
Versuch 1-7 (KOG)

Komplexgleichgewichte

PRAKTISCHE EINFÜHRUNG IN DIE CHEMIE

VERSUCHSTAG: 26.04.2017

Abbildung 1: Ligandenfeldaufspaltung bei tetraedrischer Koordination

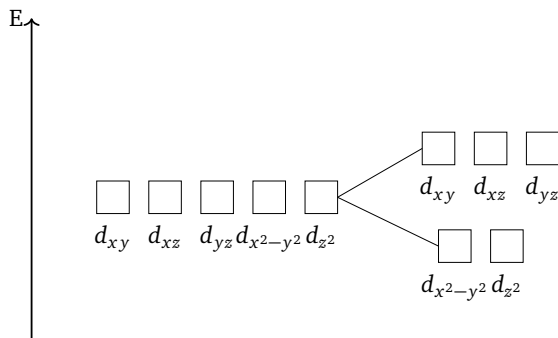
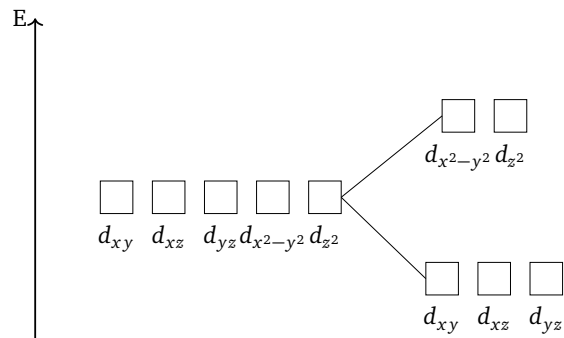


Abbildung 2: Ligandenfeldaufspaltung bei oktaedrischer Koordination



Die Energiedifferenz der Aufspaltung im oktaedrischen Fall wird mit Δ_o bezeichnet. Dabei werden die d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} um $\frac{2}{5}\Delta_o$ abgesenkt und die $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ um $\frac{3}{5}\Delta_o$ angehoben. Die Ligandenfeldaufspaltung im tetraedrischen Fall ist $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$.

Die Stärke der Ligandenfeldaufspaltung ist - neben der Koordinationszahl, wie oben gesehen - von den Liganden und dem Zentralatom abhängig. Für ein gegebenes Zentralatom lässt sich die relative Stärke, sprich Maß an Aufspaltung, eines Liganden in der *spektrochemischen Reihe* festmachen: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2^- < CN^- < CO$. Schwächere Liganden verursachen eine kleinere Ligandenfeldaufspaltung als stärkere. Damit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins (Pauli Prinzip) das selbe Orbital besetzten, muss die *Spinpaarungsenergie* überwunden werden, wesegen normalerweise erst alle Orbitale einzeln besetzt werden, wodurch der Gesamtspin *maximal* wird (Hund'sche Regel). Da im Fall eines Komplexes die Ligandenfeldaufspaltung auch größer als die Spinnpaarungsenergie sein kann, müssen die zwei Fälle:

1. **Spinpaarungsenergie > Ligandenfeldaufspaltung:** Alle Orbitale werden zunächst einzeln, der Hund'schen Regel gemäß besetzt. Erst dann werden die restlichen Elektronen in bereits einzeln besetzte Orbitale, mit aufsteigender Energie verteilt. Man spricht von *high-spin*-Komplexen.
2. **Spinpaarungsenergie < Ligandenfeldaufspaltung:** Die Orbitale geringerer Energie werden vor denen höherer Energie vollständig, d.h. auch doppelt besetzt. Erst dann werden die Orbitale höheren Energieniveaus aufgefüllt. Man spricht von *low-spin*-Komplexen.

1.4 Eigenschaften von Komplexen

Die Eigenschaften von Komplexen hängen stark von der Anzahl der ungepaarten Elektronen der d-Orbitale ab. Besitzt ein Komplex keine ungepaarten Elektronen, so ist er *diamagnetisch*, besitzt er ein oder mehrere ungepaarte, so ist er *paramagnetisch*. Das *magnetische Moment* eines Komplexes ist proportional zur Anzahl der ungepaarten Elektronen.

Auch die farbliche Eigenschaft eines Komplexes kann mithilfe der Aufspaltung der d-Orbitale erklärt werden. So kann Licht bestimmter Wellenlänge ein Elektron auf ein energetisch höheres Niveau anregen, wobei diese Wellenlänge dabei absorbiert wird.

