei einem oktaedrischen Komplex.<sup>[3]</sup>

#### 1.3.3 Die Stärke von Komplexliganden

Die Stärke von Komplexliganden lässt sich mit Hilfe der spektrochemischen Reihe begründen. In dieser sind die Liganden nach ihrer Stärke geordnet. Dabei haben starke Liganden eine hohe Ligandenfeldaufspaltungsenergie und schwache Liganden eine geringe Ligandenfeldaufspaltungsenergie. Zusätzlich ist die Ligandenfeldaufspaltungsenergie von der Geometrie des Komplexes und der Ladung des Zentralatoms abhängig.<sup>[3]</sup>

## 1.5 Eigenschaften von Komplexen

#### 1.5.2 Farben

Die Farbe von Komplexen entsteht durch das sogenannte Absorptionsspektrum. Werden Elektronen in einem Komplex energetisch angeregt, wird dabei Licht der Wellenlänge absorbiert, dessen Energie der Ligandenfeldaufspaltungsenergie entspricht. Die Komplementärfarbe der Farbe des Lichts, welches absorbiert wird, ist darauf sichtbar.<sup>[3]</sup>

## 1.5.3 Chelatkomplexe

Manche Liganden besitzen mehrere Koordinationsstellen. Greifen diese Koordinationsstellen am gleichen Zentralatom, so wird der Komplex "Chelatkomplex" genannt. Chelatkomplexe sind oft sehr stabil, da bei einer Komplexreaktion mit einem Chelatliganden die Entropie erhöht wird. Außerdem müssen sich zur Bildung eines Chelatkomplexes weniger Teilchen treffen als beispielsweise bei einem Hexaaquakomplex, wo das Zentralatom auf sechs weitere Teilchen treffen muss. Somit sind Chelatkomplexe auch kinetisch stabiler.<sup>[3]</sup>

## 2. Versuch 1: Die Farbe von Komplexen

## 2.0 Aufgabenstellung

Ziel des Versuches war es, die Farbe von Komplexen in Abhängigkeit derer Liganden zu beobachten.<sup>[3]</sup>

### 2.1 Durchführung

Der Versuch bestand aus zwei Versuchsteilen. In Versuchsteil eins wurden zwei Reagenzgläser mit demin. Wasser befüllt, darauf wurde eine Spatelspitze Kupfersulfat hinzugegeben. Nun wurde ein Reagenzglas mit Natronlauge, das andere mit Ammoniaklösung versetzt.

In Versuchsteil 2 wurde wasserfreies Cobaltchlorid in ein Reagenzglas gegeben und mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Die entstandene Lösung wurde darauf bis zum Farbumschlag mit Wasser verdünnt.<sup>[3]</sup>

### 2.2 Beobachtung

In Versuchsteil eins verfärbte sich die Kupfersulfatlösung bei der Zugabe von Natronlauge von hellblau zu einem kräftigeren, dunkleren Blau. Zusätzlich fiel ein dunkelblauer Niederschlag aus. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge löste sich dieser Niederschlag wieder auf.

Bei der Zugabe von Ammoniaklösung ist eine Farbänderung zu einem dunkleren Blauton zu beobachten.

In Versuchsteil zwei war die Lösung von Cobaltchlorid in Salzsäure dunkelblau und verfärbte sich nach Zugabe von Wasser zu rosa.

#### 2.3 Auswertung

In Versuchsteil eins reagiert das Kupfersulfat zuerst mit Wasser zu einem blauen Hexaaquakupfer(II)-Komplex und zu einem dunkelblauen Tetraaquakupfer(II)-Komplex. Wird nun Natronlauge hinzugegeben, so fällt zuerst Kupferhydroxid aus. Wurde ein Überschuss an Hydroxidionen zugegeben, bildete sich ein Tetrahydroxidocuprat(II)-Komplex.

$$CuSO_{4(s)} + 6H_2O_{(l)} \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_6]_{(aq)}^{2+} + SO_4^{2-}_{(aq)}$$
(1)

$$[Cu(H_2O)_6]_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_4]_{(aq)}^{2+} + 2 H_2O_{(l)}$$
 (2)

$$[Cu(H2O)6](aq)2+ + 2 OH(aq)- \rightarrow Cu(OH)2(s) \downarrow +6 H2O(l)$$
 (3)

$$Cu(OH)_{2(s)} + 2OH_{(aq)}^{-} \rightleftharpoons [Cu(OH)_{4}]_{(aq)}^{2-}$$
 (4)

