

Komplex-Reaktionen

Autor: Urs Wuthier, KSZ

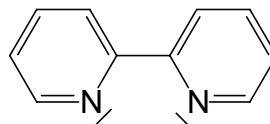
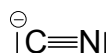
Theorie

Eine chemische Grundeinheit, die aus einem sogenannten *Zentral-Ion* und einer bestimmten Anzahl von *Liganden* aufgebaut ist, die dieses umhüllen, wird *Komplex* genannt. Die meisten Komplexe sind elektrisch geladen und heißen dann *Komplex-Ionen*. Viele Komplex-Ionen sind zudem nur in wässriger Lösung beständig, obwohl es auch solche gibt, die Bestandteile von Salzgittern bilden.

Vor allem Metall-Kationen können als Zentral-Ionen fungieren, wobei besonders häufig solche mit nur teilweise elektronenbesetzten d-Unterschalen vorkommen. Als Liganden, die alle gleich oder auch unterschiedlich sein können, sind Teilchen mit freien Elektronenpaaren möglich. Es gibt sowohl negativ geladene als auch neutrale Liganden. Die Anzahl der Liganden, die sich an einem bestimmten Zentral-Ion anlagern können, wird durch die *Koordinationszahl* (KZ) beschrieben. Sie hängt zur Hauptsache von der räumlichen Ausdehnung und der Ladung des Zentral-Ions, jedoch auch von der Beschaffenheit der Liganden ab.

Die Bindung zwischen Zentral-Ion und Liganden wird *koordinative Bindung* oder auch *Komplex-Bindung* genannt. Sie darf nicht mit einer Kovalenzbindung oder einer Ionenbindung verwechselt werden, obwohl sie gewisse Ähnlichkeiten mit beiden Bindungstypen aufweist. Eine genaue Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Liganden und dem Zentral-Ion ist nur mit dem Orbitalmodell der Atomhülle möglich.

Viele Liganden können einem Zentral-Ion nicht nur eine, sondern gleich mehrere *Koordinations-Stellen* anbieten. So gibt es Liganden, die demselben Zentral-Ion bis zu sechs solche Koordinations-Stellen gleichzeitig zur Verfügung stellen können. Man spricht in diesem Zusammenhang von der *Zähnnigkeit* eines Liganden. In dieser bildlichen Vorstellung denkt man sich den Liganden quasi als Krebs, der auf das Zentral-Ion beißt. Die Bißstellen entsprechen dann den koordinativen Bindungen. Das Cyanid-Ion z.B. ist ein einzähniger Ligand, während das 2,2'-Bipyridin-Molekül ein typisches Beispiel für einen mehrzähnigen Liganden darstellt:



Chemische Reaktionen, an denen Komplexe beteiligt sind, können in zwei Unterklassen aufgeteilt werden. Beide Typen laufen ausschließlich in wässriger Lösung ab und sind meist von charakteristischen Farb-Änderungen in diesen Lösungen begleitet. Bei den reinen *Ligandenaustausch-Reaktionen* bleibt die Koordinationszahl konstant, lediglich die Art der Liganden ändert sich. Ein typisches Beispiel dafür ist die Bildung eines iodidhaltigen Komplex-Ions in wässriger Lösung aus dem entsprechenden hydratisierten Kation, das ebenfalls einem Komplex-Ion entspricht:

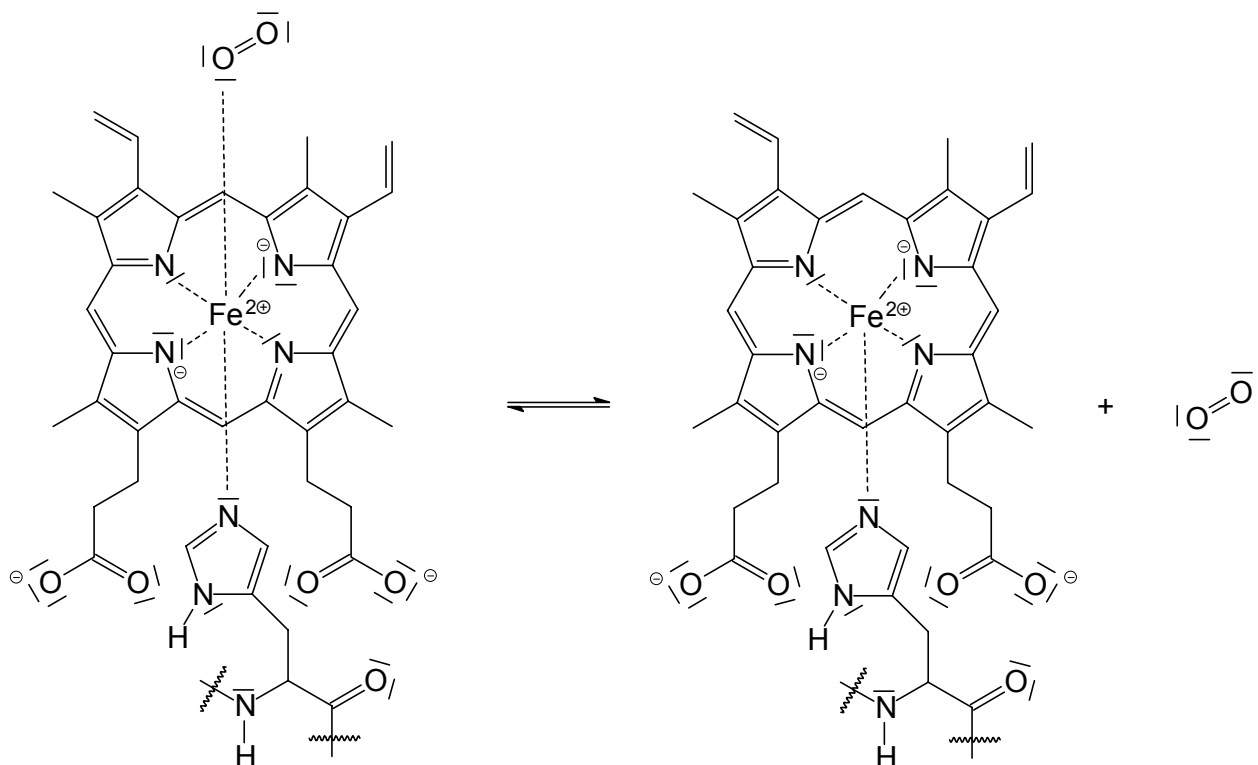


Bei diesem Beispiel werden mehrere Liganden ausgetauscht. Der Austausch geschieht dabei stufenweise, so daß die obige Gleichung im Grunde genommen die Summen-Gleichung aus vier Ligandenaustausch-Reaktionen ist, für die man je einzeln eine Gleichgewichts-Konstante gemäß Massenwirkungsgesetz formulieren kann. Es liegt also ein Satz von vier miteinander gekoppelten Gleichgewichts-Reaktionen vor.

Wird während einer Komplex-Reaktion hingegen nur die Anzahl der Liganden um das Zentral-Ion verändert, so liegt eine *Koordinationszahländerungs-Reaktion* vor. Beide Reaktionen können auch gekoppelt auftreten. Dies kommt vor allem dann vor, wenn zusammen mit der Ligandenaustausch-Reaktion auch noch eine Änderung der Oxidationszahl des Zentral-Ions auftritt, d.h. ein Redox-Vorgang.

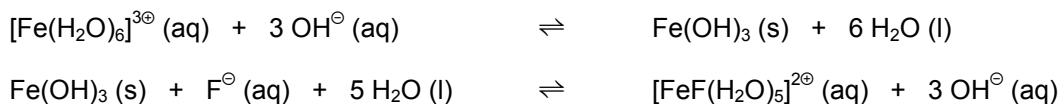
Komplex-Reaktionen gehören zu den wichtigsten Typen chemischer Vorgänge. Sie haben sowohl in der anorganischen als auch in der organischen Chemie - und hier vor allem in der Biochemie - eine große Bedeutung. Als Zentral-Ionen treten in der Biochemie häufig Kationen von Spuren-Elementen in Erscheinung, als meist mehrzählige Liganden größere organische Moleküle. So beruht z.B. der Metallionen-Transport durch Zellmembranen auf Komplex-Reaktionen. Die vergleichsweise kleinen Kationen sind zu hydrophil, um die stark lipophilen Biomembranen ohne Hilfe durchdringen zu können. Umhüllen sie sich jedoch mit großen organischen Liganden von ebenfalls lipophilem Charakter, so gelingt der Durchtritt mühelos.