1.5 Isomerie

Isomere sind Verbindungen, die eine gleiche Summenformel besitzen, sich jedoch in ihrem molekularen Aufbau voneinander unterscheiden. Beim Spezialfall *Hydratisomerie* ist H_2O als Ligand beteiligt, beispielsweise: $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ und $[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, die unterschiedliche Farben haben.

2 Versuche

2.1 Beobachtung der Farben von Komplexen

2.1.1 Aufgabenstellung

Der Versuch soll den Einfluss der Liganden auf die Farbigkeit eines Komplexes klären.

2.1.2 Durchführung

- Hier wurde in zwei Reagenzgläser eine Spatelspitze von CuSO_4 in wenig Wasser gelöst. Dann wurde die CuSO_4 -Lösung einmal mit Ammoniaklösung und das andere mal mit Natronlauge versetzt (ca. 2 cm hoch).
- Eine Spatelspitze CoCl_2 wurde gemischt mit konzentrierter Salzsäure. Die dabei entstandene blaue Lösung wurde so lange mit Wasser verdünnt, bis ein Farbumschlag von blau zu rosa sichtbar wurde.

2.1.3 Beobachtung

- Die CuSO_4 -Lösung war hellblau, bzw. türkis. Nach der Zugabe von Ammoniak verfärbte es sich tief dunkelblau. Bei der Zugabe von Natronlauge hingegen färbte es sich intensiv blau, jedoch nicht so dunkel wie zuvor beim Ammoniak.
- Das lilafarbene CoCl_2 -Pulver wurde bei Zugabe von Salzsäure dunkelblau; nach Zugabe anderthalbfachen Volumens an Wasser wurde es rosafarbig.

2.1.4 Auswertung

- Sobald Wasser mit Kupfersulfat vermischt wurde fand folgende Reaktion statt:
$$\text{CuSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$

Dabei entstand ein Hexaaquakupfer(2)-Komplex. Wurde dazu nun die Ammoniaklösung dazu gegeben, ersetzen die Ammoniakmoleküle die schwächeren Wasserliganden.

$$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O}$$

Dabei entstand ein Tetraaminkupfer(2)-Komplex. Vermischte man jedoch konzentrierte Natronlauge mit der Kupfersulfatlösung entstand ein Kupferdihydroxid.

$$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2 \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{Na}^+ + 6 \text{H}_2\text{O}$$
- Wurde CoCl_2 mit Salzsäure und Wasser vermischt entstanden verschiedene Komplexe. Zu erst wurde betrachtet was passiert wenn CoCl_2 mit Salzsäure versetzt wurde.
$$\text{CoCl}_2 + 2 \text{HCl} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-} + 2 \text{H}^+$$

Dabei entstand der Tetrachlorocobaltat(2)-Komplex. Nun wurde dieser Komplex mit Wasser vermischt. Dabei entstanden mehrere Komplexe bis schlussendlich Hexaaquacobaltat(2) entstand.

$$[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2] + 2 \text{Cl}^-$$
$$[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2] + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2 \text{Cl}^-$$
$$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$$

Aufspaltung der Liganden in die spektrochemische Reihe:

$$\text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < \text{NH}_3$$

Damit der Ligandenaustausch stattfinden kann, wird Licht absorbiert zur Anregung der Elektronenübergänge, da stärkere Liganden eine höhere Ligandenaufspaltung bewirken. Die entsprechende Komplementärfarbe wird dann von dem neu entstandenen Komplex wahrgenommen.

2.2 Untersuchung der Stabilität von Komplexen

2.2.1 Aufgabenstellung

In diesem Versuch soll die unterschiedliche Komplexstabilität zwei verschiedene Ionen in wässriger Lösung voneinander trennen.

2.2.2 Durchführung

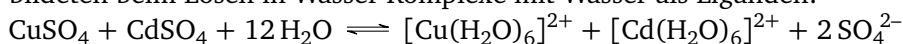
Eine Spatelspitze CuSO_4 , CdSO_4 und jeweils eine Spatelspitze CuSO_4 und CdSO_4 wurde in je ein Reagenzglas gegeben und mit demineralisiertem Wasser versetzt und gelöst (1-2cm hoch). Nun wurde in alle Reagenzgläser so lange Ammoniak hinzugegeben, bis sich in allen Lösungen ein pH-Wert > 10 einstellte. Nur in das Reagenzglas, das sowohl CdSO_4 als auch CuSO_4 enthält, wurde nun so wenig KCN wie möglich hinzugegeben, aber so viel, dass sich der im Reagenzglas sichtbare Niederschlag auflöste.