Wird nun in Reagenzglas zwei zu der Kupfersulfatlösung eine Ammoniaklösung gegeben, so reagiert zuerst wie in (1) und (2) das Kupfersulfat zu einem Hexaaqua- und Tetraaquakomplex(II), darauf reagiert der Hexaaquakupfer(II)-Komplex mit Ammoniak zu einem dunkelblauen Tetraamminkupfer(II)-Komplex.

$$[Cu(H2O)6]2+ + 4 NH3 \rightleftharpoons [Cu(NH3)4]2+ + 6 H2O$$
 (5)

In Versuchsteil zwei reagiert zuerst das Cobaltchlorid mit dem Chloranion der Salzsäure zu einem dunkelblauen Tetrachloridocobaltat(II)-Komplex.

$$Co(Cl2) + 2 Cl- \rightleftharpoons [Co(Cl4)]2-$$
(6)

Wird nun Wasser hinzugegeben, so wird Chlorid als Ligand verdrängt und durch Wasser ersetzt. Es entsteht ein pinker Hexaquacobalt(II)-Komplex.

$$[Co(Cl4)]^{2-} + 6 H2O \rightleftharpoons [Co(H2O)6]^{2+} + 4 Cl-$$
(7)

In diesem Versuch ist Ammoniak der stärkste Ligand, danach kommt das Hydroxidion, danach das Wasser und danach Chlor. Dies ließ sich daraus schließen, dass der Chloridligand durch den Wasserliganden ersetzt wurde. Dieser wird von Hydroxid-Ionen verdrängt und es fällt folglich ein Feststoff, Kupferhydroxid, aus. Wird Natronlauge im Überschuss hinzugegeben, löste sich der Feststoff wieder auf, da die Kupfer-Kationen einen Komplex mit den Hydroxid-Ionen bilden. Da es jedoch einen Überschuss braucht, um die Komplexbildung zu erreichen, wird der Hydroxidligand schwächer eingestuft als die Wasserliganden. Letztlich wurden die Hydroxidliganden durch die Ammoniakliganden verdrängt.

Es gilt also Ammoniak > Wasser > Hydroxid > Chlorid. [6]

Die Ligandenfeldaufspaltungsenergie lässt sich wie folgt berechnen. Die Komplementärfarbe der zu sehenden Farbe wurde absorbiert. Die Wellenlänge des Lichts mit dieser Farbe lässt sich in Literatur nachschlagen. Nun kann die Energie mit folgender Formel berechnet werden.

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \tag{8}$$

Mit der Energie E, dem Planck´schen Wirkungsquantum h, der Lichtgeschwindigkeit c und der Wellenlänge  $\lambda$ .

In Versuchsteil eins hatte der Tetrahydroxidocuprat(II)-Komplex und der Tetraamminkupfer(II)-Komplex eine ähnliche blaue Farbe. Die Komplementärfarbe von Blau ist Gelbe Licht hat eine Wellenlänge von circa 580 nm. Die Energie berechnet sich also wie folgt.<sup>[2]</sup>

$$E = h \cdot \frac{c}{580 \cdot 10^{-9}} = 3.4 \cdot 10^{-19} J$$

In Versuchsteil 2 hatte der Tetrachloridocobalt(II)-Komplex eine lila Farbe. Die Komplementärfarbe zu Lila ist Grün. Die Wellenlänge von Grün beträgt circa 550 nm. Die Energie berechnet sich analog zu der vorherigen Rechnung.<sup>[2]</sup>

$$E = 3.6 \cdot 10^{-19}$$
 J

Der Hexaaquacobalt(II)-Komplex hatte eine rosa Farbe. Die Komplementärfarbe von Rosa ist helles Blau. Die Wellenlänge dieser Farbe beträgt circa 420 nm. Die Energie wird analog zu den vorherigen Rechnungen berechnet.<sup>[2]</sup>

$$E = 4.7 \cdot 10^{-19}$$
J

# 3. Versuch 2: Untersuchung der Stabilität von Komplexen

## 3.0 Aufgabenstellung

Ziel des Versuches war es, die Stabilität von Komplexen qualitativ zu bestimmen und zum Trennen von Cadmium und Kupfer einzusetzen.<sup>[3]</sup>

