

ANORGANISCHE CHEMIE – KOMPLEXCHEMIE

ATOMBAU (WIEDERHOLUNG)

Bestandteile: Elektronen, Protonen, Neutronen

Elektronen sind in den Elektronenschale/Atomhülle, Protonen und Neutronen im Atomkern. Die Neutronen haben keine Ladung und halten die Protonen davon ab sich abzustossen. Elektronen sind negativ geladen und Protonen positiv, sie lösen sich also auf und ziehen sich an.

Edelgasregel: Alle Atome wollen den Edelgaszustand erfüllen. Das heisst die letzte Schale ist voll.

AUFBAU DER ATOMHÜLLE

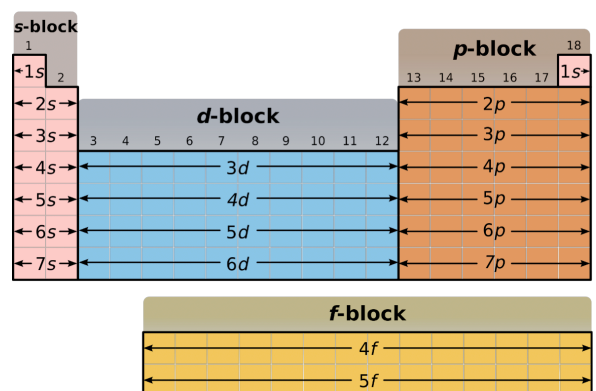
Elektronen in der Atomhülle befinden sich auf verschiedene Energiestufen das heisst die Schalen haben unterschiedliche Elektronen Kapazität.

- Die Hauptschalen entsprechen den Hauptenergieniveaus
- Die Elektronen der Hauptschalen umkreisen den Kern auf kreisförmigen und elliptischen Unterbahnen (s-, p-, d- und f-Bahnen)
- Die Unterbahnen haben unterschiedliche Energiestufen/Zustände, sie sind verschieden gross
 - s-Bahn 1 Kästchen – 2 Elektronen
 - p-Bahn 3 Kästchen – 6 Elektronen
 - d-Bahn 5 Kästchen – 10 Elektronen
 - f-Bahn 7 Kästchen – 14 Elektronen

ELEKTRONENKONFIGURATION – ELEKTRONENANORDNUNG

Schalenbesetzung

Energie nimmt mit zunehmendem Abstand zu. Die Besetzung beginnt also immer mit der Schale mit dem niedrigsten Energieniveau. Achtung! Später kommt es dann zu Ausnahmen, weil kleine Unterbahnen mehr angezogen werden. → Eiselbrücken



Hund'sche Regel

Energie gleiche Unterbahnen werden zuerst einzeln mit Elektronen gleicher Drehrichtung besetzt.

Pauli-Prinzip

Dann wird die gleiche Unterbahn doppelt mit entgegengesetzter Drehrichtung besetzt. Schliesslich wechselt man zur nächsten Unterbahn. (In jedes Kästchen können maximal 2 Elektronen mit unterschiedlicher Drehrichtung gesetzt werden.)

