

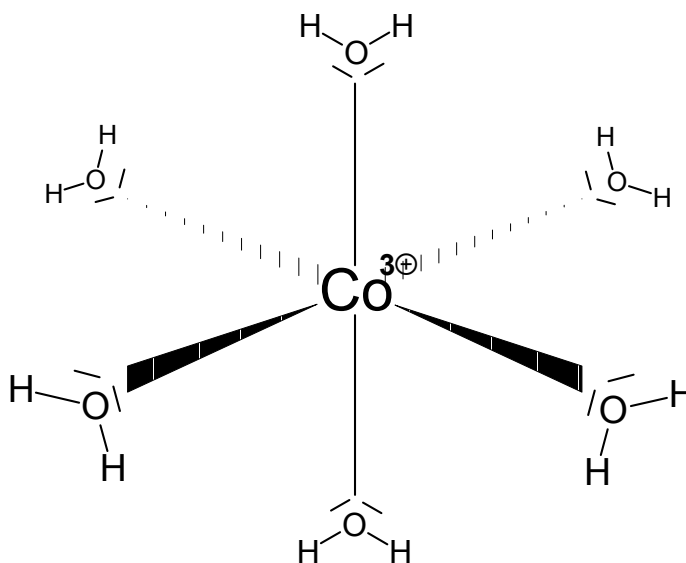
# 17

## Komplex-Reaktionen

### 17.1: Komplex-Ionen

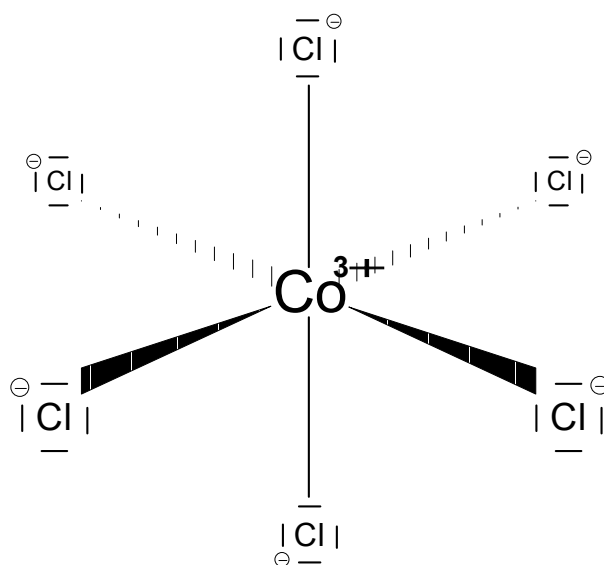
Löst man Salze in Wasser, so werden die ursprünglichen Coulomb-Kräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen durch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ionen und Wasser-Molekülen ersetzt. Die Ionen werden hydratisiert. Dabei bilden sich neue, etwas umfangreichere kleinste Teilchen aus, deren genaue Zusammensetzung in vielen Fällen bekannt ist.

Beim  $\text{Co}^{3+}$ -Ion beispielsweise umlagern sechs Wasser-Moleküle das Metall-Ion, wobei die Sauerstoff-Atome mit ihren freien Elektronenpaaren gegen das Cobalt(III)-Ion zeigen. Somit entsteht ein oktaedrisch aufgebautes Teilchen, das wie folgt aussieht:



Wasser-Moleküle sind Dipole und weisen am negativen Pol freie Elektronenpaare auf. Wegen der Coulomb-Anziehungskraft zur positiven Ladung können sie sich daher an ein  $\text{Co}^{3+}$ -Ion anlagern. Damit müßte es eigentlich möglich sein, die Wasser-Moleküle durch andere Teilchen zu ersetzen, welche ebenfalls freie Elektronenpaare aufweisen. Tatsächlich ist dies der Fall. Das Bauprinzip der hydratisierten Ionen läßt sich also auf eine ganze Gruppe von kleinsten Teilchen ausdehnen. Diese Teilchen nennt man *Komplex-Ionen*.