#### 3.1 Durchführung

Es wurden in ein Reagenzglas jeweils eine Spatelspitze Cadmiumsulfat und Kupfersulfat gegeben und in demineralisiertem Wasser gelöst. Danach wurde in diese Lösung konzentrierte Ammoniaklösung gegeben, bis ein pH-Wert von mindestens 10 erreicht wurde. Daraufhin wurde so viel Kaliumcyanid hinzugegeben, bis sich die Lösung entfärbte. Im letzten Schritt wurde in Wasser gelöster Schwefelwasserstoff hinzugegeben, woraufhin ein Feststoff ausfiel. Dieser Niederschlag wurde mit Blindproben verglichen, welche zuvor hergestellt wurden. Die Blindproben bestanden Spatelspitze aus jeweils einer Cadmiumsulfat Kupfersulfat, welche in demineralisiertem Wasser gelöst wurden. In diese zwei Lösung wurde konzentrierte Ammoniaklösung gegeben und daraufhin in Wasser gelöster Schwefelwasserstoff hinzugegeben, bis ein Niederschlag sichtbar wurde. [3]

#### 3.2 Beobachtung

Während der Herstellung der Cadmium-Blindprobe entstand beim Lösen von Cadmiumsulfat in Wasser eine farblose Lösung. Nach Hinzugabe der konzentrierten Ammoniaklösung bildete sich ein farbloser Niederschlag, der sich aber schnell wieder löste. Nach Hinzugabe des Schwefelwasserstoffs fiel ein gelber Feststoff aus.

Während der Herstellung der Kupfer-Blindprobe entstand beim Lösen von Kupfersulfat in Wasser eine hellblaue Lösung. Nach Hinzugabe der konzentrierten Ammoniaklösung verfärbte sich die Lösung dunkelblau. Nach Hinzugabe des Schwefelwasserstoffs fiel ein schwarzer Feststoff aus.

Während des Lösens der gemischten Probe in Wasser, entstand eine hellblaue Lösung. Nach Hinzugabe der konzentrierten Ammoniaklösung verfärbte sich die Lösung dunkelblau. Nach Hinzugabe des Kaliumcyanids entfärbte sich die Lösung langsam. Durch die Hinzugabe des Schwefelwasserstoffs fiel ein gelber Feststoff aus.

#### 3.3 Auswertung

Beim Lösen von Kupfersulfat in Wasser entsteht ein hellblauer Hexaaquakupfer(II)-Komplex. Nach der Hinzugabe von konzentrierter Ammoniaklösung verdrängten Ammoniakliganden die Wasserliganden und es entstand, analog zu Reaktionsgleichungen (1), (2) und (5) ein dunkelblauer Tetraamminkupfer(II)-Komplex.

Wird zu diesem gelöstem Komplex Schwefelwasserstoff hinzugegeben, fällt schwarzes Kupfersulfid aus.

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)} + H_2S_{(aq)} \rightarrow CuS_{(s)} \downarrow +2 NH_{3(aq)} + 2 NH_4^{+}_{(aq)}$$
(9)

Beim Lösen von Cadmiumsulfat in Wasser entsteht ein farbloser Hexaaquacadmium(II)-Komplex.

$$CdSO_{4(s)} + 6 H_2O_{(l)} \rightleftharpoons [Cd(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$$
(10)

Wird nur wenig konzentrierte Ammoniaklösung zu dem Komplex hinzugegeben, fällt farbloses Cadmiumhydroxid aus.

$$[Cd(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Cd(OH)_{2(s)} \downarrow + 6H_2O_{(l)}$$
(11)

Nach der Hinzugabe von mehr konzentrierter Ammoniaklösung reagiert das Cadmiumhydroxid mit diesem und es entsteht ein Hexaammincadmium(II)-Komplex.

$$Cd(OH)_{2(s)} + 6 NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)} + 2 OH^{-}_{(aq)}$$
 (12)

Wird zu diesem gelöstem Komplex Schwefelwasserstoff hinzugegeben, fällt gelbes Cadmiumsulfid aus.

$$[Cd(NH3)6]2+(aq) + H2S(aq) \rightarrow CdS(s) \downarrow +3 NH3(aq) + 3 NH4+(aq)$$
(13)