Kurschreibweise

[Elementsymbol des letzten Edelgases] S $1s^2 2s^2 2p^6$

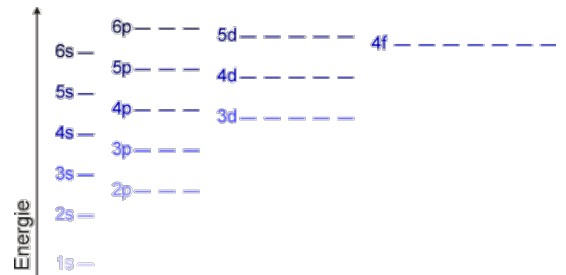
S = Elementsymbol

n = Hauptschale/Etage

s,p,.. = Unterbahn

ⁿ ... = Elektronenzahl

| | | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p |
|---------------|----------------------------|----|----|--------|----|----|
| H Wasserstoff | $1s^1$ | ↑ | | | | |
| He Helium | $1s^2$ | ↑↓ | | | | |
| Li Lithium | $1s^2 2s^1$ | ↑↓ | ↑ | | | |
| Be Beryllium | $1s^2 2s^2$ | ↑↓ | ↑↓ | | | |
| B Bor | $1s^2 2s^2 2p^1$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | | |
| C Kohlenstoff | $1s^2 2s^2 2p^2$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↑ | | |
| N Stickstoff | $1s^2 2s^2 2p^3$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↑↑ | | |
| O Sauerstoff | $1s^2 2s^2 2p^4$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↑↑↓ | | |
| F Fluor | $1s^2 2s^2 2p^5$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↑↑↑↓ | | |
| Ne Neon | $1s^2 2s^2 2p^6$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↑↑↑↑↓ | | |
| Si Silicium | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↑↑↑↑↓ | ↑↓ | ↑↑ |



KOMPLEXCHEMIE

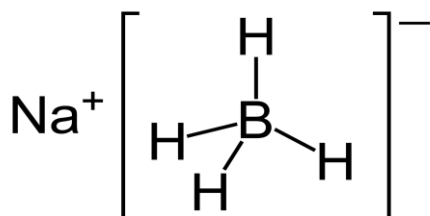
Einführung

Bei einem Versuch haben wir gesehen, dass eine Aluminiumchlorid Lösung bei Zugabe von Natronlauge einen Niederschlag bildet. – Al^{3+} erreichen den Edelgaszustand von Neon, sie geben 3 Elektronen ab und bilden ein unlösliches Salz ($Al(OH)_3$).

Bei weiterer Zugabe löst sich der Niederschlag wieder. Es hat sich ein Komplex gebildet ($[Al(OH)_4]^-$). Aluminium bekommt von OH^- Elektronen und erreicht so den Edelgaszustand von Argon. Jedes OH^- kann 1 Elektronenpaar (2 Elektronen) zur Verfügung stellen. *

Grundbegriffe

- *Komplexe*: Aggregate der Wechselwirkung zwischen zwei Stoffen. Zbs. Lösung grün aber Feststoff gelb (oder siehe «Einführung»). Besteht aus Zentralteil und Liganden
- *Zentralteilchen*: Metall Ion, meist Kation
- *Liganden*: Bindungspartner des Zentralteilchen. Kann immer Elektronen zur Verfügung stellen. Meist negativ geladen.
- *Koordinationszahl*: Anzahl Liganden pro Zentralteil
- *Gegen Ion*: Ion, dass den Komplex entladet



* Versuch 2

Teil I: Etwa 5 mL der Kupfersulfatlösung werden tropfenweise mit Ammoniak versetzt. Das verschlossene Reagenzglas wird von Zeit zu Zeit geschüttelt.

Teil II: In die Lösung von Teil 1 bzw. die reine Kupfersulfatlösung wird Natronlauge gegeben.

Teil III: In die Lösung von Teil 1 bzw. die reine Kupfersulfatlösung wird ein Eisennagel gegeben.

Beobachtung 1: Bei Zugabe von Ammoniak bildet sich zunächst ein bläulicher Niederschlag, der sich bei weiterer Zugabe wieder auflöst.

Deutung 1: Ähnlich wie in Versuch 1 bildet sich hier erst ein unlösliches Salz und später ein Komplex.

Beobachtung 2: In der Kupfersulfatlösung bildet sich ein bläulicher Niederschlag, in der Lösung von Teil 1 passiert nichts.

Beobachtung 3: In der Kupfersulfatlösung bildet sich nach einiger Zeit ein roter Niederschlag am Eisennagel, in der Lösung von Teil 1 passiert nichts.

Deutung 2&3: Liegt ein komplexiertes Ion vor, werden die „normalen“ Reaktionen des freien Ions verhindert.