Löst man beispielsweise festes Cobalt(III)-chlorid in konzentrierter Salzsäure auf statt in Wasser, so liegen in der entstehenden Lösung nicht nur hydratisierte Ionen vor, in denen das  $\text{Co}^{3+}$ -Ion oktaedrisch von sechs  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen umgeben ist. Vielmehr treten auch  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen auf, die oktaedrisch von  $\text{Cl}^-$ -Ionen umgeben sind:



Jedes Komplex-Ion besteht aus zwei zu unterscheidenden Bestandteilen. In der Mitte befindet sich ein *Zentral-Ion*. An dieses angelagert, und zwar in einer ganz bestimmten geometrischen Anordnung, finden sich ein paar *Liganden* (lat.: ligare = binden). In den beiden eingangs erwähnten Beispielen ist jeweils  $\text{Co}^{3+}$  das Zentral-Ion. Im ersten Fall treten sechs  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, im zweiten Fall sechs  $\text{Cl}^-$ -Ionen als Liganden auf.

Bei einer so hohen Konzentration an Chlorid-Ionen, wie sie in konzentrierter Salzsäure vorliegt, können also Wasser-Moleküle durch Chlorid-Ionen ersetzt werden. Diese weisen ebenfalls freie Elektronenpaare auf. Chlorid-Ionen sind sogar ausgezeichnete potentielle Liganden: Erstens verfügen sie über vier freie Elektronenpaare, zweitens sind sie negativ geladen, und drittens besitzen sie ein relativ kleines Volumen, weswegen sie an der Oberfläche eine für Anionen vergleichsweise hohe Ladungsdichte aufweisen.

Die Wechselwirkung zwischen dem Zentral-Ion und den Liganden heißt *koordinative Bindung* oder auch *Komplex-Bindung*. Der erste Name rührt daher, daß man sagt, die Liganden seien am Zentral-Ion *koordiniert* (lat.: coordinare = regelmäßig anordnen). Sie bilden eine symmetrische Anordnung um das Zentral-Ion, das sogenannte *Koordinations-Polyeder*. Die Anzahl der koordinierten Liganden wird *Koordinationszahl* (abgekürzt: KZ) des Zentral-Ions genannt.

In den vorangehenden Abbildungen dürfen die Verbindungs-Linien zwischen den Liganden und dem Zentral-Ion nicht etwa als Kovalenzbindungen mißverstanden werden. Vielmehr dienen sie nur der besseren Veranschaulichung der geometrischen Verhältnisse innerhalb des Komplex-Ions.

Die koordinative Bindung läßt sich mit dem Kugelwolken-Modell leider nur unbefriedigend deuten. Sie benützt nämlich d-Unterschalen, die im Kugelwolken-Modell ja nicht mehr vorkommen. Doch auch das Schalen-Modell ist nicht gut geeignet, da koordinative Bindungen - ähnlich wie Kovalenzbindungen auch - durch Überlappung von räumlichen Bereichen zustande kommen, in denen sich die Elektronen als „verschmierte negative Ladung“ aufhalten. Nur das Orbital-Modell vermag die koordinative Bindung befriedigend zu beschreiben.

Dies ist aber nicht weiter tragisch, da wir das genaue Wesen der koordinativen Bindung nicht näher untersuchen müssen. Für unsere Zwecke genügt es zu wissen, daß ihre Stärke größenordnungsmäßig etwa zwischen derjenigen einer Wasserstoff-Brücke und derjenigen einer Kovalenz-Bindung variieren kann. Eine koordinative Bindung ist aber *nicht* einfach eine starke zwischenmolekulare Kraft, sondern ein echter vierter Bindungs-Typ.

Zentral-Ionen sind meistens Kationen von Übergangsmetallen. Als Liganden kommen für sie im Prinzip alle Teilchen in Frage, die ein nichtbindendes Elektronenpaar zur Verfügung stellen können. Die Parallelität zu den potentiellen Basen ist dabei nicht zu übersehen. Tatsächlich sind alle potentiellen Basen auch potentielle Liganden. Die Basestärke stimmt aber nicht immer mit der „Güte“ eines potentiellen Liganden überein.