2.2.3 Beobachtung

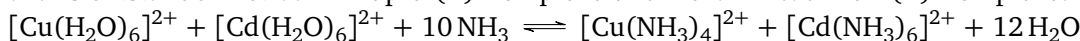
Das CuSO_4 gelöst in Wasser hatte eine blaue Farbe, das CdSO_4 hingegen eine weiße. Die Mischung aus beiden Stoffen war hellblau. Nach der Zugabe von Ammoniak wurde das CuSO_4 tiefblau, das CdSO_4 blieb durchsichtig und die Mischung aus beiden wurde dunkelblau, jedoch nicht so dunkel wie bei CuSO_4 . Nach Zugabe von KCN entfärbt sich die Lösung aus CuSO_4 und CdSO_4 . Nach Zugabe von H_2S entstand bei CuSO_4 ein brauner Feststoff, bei CdSO_4 ein gelber Feststoff, die Mischung färbte sich ganz leicht gelb. Der Feststoff war in beiden Fällen sehr fein verteilt.

2.2.4 Auswertung

Reagenzglas mit Cadmium(II)sulfat und Kupfer(II)sulfat: Das Kupfer(II)sulfat und das Cadmium(II)sulfat bildeten beim Lösen in Wasser Komplexe mit Wasser als Liganden:



Durch die Zugabe von Ammoniak wurden die Liganden getauscht, d.h. Ammoniak löste Wasser als Ligand ab. Es entstanden Tetraaminkupfer(II)-Komplexe und Hexamincadmium(II)-Komplexe:



Die Zugabe von Kaliumcyanid bewirkte zunächst die Bildung von Feststoffen nämlich Kupfer(II)-Cyanid und Cadmium(II)-Cyanid. Nach weiterer Zugabe von Cyanid bildeten sich Komplexe. Während aus Cadmium(II)-Cyanid ein Tetracyanocadmat(II)-Komplex gebildet wurde, wurde Cu^{2+} zu Cu^+ reduziert:

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2 \text{KCN} \rightleftharpoons 2 \text{K}^+ + 4 \text{NH}_3 + \text{Cu}(\text{CN})_2$
 - $2 \text{Cu}(\text{CN})_2 \rightleftharpoons 2 \text{CuCN} + (\text{CN})_2$
 - $(\text{CN})_2 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{CuCN} + 3 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
- $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2 \text{KCN} \rightleftharpoons \text{K}^+ + 6 \text{NH}_3 + \text{Cd}(\text{CN})_2$
 - $\text{Cd}(\text{CN})_2 + 2 \text{KCN} \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2 \text{K}^+$

Die abschließende Zugabe von Schwefelwasserstoff beeinflusste nur die Tetracyanocadmat(II)-Komplexe: $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2 \text{H}^+ + 4 \text{CN}^-$

Reagenzgläser mit jeweils nur einer Substanz:

Kupfer(II)sulfat-Lösung:

- Zugabe von Ammoniak: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O}$
 - Zugabe von Schwefelwasserstoff: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2 \text{H}^+ + 4 \text{NH}_3$
- Anders als beim oben genannten Versuch lag nun durch das Fehlen von Cyanid kein Cu^+ vor sondern Cu^{2+} , die zugegebenen Sulfid-Ionen zerstörten daher den Komplex zugunsten einer kovalenten Bindung.

Cadmium(II)sulfat-Lösung:

- Zugabe von Ammoniak: $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O}$
- Zugabe von Schwefelwasserstoff: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2 \text{H}^+ + 6 \text{NH}_3$ Auch hier zerstören die Sulfid-Ionen den Komplex zugunsten einer kovalenten Bindung.

2.3 Beobachtung der Hydratisomerie

2.3.1 Aufgabenstellung

Ziel dieses Versuchs ist es, zu zeigen, dass ein teilweiser Ligandenaustausch die Farbe eines Komplexes ändern kann.