NOMENKLATUR VON KOMPLEXEN

Namen

| | | | Name | |
|----|-----------------|---------------------------|--------|----------|
| | Name deutsch | Name latein/griechisch | | |
| Fe | Eisen | Ferrum | H_2O | Aqua |
| Cu | Kupfer | Cuprum | NH_3 | Ammin |
| Ag | Silber | Argentum | CO | Carbonyl |
| Sb | Antion | Stibium | NO | Nitrosyl |
| | | | F^- | Fluoro |
| | | | Cl^- | Chloro |
| | | | Br^- | Bromo |
| | | | I^- | Iodo |
| | | | OH^- | Hydroxo |

| | | | Name | |
|----|--------------|------------------------|---------------|-------------|
| | Name deutsch | Name latein/griechisch | | |
| Sn | Zinn | Stannum | CN^- | Cyano |
| Au | Gold | Aurum | SCN^- | Thiocyanato |
| Hg | Quecksilber | Mercurium | SO_4^{2-} | Sulfato |
| Pb | Blei | Plumbum | CO_3^{2-} | Carbonato |
| | | | $S_2O_3^{2-}$ | Thiosulfato |

Aufbau

| Komplexes Kation | | | | Anion |
|------------------|-------------|-----------------|------------------------------|------------|
| Anzahl Liganden | Name Ligand | Name Zentralion | Oxidationszahl Zentralion | Name Anion |

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \rightarrow \text{Tetraamminkupfer(II)sulfat}$

| Kation | Komplexes Anion | | | |
|-------------|-----------------|-------------|-----------------|--|
| Name Kation | Anzahl Liganden | Name Ligand | Name Zentralion | Oxidationszahl Zentralion Name Anion |

$\text{Na}\{\text{Al}(\text{OH})_4\} \rightarrow \text{Natriumtetrahydroxoaluminat(III)}$

GEOMETRIE VON KOMPLEXEN

Elektronenpaare müssen aufgrund der gleichen Ladung den grösst möglichen Abstand voneinander haben. Es ergibt sich eine symmetrische Anordnung der Liganden.

| | | | |
|-------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| | | | |
| MeL_2 - linear | MeL_4 - tetraedisch | MeL_4 – quad. planar | MeL_6 - oktaedrisch |

BINDUNGSVERHÄLTNISSE IN KOMPLEXEN

Repetition

| | METALLISCH | IONISCH | KOVALENT |
|-------------------------|---|---|---------------------------------------|
| ATOMSORTEN | Metallatom | Metallatom und Nichtmetallatom | Nichtmetallatom |
| KLEINSTE BAUSTEINE | Atomrumpf und freie Elektronen | Metall Kation (+) und Nichtmetall Anion (-) | Moleküle |
| ZUSAMMENHALT DES STOFFS | Elektrostatische Anziehung positivgeladener Atomrümpfe und negativ geladenen Aussenelektronen | Elektrostatische Anziehung des Kations und Anions | Zwischenmolekulare Kräfte |
| STOFKLASSE | metallisch | salzartig | Flüchtig, diamantartig, hochmolekular |

Sie zeigen Eigenschaften mehrerer Bindungstypen. Die Zwischen Zentralatom und Ligand entspricht der, der Kovalenten Bindung. Jeder Ligand hat mindestens ein freies Elektronenpaar, über das er mit dem Zentralion verbunden ist. Beide Elektronen der Bindung kommen aber von einem Atom, dass macht der Komplex aus. Diese Art von Bindung heisst **koordinative Bindung**.

Die Koordinationszahl der Komplexen lässt sich mit der **Edelgasregel** erklären. Das Zentralion nimmt Bindungselektronen auf um Edelgaszustand zu erreichen.

Die koordinative Bindung erklärt am Versuch S. 2

- Al gibt 3 Elektronen ab und ist nun Al^{3+}
- Al^{3+} Hat nun 4 leere Orbitale (4 Kästchen (3s 1 Kästchen, 3p 3 Kästchen)), die für Bindungen zur Verfügung stehen
- Bindung entsteht durch Überlappen der leeren Orbitale mit den gefüllten Orbitalen des Liganden
- Durch 4 Liganden, die je 1 Elektronenpaar zur Verfügung stellen, wird der Edelgaszustand/Elektronenkonfiguration von Argon erreicht

LIGANDEN AUSTAUSCH – MASKIERUNG

Repetition

Massenwirkungsgesetz:

Im chemischen Gleichgewicht ist der Quotient der Konzentration des Produktes und der Konzentration des Eduktes eine konstante Grösse. MWG ermöglicht bei bekanntem Wert von K die maximal mögliche Ausbeute an Produkt zu bestimmen. Feststoffkonzentration werden vereinfacht 11mol/l

$$K = \frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]}$$

[] = Konzentration von Produkte/Edukte

$K < 1 \rightarrow$ GGW liegt links (Eduktseite)

$K = 1 \rightarrow$ GGW liegt in der Mitte

$K > 1 \rightarrow$ GGW liegt rechts (Produktseite)

Verschiebung von Gleichgewichten:

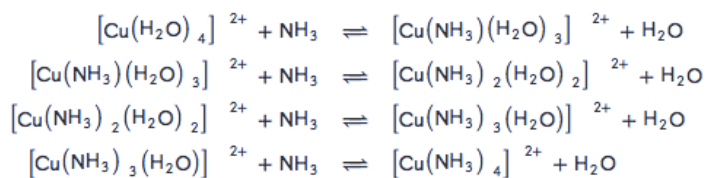
- Fantastische Reaktion
Festes Zeug + Farbloses $\rightarrow \leftarrow$ „magische Flüssigkeit“
- Konzentrationsänderung
Erhöhung der Konzentration eines Edukts fördert die Reaktion zur Umsetzung dieses Stoffes.
HIN
Senkung der Konzentration eines Edukts fördert die Reaktion zur Neubildung dieses Stoffes.
RÜCK
- Drückänderung
Erhöhung des Drucks fördert die Reaktion mit Volumen Abnahme.
Senkung des Drucks hemmt die Reaktion mit Volumen Zunahme.
- Temperaturänderung
Erhöhung der Temperatur fördert die exotherme Reaktion.
Senkung der Temperatur fördert die endotherme Reaktion.

Prinzip von Le Chatelier oder Prinzip des kleinsten Zwanges:

Jede Störung eines chemischen Gleichgewichts durch Änderung der äusseren Bedingungen führt zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage, die die Störung verkleinert. Katalysatoren haben keinen Einfluss darauf. Sie beschleunigen nur die Einstellung des Gleichgewichts.

Liganden Austausch und Versuch

Verschiedene Liganden sind unterschiedlich stark an das Zentralion gebunden. Schwach gebundene Liganden werden leicht durch stärker bindende Liganden ersetzt. Andererseits kann durch einen starken Überschuss schwacher Liganden auch ein starker Ligand aus einem Komplex verdrängt werden. Der Ligandenaustausch läuft nicht sofort vollständig ab, sondern über mehrere Teilschritte.



Maskierung und Versuch

Für den Nachweis von Ionen in wässriger Lösung setzt man Komplexbildner ein, um störende Nebenreaktionen zu verhindern. Die Komplexbildung führt dazu, dass eine zu erwartende Reaktion eines Teilchens ausbleibt.

In einer wässrigen Lösung gibt es Cobalt(II)-Ionen, welches man nachweisen will. Cobalt(II)-Ionen reagiert mit Thiocyanatlösung zum rosafarbenen Pentaquathiocyanatocobalt(II)-komplex.



Cobalt(II)-Ionen und Eisen(III)-ion reagieren zum tiefroten Pentaquathiocyanatoferrat(III)-komplex.



Das Tiefroter überdeckt das Rosafarbene. Da man Cobalt(II)-Ionen nachweisen möchte, muss man die unerwünschte Eisen Nebenreaktion oder besser gesagt das Eisen(III)-ion maskieren. Man gibt zuerst Natriumfluorid hinzu, welches mit dem Eisen zum farblosen Hexafluoroferratkomplex reagiert.



Eisen(III)-ionen sind nun fast alle im farblosen Komplex und stören den Nachweis von Cobalt nicht.

Reagenz:

Das Reagenz muss mit dem Teilchen, das "versteckt" werden soll, besonders stabile Komplexe bilden, damit dessen normale Reaktionen ausbleiben. Das zu versteckende Teilchen muss also mit dem Reagenz eher reagieren als mit dem Teilchen in der zbs. Lösung.

ANORGANISCHE CHEMIE – NANOTECHNOLOGIE

NANOTECHNOLOGIE – WAS IST DAS?