Der Transport von Sauerstoff-Molekülen im Blut mittels Hämoglobin ist ebenfalls einer Komplex-Reaktion zu verdanken:



Dabei tritt das $\text{Fe}^{2\oplus}$ -Ion der *Häm-Gruppe* als Zentral-Ion in Erscheinung. Es ist mit den vier Stickstoff-Atomen des *Porphyrin-Rings* koordinativ gebunden. Der Rest der gesamten Hämoglobin-Einheit ist ein ziemlich umfangreiches Protein, welches mit einem seiner Stickstoff-Atome eine weitere Koordinationsstelle des $\text{Fe}^{2\oplus}$ -Ions belegt. Die sechste und letzte Koordinationsstelle kann dann für die Anlagerung eines Sauerstoff-Moleküls zur Verfügung gestellt werden.

Auch *Fällungs-Vorgänge* sind den Komplex-Reaktionen zuzuordnen. Die dabei entstehenden schwerlöslichen Niederschläge lassen sich jedoch häufig mit einem geeigneten Reagens in komplexer Form wieder in Lösung bringen. Ein Beispiel stellt die nachstehende Reaktionsfolge dar:



Reaktionen dieser Art spielen z.B. bei der Abscheidung von Schwermetall-Kationen aus Abwässern in chemischen Vorstufen von Kläranlagen eine wichtige Rolle. Sie sind aber auch beim Entwickeln fotografischer Filme beteiligt, um nur zwei Beispiele aus der Praxis zu nennen.

Ziele

1. Kenntnis der Bestandteile eines Komplexes und der Bedeutung von Komplex-Reaktionen für die Chemie.
2. Durchführung ausgewählter Komplex-Reaktionen zur Illustration des Verhaltens von Komplex-Ionen in wässriger Lösung.
3. Korrekte Formulierung von Komplex-Reaktionen in Reaktionsgleichungen.

Arbeitsvorschrift

Die folgenden Experimente sollen in der Art eines Postenlaufes in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden. Bitte geben Sie die zugehörigen „Posten-Boxen“ in tadellosem Zustand weiter, damit auch die nächste Gruppe sofort mit der Arbeit beginnen kann.

A. Aqua-Komplex und Ammin-Komplex des Zentral-Ions Ni^{2+}

- 1) **Im Abzug** gibt man ca. einen halben Polylöffel voll festes Nickel(II)-chlorid in ein Reagenzglas.
- 2) Man füllt das Glas zu rund einem Drittel mit deionisiertem Wasser, setzt einen Gummistopfen auf und schüttelt so lange durch, bis sich der Festkörper vollständig aufgelöst hat.
- 3) In welcher Form liegt das Ni^{2+} -Ion gelöst vor?

.....

Notieren Sie die Reaktionsgleichung des Lösevorgangs.

.....

- 4) Nun gibt man dem Reagenzglas drei volle Pasteurpipetten konzentrierte Ammoniak-Lösung zu. Man setzt wieder den Gummistopfen auf und schüttelt kräftig um.

Beschreiben Sie Ihre Beobachtung.

.....

Notieren Sie die Reaktionsgleichung der abgelaufenen Komplex-Reaktion und geben Sie an, welches Teilchen zu welcher Farbe Anlass gibt.

.....

.....

- 5) Etwa $\frac{1}{2}$ cm hoch des Reagenzglas-Inhaltes wird in ein zweites Reagenzglas transferiert. Dieses zweite Glas wird bis 2 cm unter seinen Rand mit deionisiertem Wasser gefüllt. Man setzt wieder den Gummistopfen auf und schüttelt kräftig durch.

Beschreiben Sie Ihre Beobachtung.

.....

Deuten Sie Ihre Beobachtung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

.....

.....

- 6) Das erste Reagenzglas wird nun mit **acht Tropfen** konzentrierter Salzsäure versetzt. Man setzt wieder den Gummistopfen auf und **schwenkt** das Reagenzglas. Beobachtung:

.....

.....

Deuten Sie Ihre Beobachtung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

.....

.....

B. Aqua-Komplex und Chloro-Komplex des Zentral-Ions Cu^{2+}

- 1) Ein halber Polylöffel festes Kupfer(II)-chlorid wird in ein trockenes Reagenzglas gegeben.
- 2) Dem Salz wird eine Pasteurpipette voll deionisiertes Wasser zugesetzt. Dann schüttelt man das Glas vorsichtig um, bis sich der ganze Festkörper darin gelöst hat.

Welche Farbe hat die entstehende Lösung?

.....