Wird zu dem gelösten Komplex in der Probelösung Kaliumcyanid hinzugegeben, bildet sich Kupfer(II)Cyanid und ein farbloser Tetracyanidocadmat(II)-Komplex. (14)

$$[Cu(NH3)4]2+(aq) + 2 CN-(aq) \rightarrow Cu(CN)2(s) \downarrow +4 NH3(aq)$$
(15)

$$[Cd(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)} + 2 CN^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons Cd(CN)_{2(s)} \downarrow +6 NH_{3(aq)}$$

$$Cd(CN)_{2(s)} + 2 CN^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}_{(aq)}$$
 (16)

Kaliumcyanid darf nur im alkalischen Milieu verwendet werden, da im sauren oder neutralen Milieu erhöhte Konzentrationen von Oxoniumionen vorliegt und diese die Cyanid-Anionen zu Cyanwasserstoff protonieren können. Cyanwasserstoff ist ein hoch toxisches Gas, welches aus der Lösung entweichen kann. Um dies zu verhindern, wird die Konzentrationen an Oxoniumionen so niedrig wie möglich gehalten, was durch ein alkalisches Milieu erreicht wird.

Das Kupfer im Kupfer(II)-Cyanid wird zu Kupfer(I) reduziert und der Kohlenstoff im Cyanid-Anion oxidiert unter Bildung von Dicyan.

Gesamtreaktion: 
$$_{+II}$$
  $_{+II}$   $_{-III}$   $_{+I}$   $_{+II}$   $_{-III}$   $_{-III}$   $_{2}$   $Cu^{2+}{}_{(aq)} + 2 CN^{-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons 2 Cu^{+}{}_{(aq)} + (CN)_{2}{}_{(aq)}$  (16)

Das Dicyan ist jedoch nicht sonderlich stabil und disproportioniert zu dem Cyanid-Anion und Cyanat-Anion.

Oxidation:

$$^{+\text{III}} \cdot \text{III}$$
  $^{-\text{II}} + \text{II}$   $^{-\text{III}} + \text{IV} \cdot \text{II}$   $^{+\text{I}} \cdot \text{III}$   $^{+\text{II}} \cdot \text{II$ 

Reduktion:

$$+III -III$$
  
 $(CN)_{2(aq)} + 2 e^{-} \rightleftharpoons 2 CN^{-}_{(aq)}$ 

Gesamtreaktion:

$$\begin{array}{lll}
+III - III & -III + I & -III + IV - II & + III - III & + I - II \\
(CN)_{2(aq)} + 2 OH^{-}_{(aq)} & \rightleftharpoons NCO^{-}_{(aq)} + CN^{-}_{(aq)} + H_{2}O_{(l)}
\end{array} (17)$$

Die Cyanid-Anionen reagieren mit den Kupfer(I)-Kationen zu Kupfer(I)cyanid, was aus der Lösung ausfällt.

$$Cu^{+}_{(aq)} + CN^{-}_{(aq)} \rightarrow CuCN_{(s)} \downarrow$$
(18)

Wird mehr Kaliumcyanid hinzugegeben, bildet sich ein farbloser Tetracyanidocuprat(I)-Komplex.

$$CuCN_{(s)} + 3 CN^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons [Cu(CN_4)_4]^{3-}_{(aq)}$$
 (19)

Wird zu diesem Gemisch aus Tetracyanidocuprat(I)- und Tetracyanidocadmat(II)-Komplexen Schwefelwasserstoff hinzugegeben, fällt primär Cadmiumsulfid aus, erkennbar an der gelben Farbe des Feststoffs. Dies kann mit Hilfe der Cadmium-Blindprobe verifiziert werden. Es lässt sich daraus schließen, dass der Tetracyanidocuprat(I)-Komplex stabiler ist als der Tetracyanidocadmat(II)-Komplex.

# 4. Versuch 3: Beobachtung der Hydratisomerie

## 4.0 Aufgabenstellung

Ziel des Versuches war es, die Farbänderung bei teilweisem Ligandenaustausch zu beobachten.<sup>[3]</sup>

#### 4.1 Durchführung

Eine geringe Menge Chromalaun ( $KCr(SO_4)_2$ ) wird in ein Reagenzglas gegeben und in etwas Wasser gelöst, dann wird das Reagenzglas bis zum Farbumschlag über dem Brenner erhitzt.<sup>[3]</sup>

### 4.2 Beobachtung

Die Lösung nahm bei Raumtemperatur eine lila Farbe an, nach wenigen Sekunden über der Flamme verfärbte sich die Lösung nach bläulich grün.