Obwohl Komplex-Ionen mit negativ geladenen Zentral-Ionen denkbar und auch bekannt sind, sind sie weit weniger häufig und auch bedeutend weniger stabil. Dies hat mehrere Gründe:

- Es gibt viel weniger einatomige Anionen als einatomige Kationen. Nur die typischen Nichtmetalle sind in der Lage, einatomige Anionen auszubilden. Dagegen bilden alle Metalle einatomige Kationen aus - Übergangsmetalle sogar meist mehrere Varianten mit unterschiedlicher Ladung.
- Einatomige Anionen sind stets größer als die Atome, von denen sie abstammen. Daher weisen sie an ihrer Oberfläche eine im Vergleich zu den einatomigen Kationen geringere Ladungsdichte auf. Die Anziehungskraft auf potentielle Liganden ist also viel kleiner. Bei Kationen ist dies genau umgekehrt.  
Aus dem gleichen Grund treten übrigens praktisch nie *mehratomige* Ionen als Zentral-Ionen in Erscheinung.
- Anionen können in wäßriger Lösung ein Wasserstoff-Kation aufnehmen, d.h. in einer Säure/Base-Reaktion als Base fungieren. Dies trifft vor allem für mehrfach geladene Anionen zu. Dadurch entstehen neue Teilchen mit einer geringeren Ladung und damit auch einer schwächeren anziehenden Wirkung auf potentielle Liganden. Bei einatomigen Kationen ist eine analoge Reaktion nicht möglich.

Deswegen werden wir uns ausschließlich mit Komplex-Ionen befassen, deren Zentral-Ionen Metall-Kationen sind. Daneben sind aber auch neutrale Gebilde mit demselben Bau-Prinzip bekannt. Daher ist als allgemeiner Oberbegriff der Ausdruck *Komplex* gebräuchlich.

Für die Schreibweise und die Benennung von Komplex-Ionen gibt es genaue Regeln. Die wichtigsten davon lauten wie folgt:

**Schreibweise:**

- Das Komplex-Ion wird in eckige Klammern gesetzt.
- Innerhalb der eckigen Klammer wird zuerst das Zentral-Ion aufgeführt. Anschließend folgen zuerst die anionischen, dann die neutralen Liganden, und zwar jeweils in alphabetischer Reihenfolge.
- Mehratomige Liganden werden in runde Klammern gesetzt, wenn sie mehr als einmal vorkommen.
- Die Ladungen des Zentral-Ions und der anionischen Liganden werden nicht einzeln aufgeführt. Vielmehr wird nur die Gesamtladung des Komplex-Ions hinter der schließenden eckigen Klammer angegeben.

Beispiele:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3\oplus}$ ,  $[\text{CoCl}_6]^{3\ominus}$ ,  $[\text{FeSCN}(\text{H}_2\text{O})_5]^\oplus$ ,  $[\text{AgClCN}]^\ominus$

**Benennung:**

- Die Liganden werden in alphabetischer Reihenfolge vor das Zentral-Ion gesetzt. Mehrfach vorkommende Liganden erhalten als Vorsilbe *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-* bzw. *hexa-*.
- Anionische Liganden erhalten zusätzlich die Endung *-o*. Endet der Ionename selbst mit *-id*, so fällt dieses vor dem Anhängen von *-o* weg.
- Neutrale Liganden erhalten spezielle Namen. So heißt beispielsweise Wasser *aqua*, Ammoniak *ammin* und Kohlenmonoxid *carbonyl*.
- Bei positiv geladenen Komplex-Ionen heißt das Zentral-Ion wie das zugrunde liegende Metall. Bei negativ geladenen Komplex-Ionen wird der lateinische Wortstamm des Namens mit der Endung *-at* verwendet. So wird z.B. aus Eisen *-ferrat*, aus Nickel *-niccolat*, aus Silber *-argentat*, aus Blei *-plumbat* und aus Cobalt *-cobaltat*.  
Stellt das Zentral-Ion nur eine Variante von verschiedenen möglichen Ladungen dar, so muß die tatsächliche Ladung in runden Klammern als römische Ziffer angefügt werden.
- Für eine bessere Lesbarkeit können Bindestriche eingefügt werden.
- Ansonsten gelten die gleichen Regeln wie bei der Nomenklatur der Salze.