Nano = griech. Zwerg

Nanometer = 1 milliardstel von 1 m (10^{-9} m) oder 1 millionstel von 1mm (10^{-6} mm) (etwa 3 Goldatome)

Nano ist im Bereich der DNA-Stränge, HIV-Stränge oder allgemein grössere biologische Gebilde. 1 Verhältnis von einem Fussball zur Erde entspricht dem Verhältnis von einem Fulleren zum Fussball.

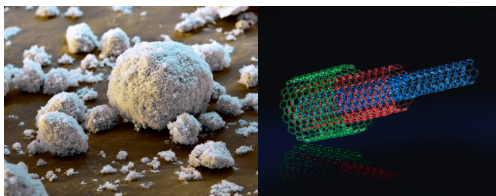
Die Nanotechnologie...

- ... beinhaltet Forschung und technologische Entwicklung im Bereich von 1nm bis 10nm
- ... erzeugt und bedient sich Strukturen, die aufgrund ihrer Grösse völlig neue Eigenschaften aufweisen
- ... beruht auf der Fähigkeit im atomaren Massstab zu kontrollieren und zu manipulieren
- ... verbindet die Gebiete Chemie, Physik, Biologie → interdisziplinär

NANOMATERIAL

Man unterscheidet zwischen Nanostrukturen und Nanoobjekt. Nanostruktur sind Innerstrukturen oder Oberflächen im Nanomassstab. Nanoobjekte haben 1,2 oder 3 Aussenmasse im Nanomassstab.

- 1 Aussenmass = Nanopartikel
- 2 Aussenmass = Nanofaser
 - Nanodraht – Elektrisch leitende Nanofasern
 - Nanostäbchen – Starre Nanofasern
 - Nanoröhrchen – Hohle Nanofasern
- 3 Aussenmass = Nanoplättchen



Ordnung im Allerkleinsten

Atome und Moleküle bilden aufgrund ihrer chemischen/physikalischen Wechselwirkung, sowie ihrer Geometrie nach dem Prinzip der Selbstorganisation Kugel, Plättchen oder Kristalle.

In zwei Dimensionen als Grenzen zwischen System gleicher/verschiedener Aggregatzustände. In drei Dimensionen als Gitter, poröse Gebilde oder regelmässige Packungen von Partikeln

→ Je winziger Strukturen werden, desto mehr Atome liegen auf der Oberfläche und können mit ihrer Umgebung in Wechselwirkung treten.

→ Gleiche Elemente können verschiedene Eigenschaften aufweisen(, da Elektronen veränderte Zustände haben.)

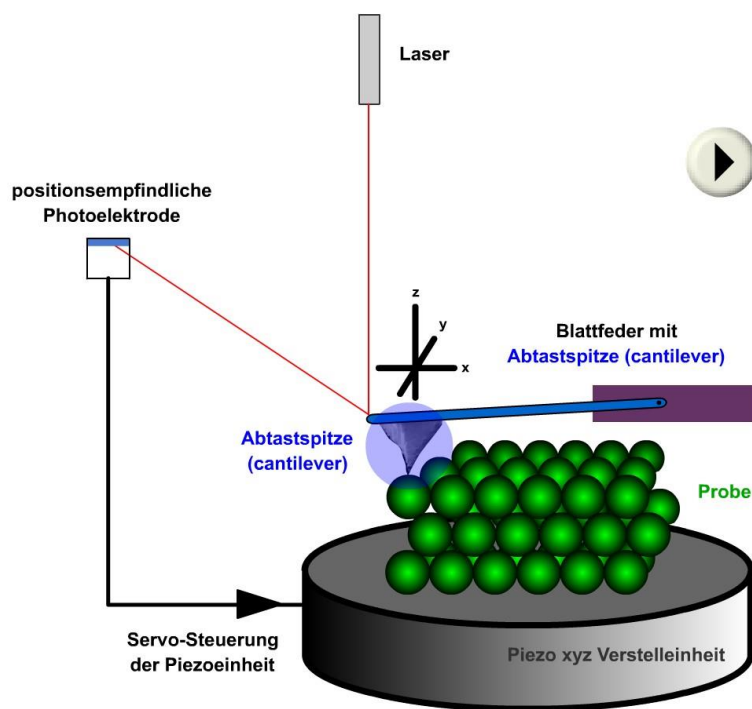
ELEKTRONENMIKROSKOPIE

Da schnelle Elektronen eine sehr viel kleinere Wellenlänge als sicht- bares Licht haben und die Auflösung eines Mikroskops durch die Wellenlänge begrenzt ist, kann mit einem Elektronenmikroskop eine deutlich höhere Auflösung (derzeit etwa 0,1 nm) erreicht werden als mit einem Lichtmikroskop (etwa 200 nm).