2.3.2 Durchführung

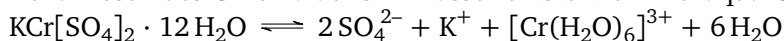
Um dies zu zeigen, wird eine kleine Menge von reinem Chromalaun $\text{KCr}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur in wenigen ml Wasser aufgelöst. Nun wird die Lösung vorsichtig über dem Bunsenbrenner erhitzt und der Farbumschlag während des Erhitzens beobachtet.

2.3.3 Beobachtung

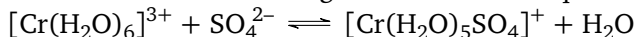
Das lilane Pulver erzeugt eine dunkelblaue bis schwarze Lösung. Während dem Erhitzen tritt zügig eine Farbänderung nach tiefgrün ein.

2.3.4 Auswertung

Durch Lösen des Chromalauns in Wasser entsteht ein Hexaqua-Chromat(3)-Komplex:



Durch Erhitzen der Lösung entsteht ein Tetraquasulfatochrom(3)-Komplex:



Hydratisomerie ist ein Spezialfall der Ionisationsisomerie, bei der H_2O -Moleküle als Liganden agieren. Die Isomere haben die gleiche Summenformel, bestehen also aus den gleichen Stoffen, unterscheiden sich jedoch in ihrem Aufbau, bzw. ihrer Struktur.

Mögliche Isomere des $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ - und des $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Komplexes:

Abbildung 3: $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ trans-Isomer

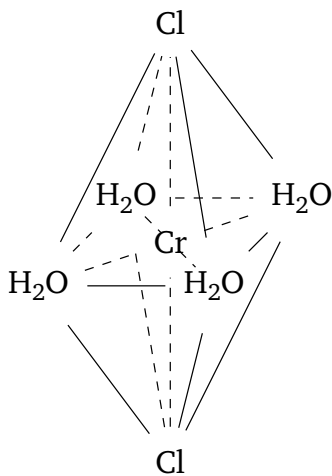


Abbildung 4: $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ cis-Isomer

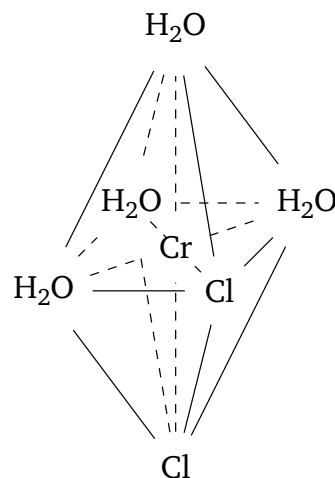


Abbildung 5: $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ fac-Isomer

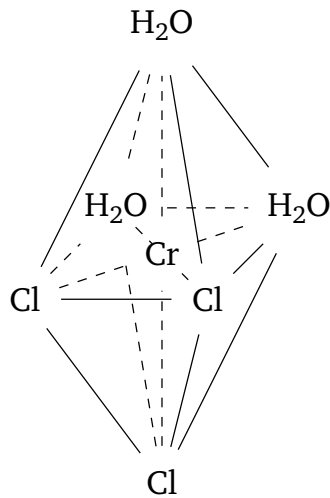
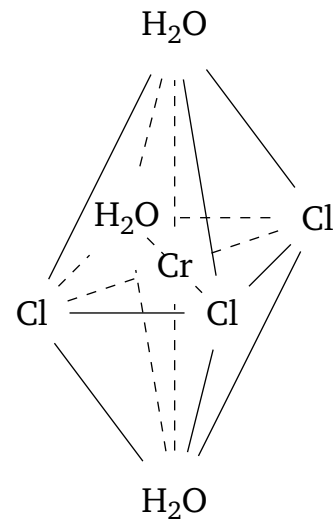


Abbildung 6: $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ mer-Isomer



2.4 Stabilität von Chelatkomplexen

2.4.1 Aufgabenstellung

Mit qualitativer (Teil a) und quantitativer Analytik (Teil b) soll die Anwendung von Chelatkomplexen ermittelt werden.