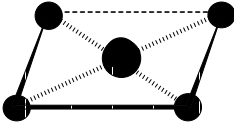
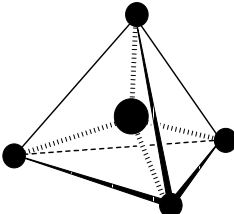
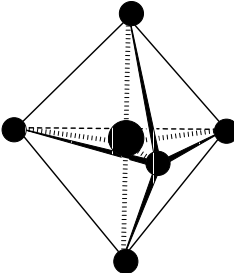
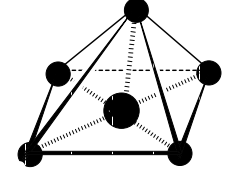
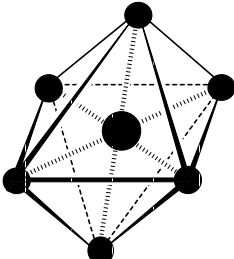
Beispiele:

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3\oplus}$	:	Hexaaqua-eisen(III) - Ion
$[\text{CoCl}_6]^{3\ominus}$	:	Hexachloro-cobaltat(III) - Ion
$[\text{FeSCN}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2\oplus}$	:	Pentaaqua-rhodano-eisen(III) - Ion
$[\text{AgClCN}]^\ominus$	:	Chloro-cyano-argentat(I) - Ion
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	:	Kalium-hexacyano-ferrat(II)

Die Koordinationszahl (KZ) eines Zentral-Ions wird zur Hauptsache durch die folgenden Einflußfaktoren bestimmt:

- Die Ladung des Zentral-Ions.
- Die Größe des Zentral-Ions.
- Die Größe der Liganden.

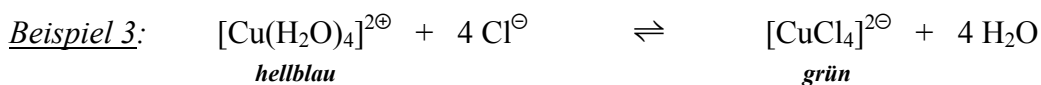
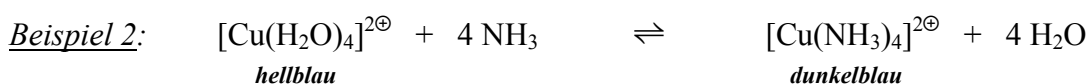
Die Liganden versuchen dann, das Zentral-Ion möglichst symmetrisch zu umschließen. Dabei resultieren - je nach Koordinationszahl - vor allem die folgenden *Komplex-Geometrien*:

KZ	Komplex-Geometrie	Bezeichnung	Beispiel
2		linear	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{\oplus}$
4		quadratisch planar	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2\oplus}$
4		tetraedrisch	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}$
5		trigonal bipyramidal	$[\text{InCl}_5]^{2\ominus}$
5		quadratisch pyramidal	$[\text{SbCl}_5]^{2\ominus}$
6		oktaedrisch	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$

## 17.2: Ligandenaustausch-Reaktionen

Früher haben wir Aqua-Komplexe von Metall-Ionen einfach mit der Kennzeichnung (aq) versehen. Diese sagt aber nichts darüber aus, wieviele Wasser-Moleküle am Kation koordiniert sind. Jetzt, wo dieser Umstand wichtig ist, müssen wir daher beispielsweise  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  statt  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  schreiben.

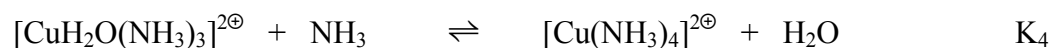
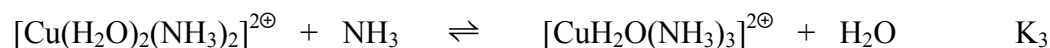
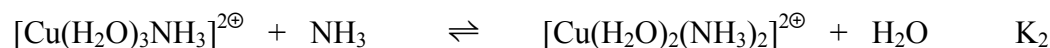
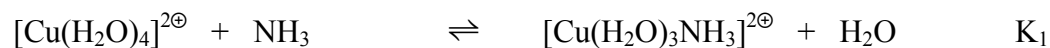
Damit in wässriger Lösung andere Komplex-Ionen als Aqua-Komplexe entstehen können, müssen die Wasser-Moleküle des hydratisierten Metall-Ions durch andere potentielle Liganden ausgetauscht werden. Man spricht von *Ligandenaustausch-Reaktionen*. Dabei kommt es zu tiefgreifenden Veränderungen in den möglichen Energie-Niveaux für die Valenzelektronen. Oft zeigt sich dies sehr schön daran, daß die Farbe der wässrigen Lösung ändert: Die Licht-Absorption vor und nach der Reaktion erfolgt dann in einem ganz anderen Teil des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums.