#### 4.3 Auswertung

Wird Chromalaun in Wasser gegeben, so bildet sich ein Hexaaquachrom(III)-Komplex.

$$KCr(SO_4)_2 + 6 H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_6]^{3+} + K^+ + 2 SO_4^{2-}$$
 (20)

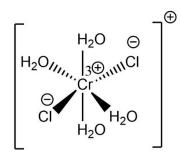
Wird das Reagenzglas nun über dem Brenner erhitzt, so wird ein Wasserligand durch einen Sulfatligand ausgetauscht. Dies macht sich durch eine Farbbänderung der Lösung bemerkbar.

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5SO_4]^{+} + H_2O$$
 (21)

## 4.4 Hydratisomerie

In einer Lösung, die verschiedene Anionen enthält, können die Anionen als Liganden des Zentralatoms oder dissoziiert vom Komplex vorliegen. Dies wird als Ionenisomerie bezeichnet. Hydratisomerie ist ein Sonderfall der Ionenisomerie, da hier Wasser als Ligand vorliegt.<sup>[1]</sup>

Bei dem Tetraaquadichloridochrom(III)-Komplex sind folgende Isomere möglich.



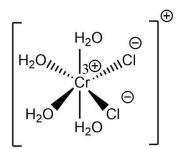


Abb. 4: Cis-Tetraaquadichloridochrom(III)-Komplex.<sup>[5]</sup>

Bei dem Triaquatrichloridochrom(III)-Komplex sind folgende zwei Isomere möglich.

$$\begin{array}{c|c} & H_2O \\ CI_{M_{1,1,1}} & |_{3\bigoplus_{i \in I} H_2O} \\ CI & \bigcirc & |_{\bigoplus_{CI} H_2O} \end{array}$$

Abb. 5: Fac-Triaquatrichloridochrom(III)-Komplex.<sup>[5]</sup>

$$\begin{array}{c|c}
 & H_2O \\
 & G|_{M_{M_1,1}} & |_{3\bigoplus_{i\in I} H_2O} \\
 & Cr & G|_{G}
 & G|_{G}$$

Abb. 6: Mer-Triaquatrichloridochrom(III)-Komplex. [5]

# 5. Versuch 4: Stabilität von Chelatkomplexen

#### 5.0 Aufgabenstellung

Ziel des Versuches war es, die Stabilität von Chelatkomplexen zu beobachten und sich diese in einer Titration zu Nutze zu machen.

#### 5.1 Durchführung

#### 5.1.1 Teil A

Eine Spatelspitze Nickelchlorid wurde in etwas konzentrierte Ammoniaklösung gelöst. Danach wurde etwas Dimethylglyoximlösung hinzugegeben.

#### 5.1.2 Teil B

Es wurde eine komplexometrische Titration einer unbekannten Stoffmenge an Calcium(II)-Kationen vorgenommen. Die Analyselösung wurde auf 100 ml verdünnt und homogenisiert, 25 ml dieser Lösung wurde entnommen und erneut auf 100 ml verdünnt. Zu dieser Analyselösung wurde konzentrierte Ammoniaklösung gegeben, sowie eine Indikatorpuffertablette. Eine Bürette wurde mit einer 0,1 molaren EDTA-Lösung gefüllt und entlüftet. Die Analyselösung wurde so lange titriert, bis ein Farbumschlag von gelb auf grün zu beobachten war. Das verbrauchte Volumen an EDTA-Lösung wurde dokumentiert und daraus die Stoffmenge an Calcium(II)-Kationen berechnet.

#### 5.2 Beobachtung

#### 5.2.1 Teil A

Nickelchlorid ist ein gelb-grünes Salz, welches gelöst in konzentrierter Ammoniaklösung eine blaue Lösung ergibt. Nach Hinzugabe der Dimethylglyoximlösung verfärbte sich die Lösung pink.

#### 5.2.2 Teil B

Die Analyselösung war auch nach der Hinzugabe der konzentrierten Ammoniaklösung zunächst farblos, jedoch verfärbte sich die Lösung gelb, nachdem die Indikatorpuffertablette hinzugegeben wurde. Nachdem 10,6 ml EDTA-Lösung hinzugegeben wurden, wurde die Lösung grün.