- 3) Nun füllt man das Reagenzglas bis zur Hälfte mit deionisiertem Wasser auf. Man setzt einen Gummistopfen auf und schüttelt das Glas kräftig durch.

Welche Farbe hat die Lösung nun?

.....

- 4) Notieren Sie die Gleichung der Komplex-Reaktion, welche die Farbänderung der Lösung bewirkte.

.....

Welcher Cu^{2+} -Komplex zeigt sich somit in wässriger Lösung mit welcher Farbe?

.....

.....

.....

- 5) Welcher Cu^{2+} -Komplex hat offenbar die intensivere Farbe? Begründen Sie Ihre Hypothese.

.....

.....

.....

.....

C. Komplex-Stabilitäten

Für die Deutung dieses Experimentes muß die Tabelle der Komplexbildungs-Konstanten von Metallionen-Komplexen (pK_B -Werte) im Anhang herangezogen werden.

Nach jeder Reagenzien-Zugabe setzt man einen Gummistopfen auf und schüttelt kräftig um.

- 1) Mittels eines Messzylinders werden 5 ml der aufstehenden wäßrigen Lösung von Eisen(III)-chlorid der Konzentration 0.1 mol/l in ein Reagenzglas gegeben.
- 2) Mit einem anderen (!) Meßzylinder misst man 5 ml der aufstehenden Kaliumrhodanid-Lösung der Konzentration 0.1 mol/l ab und gibt diese zur $FeCl_3$ -Lösung.

Beschreiben Sie Ihre Beobachtung.

Deuten Sie Ihre Beobachtung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

- 3) Verdünnen Sie das Gemisch aus 2) 1:10 mit deionisiertem Wasser (Beispiel: 2 mL Gemisch, 18 mL Wasser)

Beschreiben Sie Ihre Beobachtung.

Deuten Sie Ihre Beobachtung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

- 4) Zum Schluss wird dem Reaktions-Gemisch ein gehäufte Polyölffel festes Aluminiumnitrat zugesetzt.

Beschreiben Sie Ihre Beobachtung.

Deuten Sie Ihre Beobachtung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung. *Hinweis:* Auf der Edukt-Seite und auf der Produkt-Seite treten - neben anderen Teilchen - je zwei Komplex-Ionen auf.

- 5) Ordnen Sie anhand der gemachten Beobachtungen sämtliche in den Reaktionsgleichungen auftretenden Komplexe, die nicht nur Wasser als Liganden enthalten, nach abnehmender Stabilität. Welche Annahme muß für diese Zuordnung zuerst noch getroffen werden?

- 6) Vergleichen Sie nun die gefundene Reihenfolge mit den Komplexbildungs-Konstanten im Anhang.

D. Ausfällung von Silber(I)-iodid und Auflösung des Niederschlages als Iodo-Komplex

- 1) Ein Reagenzglas wird ca. 2 cm hoch mit der aufstehenden wässrigen Lösung von Kaliumiodid der Konzentration 1.0 mol/l gefüllt.
- 2) Von der ebenfalls aufstehenden wässrigen Lösung von Silber(I)-nitrat der Konzentration 0.01 mol/l gibt man das gleiche Volumen ins Reagenzglas und schüttelt kurz um.

Beschreiben Sie Ihre Beobachtung.

.....

Deuten Sie Ihre Beobachtung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

.....

.....

- 3) Dann gibt man einen gehäuftten Polylöffel voll festes Kaliumiodid zu, verschließt das Glas mit einem Gummistopfen und schüttelt kräftig durch.

Beschreiben Sie Ihre Beobachtung.

.....

Deuten Sie Ihre Beobachtung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

.....

.....

E. Ausfällung von Zink(II)-hydroxid und Auflösung des Niederschlages als Hydroxo-Komplex

- 1) Im Abzug wird ein halber Spatel voll festes Zink(II)-chlorid in ein Reagenzglas gegeben. Dann wird das Glas etwa zur Hälfte mit deionisiertem Wasser gefüllt.
- 2) Man setzt einen Gummistopfen auf und schüttelt das Glas kräftig durch, bis sich der Festkörper vollständig gelöst hat. Dann wird der Gummistopfen wieder abgenommen.
- 3) Man setzt der Lösung eine Pasteurpipette voll Natronlauge 0.1 mol/l zu, setzt den Gummistopfen wieder auf und schüttelt das Glas erneut durch.

Beschreiben Sie Ihre Beobachtung.

.....

Deuten Sie Ihre Beobachtung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

.....

.....