Ligandenaustausch-Reaktionen verlaufen schrittweise und müssen nicht immer zu einem Austausch sämtlicher Liganden führen (vgl. z.B. oben das Beispiel 1). Für jeden einzelnen Teilschritt  $i$  eines mehrfachen Ligandenaustausches (vgl. z.B. oben die Beispiele 2 und 3) kann eine Konstante  $K_i$  formuliert werden. Wie schon bei  $K_S$  im Zusammenhang mit den Säure/Base-Reaktionen tritt auch bei  $K_i$  die als konstant betrachtete Konzentration von Wasser nicht in Erscheinung.  $[H_2O]$  wird also in die jeweilige eigentliche Gleichgewichtskonstante  $K$  gemäß Massenwirkungsgesetz hineingenommen, wodurch sich eine neue Konstante  $K_i$  ergibt.

Geht man vom reinen Aqua-Komplex eines Zentral-Ions und vorderhand noch unkoordinierten anderen potentiellen Liganden aus, so erhält man beim Multiplizieren der Werte von  $K_i$  aller einzelnen Teilschritte einer Ligandenaustausch-Reaktion die *Komplex-Bildungskonstante*  $K_B$  des zum Schluß vorliegenden Komplex-Ions.

Bei gleicher Anzahl von Liganden, die Wasser-Moleküle ersetzt haben, läßt sich mit Hilfe solcher Komplex-Bildungskonstanten ein Vergleich der Stabilitäten von verschiedenen Komplex-Ionen desselben Zentral-Ions anstellen. Ab der übernächsten Seite ist eine Auswahl negativer Zehnerlogarithmen ( $\text{pK}_\text{B}$ -Werte) von Komplex-Bildungskonstanten  $\text{K}_\text{B}$  aufgeführt.

**Beispiel 1: Gesamtreaktion:****Teilreaktionen:**

$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}_3]^{2\oplus}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2\oplus} \cdot [\text{NH}_3]} \quad \text{p}K_1 = -4.3$$

$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2\oplus}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}_3]^{2\oplus} \cdot [\text{NH}_3]} \quad \text{p}K_2 = -3.7$$

$$K_3 = \frac{[\text{CuH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_3]^{2\oplus}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2\oplus} \cdot [\text{NH}_3]} \quad \text{p}K_3 = -3.0$$

$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}}{[\text{CuH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_3]^{2\oplus} \cdot [\text{NH}_3]} \quad \text{p}K_4 = -2.3$$

$$K_B = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2\oplus} \cdot [\text{NH}_3]^4} \quad \text{p}K_B = -13.3$$

Dabei gilt:  $K_B = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$

$$\text{p}K_B = \text{p}K_1 + \text{p}K_2 + \text{p}K_3 + \text{p}K_4$$

**pK<sub>B</sub>-Werte einiger Metallionen-Komplexe**

Zentral-Ion	Ligand	Komplex-Ion	pK <sub>B</sub>
Ag <sup>+</sup>	CN <sup>⊖</sup>	[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>⊖</sup>	- 20.8
Ag <sup>+</sup>	Cl <sup>⊖</sup>	[AgCl <sub>2</sub> ] <sup>⊖</sup>	- 5.4
Ag <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	- 7.1
Ag <sup>+</sup>	SCN <sup>⊖</sup>	[Ag(SCN) <sub>2</sub> ] <sup>⊖</sup>	- 9.8
Ag <sup>+</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2⊖</sup>	[Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3⊖</sup>	- 13.5
Al <sup>3+</sup>	F <sup>⊖</sup>	[AlF <sub>6</sub> ] <sup>3⊖</sup>	- 19.8
Al <sup>3+</sup>	OH <sup>⊖</sup>	[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>⊖</sup>	- 32
Au <sup>+</sup>	CN <sup>⊖</sup>	[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>⊖</sup>	- 21
Cd <sup>2+</sup>	CN <sup>⊖</sup>	[Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2⊖</sup>	- 18.6
Cd <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	- 7.12
Cd <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	[Cd(H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	- 12.3
Co <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	- 4.7
Co <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub>	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	- 35.1
Cu <sup>+</sup>	CN <sup>⊖</sup>	[Cu(CN) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>2⊖</sup>	- 20.8
Cu <sup>2+</sup>	Cl <sup>⊖</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2⊖</sup>	- 5.6
Cu <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	- 8.0
Cu <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	- 13.3
Cu <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	[Cu(H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	- 21.0