2.4.2 Durchführung

- Es wurde eine Spatelspitze von NiCl_2 mit wenigen Tropfen einer Ammoniaklösung gelöst. 4 Tropfen dieser Lösung wurden auf eine Tüpfelplatte gegeben und mit ein paar Tropfen Diacetyldioximlösung versetzt.
- Nachdem wir die Analyselösung von unserem Assistenten bekommen haben, haben wir diese bis auf 100 ml mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt. Davon wurden dann mit Hilfe einer 25 ml Vollpipette 25 ml abpipettiert und wieder mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Diese Lösung wiederum wurde noch mit einer Indikatorpuffertablette und mit einer vollen Tropfpipette mit Ammoniaklösung versetzt. Es wurde mit 0,1 molarer EDTA-Maßlösung bis zum Umschlag von braun-orange zu grün tritiert. Das ganze wurde noch einmal wiederholt um das Ergebnis aus der ersten Messung mit der zweiten zu bestätigen.

2.4.3 Beobachtung

- Das NiCl_2 war beige. Durch das Lösen in Ammoniak entstand eine lilafarbige Lösung. Durch das Zugabe von durchsichtiger Diacetyldioximlösung ergab eine tiefrote Farbe.
- Der Farbumschlag von braun-orange nach grün wurde bei der ersten Titration nach der Zugabe von 11,4 ml EDTA-Maßlösung erreicht, bei der zweiten Titration nach 11,3 ml.

2.4.4 Auswertung

- Nachdem Ammoniak zu Nickel(II)chlorid gegeben wurde bildete sich ein Hexaminnickel(II)-Komplex:

$$\text{NiCl}_2 + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$$
 Anschließend wurde diesem Komplex nun Diacetyldioximlösung hinzugegeben, womit ein Dimethyglyoximnickel(II)-Komplex entstand:

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2 \text{HC}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$$

- b) Am Farbumschlagpunkt entsprach die Stoffmenge EDTA-Maßlösung der Ausgangsstoffmenge von Ca^{2+} Ionen da sich ein Ca-EDTA Komplex bildet. Berücksichtigte man nun noch den aliquoten Faktor A so erhielt man die Ausgangsstoffmenge von Ca^{2+} :

$$n = V_{\text{EDTA}} \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot A = \frac{11,4 \text{ ml} + 11,3 \text{ ml}}{2} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{100 \text{ ml}}{25 \text{ ml}} = 4,540 \text{ mmol} \quad (2)$$

Abbildung 7: Ni-Komplex

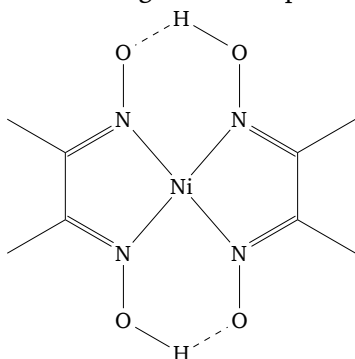
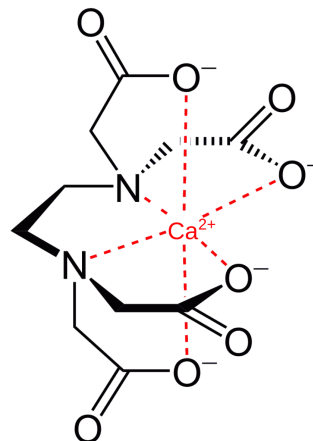


Abbildung 8: Ca-EDTA-Komplex



2.4.5 Fehlerbetrachtung

Dem Erlenmaierkolben mit der zu analysierenden Lösung wurde zu viel demineralisiertes Wasser zugegeben. Weitere Fühl- und Messungenauigkeiten sind denkbar, wie z.B. eine verzögerte Reaktion beim Erkennen des Äquivalenzpunktes und dem folgenden Ablesen des titrierten Volumens.

Die prozentuale Abweichung vom tatsächlichen Wert beträgt:

$$\frac{4,540 \text{ mmol}}{4,514 \text{ mmol}} = 0,58\% \quad (3)$$

3 Literatur

- (1) *Praktische Einführung in die Chemie für Studierende der Fachrichtungen Technische Biologie und Physik.* Praktikumsskript, Universität Stuttgart, SoSe 2017.
- (2) Prof. Dr. D. Gudat. „Einführung in die Chemie für Naturwissenschaftler“. Vorlesungsskript
- (3) *Das Basiswissen der Chemie.* Charles E. Mortimer, Ulrich Müller. 12. Auflage