- 4) Aus einer anderen (!) Pasteurpipette setzt man dem Glas nun 5 Pipetten voll 4M Natronlauge zu, setzt den Gummistopfen auf und schwenkt das Reagenzglas vorsichtig. Beschreiben Sie Ihre

Beobachtung.

.....

Deuten Sie Ihre Beobachtung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

.....

.....

F. Kopplung einer Komplex-Reaktion mit einer Säure/Base-Reaktion

- 1) In ein trockenes Reagenzglas werden 1.5 g kristallwasserhaltiges Zink(II)-sulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) eingewogen. Verwenden Sie als Reagenzglas-Ständer einen hinreichend großen Erlenmeyer. Aus einem Messzylinder gibt man dann 5 ml deionisiertes Wasser zu, setzt einen Gummistopfen auf und schüttelt um, bis das Salz vollständig gelöst ist.
- 2) Der Reagenzglas-Inhalt wird mit drei Tropfen Methylrot-Lösung versetzt, welche durch Umschütteln im Glas verteilt wird. Anschließend tropft man unter ständigem Umschütteln des Glases langsam so lange Natronlauge 0.1 mol/l zu, bis die Farbe der Lösung gerade nach gelb umgeschlagen hat. Achtung: Es darf unter keinen Umständen ein Überschuss an Natronlauge verwendet werden.
- 3) Die leicht trübe Lösung wird in ein zweites Reagenzglas filtriert, das mit α beschriftet wird.
- 4) In ein drittes Reagenzglas, das mit β beschriftet wird, werden 1.0 g Ammoniumchlorid (NH_4Cl) eingewogen. Aus einem Messzylinder gibt man 5 ml deionisiertes Wasser zu, setzt einen Gummistopfen auf und schüttelt um, bis das Salz vollständig gelöst ist.
- 5) Der Reagenzglas-Inhalt wird mit drei Tropfen Methylrot-Lösung versetzt, welche durch Umschütteln im Glas verteilt wird. Anschließend tropft man unter ständigem Umschütteln des Glases langsam so lange Natronlauge 0.1 mol/l zu, bis die Farbe der Lösung gerade nach gelb umgeschlagen hat. Achtung: Es darf unter keinen Umständen ein Überschuss an Natronlauge verwendet werden.
- 6) Der Inhalt von Glas β wird nun in Glas α gegossen. Durch Umschütteln erzeugt man eine homogene Lösung.
Beschreiben Sie Ihre Beobachtung.

-
- 7) Was bedeutet die gemachte Beobachtung für den Säuregrad des Reaktions-Gemisches?

.....

.....

Formulieren Sie zuerst nur die Gleichung der abgelaufenen Säure/Base-Reaktion.

.....

.....

Formulieren Sie dann auch die Gleichung der abgelaufenen Komplex-Reaktion.

.....

.....

Formulieren Sie schließlich die *Summen-Reaktionsgleichung*, d.h. zählen Sie die beiden obigen Reaktionsgleichungen wie zwei mathematische Gleichungen zusammen. Nehmen Sie für die Endfassung links und rechts vorkommende Teilchen in der gleichen Anzahl weg.

.....

.....

.....

Entsorgung

Sämtliche Lösungen aus allen Experimenten **müssen in den Behälter für Abfälle mit Schwermetall-Ionen** gegeben werden.

Aufgaben

- 1) Die Formel von kristallwasserhaltigem Kupfer(II)-sulfat lautet $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.
Welche Funktion übernehmen die einzelnen Wasser-Moleküle im Gitter dieses Salzes?
- 2) Kaliumhexacyanoferrat(III) ist praktisch ungiftig, obwohl es in seinem Gitter Cyanid-Ionen enthält, die an den Fe^{3+} -Ionen koordiniert sind.
Erläutern Sie diese Tatsache mit Hilfe der Tabelle der pK_B -Werte von Metallionen-Komplexen, die Sie im Anhang finden.
- 3) Wie groß ist die maximale Löslichkeit von Blei(II)-iodid in Wasser in den Einheiten mol/l bzw. g/l?
Verwenden Sie auch hier die Tabelle der pK_B -Werte im Anhang.
- 4) Aluminiumhydroxid ist sowohl in sauren als auch in basischen Lösungen viel besser löslich als in reinem Wasser.
Geben Sie eine Erklärung für diesen Umstand.
Beachten Sie dazu auch die Tabelle der pK_B -Werte im Anhang.