Zentral-Ion	Ligand	Komplex-Ion	pK <sub>B</sub>
Fe <sup>2+</sup>	CN <sup>−</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4−</sup>	- 24
Fe <sup>3+</sup>	CN <sup>−</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3−</sup>	- 31
Fe <sup>3+</sup>	Cl <sup>−</sup>	[FeCl(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	- 0.47
Fe <sup>3+</sup>	F <sup>−</sup>	[FeF(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	- 9.16
Fe <sup>3+</sup>	SCN <sup>−</sup>	[FeSCN(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	- 5.94
Hg <sup>2+</sup>	CN <sup>−</sup>	[Hg(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2−</sup>	- 41.5
Hg <sup>2+</sup>	Cl <sup>−</sup>	[HgCl <sub>4</sub> ] <sup>2−</sup>	- 15.07
Hg <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	- 19.3
Hg <sup>2+</sup>	I <sup>−</sup>	[HgI <sub>4</sub> ] <sup>2−</sup>	- 30.5
Ni <sup>2+</sup>	CN <sup>−</sup>	[Ni(CN) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2−</sup>	- 22.0
Ni <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	- 8.7
Ni <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	[Ni(H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	- 18.3
Pb <sup>2+</sup>	I <sup>−</sup>	[PbI <sub>4</sub> ] <sup>2−</sup>	- 6.2
Pb <sup>2+</sup>	OH <sup>−</sup>	[Pb(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2−</sup>	- 14.55
Sn <sup>2+</sup>	F <sup>−</sup>	[SnF <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O] <sup>−</sup>	- 9.92
Zn <sup>2+</sup>	CN <sup>−</sup>	[Zn(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2−</sup>	- 16.9
Zn <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub>	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	- 9.6
Zn <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	[Zn(H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	- 12.9
Zn <sup>2+</sup>	OH <sup>−</sup>	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2−</sup>	- 15.75

**Beispiel 2:** Der Tabelle auf der vorhergehenden Doppelseite kann entnommen werden, daß  $pK_B$  von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}$  -13.3 beträgt, während  $pK_B$  von  $[\text{CuCl}_4]^{2\ominus}$  -5.6 ist. Dies heißt also, daß  $K_B([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}) = 2 \cdot 10^{13} \ell^4 \cdot \text{mol}^{-4}$  und  $K_B([\text{CuCl}_4]^{2\ominus}) = 4 \cdot 10^5 \ell^4 \cdot \text{mol}^{-4}$  gilt.

Da in beiden Komplex-Ionen alle vier Wasser-Moleküle des Aqua-Komplexes durch vier andere Liganden ausgetauscht wurden, dürfen die Zahlenwerte von  $K_B$  zu einem Stabilitäts-Vergleich der beiden Komplex-Ionen herangezogen werden. Danach wird sich, identische Konzentrationen an freien potentiellen Liganden  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{Cl}^\ominus$  vorausgesetzt, in einer wäßrigen Lösung, die diese beiden Teilchen gleichzeitig enthält, bevorzugt das Tetraammin-kupfer(II)-Ion vor dem Tetrachloro-cuprat(II)-Ion bilden. Dies deswegen, weil  $pK_B([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}) < pK_B([\text{CuCl}_4]^{2\ominus})$  gilt. Das generelle Gleichgewicht der Bildung des kationischen Komplex-Ions aus dem Aqua-Komplex von  $\text{Cu}^{2\oplus}$  liegt weiter rechts als dasjenige des anionischen Komplex-Ions. Man sagt auch,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}$  sei *stabiler* als  $[\text{CuCl}_4]^{2\ominus}$ .

Beide generellen Gleichgewichte liegen jedoch deutlich rechts. Für die Gleichgewichtskonstante  $K$  gemäß Massenwirkungsgesetz gilt in beiden Fällen  $K = K_B \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4 \gg 1$ . Schon der Zahlenwert von  $K_B$  liegt ja weit über 1, also muß das für  $K$  selbst erst recht gelten (NB:  $[\text{H}_2\text{O}] = 55.5 \text{ mol}/\ell$ ). Bei zwei konkurrierenden Gleichgewichts-Reaktionen macht bekanntlich diejenige das Rennen, welche *am weitesten* rechts liegt.