#### 5.3 Auswertung

#### 5.3.1 Teil A

Wird Nickelchlorid in konzentrierter Ammoniaklösung gelöst, entsteht ein Hexaamminnickel(II)-Komplex.

$$NiCl_{2(s)} + 6 NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)} + 2 Cl_{(aq)}^{-}$$
 (22)

Wird Dimethylglyoximlösung hinzugegeben, werden die Ammoniakliganden verdrängt und es bildet sich ein Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)-Komplex.

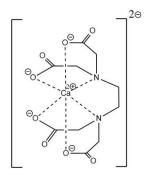
$$[Ni(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)} + 2C_4H_8N_2O_{2(aq)} \rightleftharpoons [Ni(C_4H_7N_2O_2)_2]_{(aq)} + 6NH_{3(aq)}$$
(23)

 $Abb.\ 7:\ Bis (dimethylgly oximato) nickel (II)-Komplex.\ In\ Chemdraw\ selbsters tell t\ nach\ Quelle. \ ^{[4]}$ 

#### 5.3.2 Teil B

Wird zu einer alkalischen Calcium(II)-Lösung Ethylendiammintetraacetat, kurz EDTA, hinzugegeben, bildet sich ein Ethylendiamintetraacetocalcat(II)-Komplex. Hier lieferte die konzentrierte Ammoniaklösung die Hydroxidionen für die Reaktion.

$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2 OH^{-}_{(aq)} + H_2EDTA^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons [CaEDTA]^{2-} + 2 H_2O_{(l)}$$
 (24)



 $Abb.\ 8:\ Ethylendiam intetraace to calcat (II)-Komplex\ in\ Chemdraw\ selbsters tell t\ nach\ Quelle. \ ^{[4]}$ 

Es wurden 10,6 ml der 0,1 molaren EDTA-Lösung benötigt, um alle Calcium(II)-Kationen zu binden.

Die Stoffmenge der Calcium-Kationen ( $n_{\text{Ca}^{2+}}$ ), wurde mit Hilfe des Volumens der verwendeten Menge EDTA ( $V_{\text{EDTA}}$ ), und der Konzentration der EDTA-Lösung ( $c_{\text{EDTA}}$ ) berechnet.

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{EDTA}} \tag{25}$$

$$n_{\rm EDTA} = c_{\rm EDTA} \cdot V_{\rm EDTA} \tag{26}$$

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \tag{27}$$

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = 0.1 \frac{\text{mmol}}{\text{ml}} \cdot 10.6 \text{ ml}$$
 (28)

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = 1,06 \text{ mmol}$$
 (29)

Da aber nur 25 ml der anfänglichen 100 ml titriert wurden, muss die Stoffmenge mit dem Aliquotenfaktor vier multipliziert werden.

$$n_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 4 = 1,06 \text{ mmol} \cdot 4 = 4,24 \text{ mmol}$$
 (30)

Die Sollstoffmenge ( $n_{\rm Soll}$ ) betrug 4,0855 mmol.

$$\frac{n_{\text{Ca}^{2+}} - n_{\text{Soll}}}{n_{\text{Soll}}} \cdot 100\% = \text{Abweichung}$$
 (31)

$$\frac{4,24 \text{ mmol} - 4,0855 \text{ mmol}}{4,0855 \text{ mmol}} \cdot 100\% \approx 3,78\%$$
 (32)

Die Abweichung betrug ca. 3,78. Es wurde übertitriert.

#### 6. Quellen

[1]:https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie-abitur/artikel/isomerie-von-komplexverbindungen#:~:text=Die%20Hydratisomerie%20ist%20ein%20Spezialfall,auch%20 als%20Ligand%20gebunden%20werden (aufgerufen am 17.01.2023 12:25 Uhr)

- [2]:https://www.bfs.de/DE/themen/opt/sichtbares-licht/einfuehrung/einfuehrung.html (aufgerufen am18.01.2023 um 14:10 Uhr)
- [3] IP-Skript WS 2022/2023 Ingo Hartenbach
- [4] https://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/chelate.html (aufgerufen am 17.01.23 um 17.30 Uhr)
- [5] Anorganische Chemie De Gruyter, 10. Auflage, 2022

[6]https://ilias3.uni-stuttgart.de/goto\_Uni\_Stuttgart\_file\_3052654\_download.html (auf Folie 8; aufgerufen am 01.02.2023 um 14:08 Uhr)