Rastersondenmikroskopie – Finger statt Strahlen

Die Oberfläche einer Probe wird abgebildet. Eine feine Abtastspitze von wenigen Mikrometern Länge fährt in geringen Abstand kreuz und quer über die Fläche. Der Sensor fühlt die Astandabhängige Wechselwirkung zwischen Spitze und Wechselwirkung. Diese Messungen der Wechselwirkung und der relativen Position der Sonde kombiniert. Ein dreidimensionales Bild entsteht.

→ Raster-Tunnelmikroskopie, Raster-Kraftmikroskopie etc.



Rasterelektronenmikroskopie

Ein Elektronenstrahl wird zu einem Fleck gebündelt und zeilenweise über die Oberfläche geführt. Es werden die durch die Bestrahlung herausgeschlagenen Elektronen gemessen. Vergleichbar mit einer Reflektion. Die Verteilung der Elektronen wird mit einem Detektor und einen Verstärker in optische Signale umgewandelt.

HERSTELLUNG VON NANOMATERIALIEN – WOHER KOMMT NANO

Nanopartikel aus natürlichen Quellen

- Vulkanausbrüche
- Waldbrände
- Sandstürme

Nanopartikel durch den Menschen verursacht

- Zigarettenrauch
- Verkehr (Dieselfahrzeuge)
- Industrie

Industrielle Erzeugung von Nanostrukturen

- Top-down
 - Erzeugung nanoskaliger Strukturen durch Verkleinerung bzw. durch ultrapräzise Materialbearbeitung
 - Verfahren:
 - Zerkleinerung von Pulvern mit Kugelmøhlen
 - Ätzverfahren (Photolithographie)
 - Strukturierung mit Elektronen- oder Ionenstrahlen
- Bottom-up
 - Aufbau von komplexen Strukturen aus einzelnen Atomen oder Molekülen häufig in Selbstorganisation (self-assembly)
 - Verfahren:
 - Sol-Gel-Prozess
 - Gasphasensynthese
 - Chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD)
 - Physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition, PVD)

DER LOTUSEFFEKT

- „Selbstreinigung“ von Lotusblättern beruht auf der Mikro- und Nanostrukturierung der Blattoberfläche.
- Wassertropfen perlen ab und reißen dabei Schmutzpartikel mit.
- Mikrostrukturen mit Nano-Wachs-Kristallen auf der Blattoberfläche (Rasterelektronenmikroskop)

Stoffe mit einer hohen Grenzflächenspannung (zum Beispiel Glasplatte) werden besser benetzt als solche mit niedriger Grenzflächenspannung (zum Beispiel Wachspapier). Bei einer extrem wasserabweisenden (superhydrophoben) Oberfläche kugelt sich der Wassertropfen idealerweise vollständig ab und berührt den Untergrund nur in einem Punkt, als befände er sich auf einer heißen Herdplatte. Sein Kontaktwinkel beträgt dann 180°.

Eine hydrophile Oberfläche wird umso benetzbarer, je rauer sie ist. Dies kann man bei Küchenpapier beobachten. Eine hydrophobe Oberfläche hingegen wird durch Aufrauung superhydrophob. Genau dies ist beim Lotus-Effekt der Fall: Die Luft wird zwischen den hydrophoben – weil mit Nano-Wachskristallen besetzten – Mikrostrukturen und dem Wassertropfen eingeschlossen. Auf der rauen Oberfläche wird die Kontaktfläche zwischen Blatt und Wassertropfen extrem klein – der Tropfen rollt scheinbar reibungslos ab.