Ist aber in einem konkreten Fall die Konzentration der Chlorid-Ionen in der wäßrigen Lösung bedeutend größer als diejenige der Ammoniak-Moleküle, so kann sich gemäß dem Prinzip von Le Châtelier trotzdem eine ansehnliche Konzentration an Tetrachloro-cuprat(II)-Ionen aufbauen. Der Aqua-Komplex von  $\text{Cu}^{2\oplus}$  bildet sich bei Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{Cl}^\ominus$  in der Lösung erst bei sehr kleinen Konzentrationen dieser beiden potentiellen Liganden wieder in nennenswerter Menge zurück.

Üblicherweise besitzt jedes Zentral-Ion eine bevorzugte Koordinationszahl, die bei Ligandenaustausch-Reaktionen nicht verändert wird. Sie kann ebenfalls der Tabelle auf der vorhergehenden Doppelseite entnommen werden und gilt fast immer auch für den entsprechenden Aqua-Komplex.

**Versuch 1: Lösen von festem Kupfer(II)-sulfat (kristallwasserfrei) in Wasser**

Beobachtung:

Deutung:

Reaktionsgleichung:

**Versuch 2:   *Lösen von festem Kupfer(II)-sulfat (kristallwasserfrei) in konzentrierter Salzsäure***

Beobachtung:

Deutung:

Reaktionsgleichung:

**Versuch 3:   *Lösen von festem Kupfer(II)-chlorid (Dihydrat) in reichlich viel Wasser***

Beobachtung:

Deutung:

Reaktionsgleichung:

**Versuch 4:   *Lösen von festem Kupfer(II)-chlorid (Dihydrat) in möglichst wenig Wasser***

Beobachtung:

Deutung:

Reaktionsgleichung:

Versuch 5: **Verschiedene Komplex-Ionen des Zentral-Ions  $\text{Fe}^{3\oplus}$**

- a) *Lösen von festem Eisen(III)-chlorid(Hexahydrat) in Wasser*

Beobachtung:

Deutung:

Reaktionsgleichung:

- b) *Zugabe und Auflösen von festem Kaliumrhodanid*

Beobachtung:

Deutung:

Reaktionsgleichung:

c) *Zugabe und Auflösen von festem Natriumfluorid*

Beobachtung:

Deutung:

Reaktionsgleichung:

d) *Zugabe und Auflösen von festem Aluminiumchlorid*

Beobachtung:

Deutung:

Reaktionsgleichung:

Komplex-Ionen können - wie einatomige und mehratomige Ionen auch - als Bestandteile eines Salzgitters in Erscheinung treten. Das Beispiel Kaliumhexacyanoferrat(II) haben wir bereits erwähnt. Ein weiteres solches *Komplex-Salz* wäre Tetraammin-dichloro-cobalt(III)-chlorid mit der Formel  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ . Bemerkenswert an diesem Beispiel ist, daß ein Teil der Chlorid-Ionen die Funktion von *Liganden* für das Zentral-Ion  $\text{Co}^{3\oplus}$  übernimmt, während ein anderer Teil als *Gegenionen* für das komplexe Kation  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^\oplus$  auftritt.

Ein spezieller Fall liegt vor, wenn das in einem Salz eingebaute Komplex-Ion Wasser-Moleküle als Liganden aufweist. In diesem Fall spricht man von *Kristallwasser*. Die Anzahl Kristallwasser-Moleküle pro Formeleinheit des Salzes kann man durch Nachstellen der Wörter *Monohydrat* ( $\sim 1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), *Dihydrat* ( $\sim 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), *Trihydrat* ( $\sim 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) usw. in Klammern nach dem Salznamen angeben. In der Formel des Salzes erreicht man dasselbe durch Angaben wie beispielsweise  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Dabei ist das Zeichen »•« *nicht* etwa ein Malzeichen, sondern lediglich ein Trennzeichen zwischen der Verhältnisformel des Salzes und der Angabe des Kristallwasser-Gehalts.

Der Einbau von Wasser-Molekülen geschieht allerdings nicht immer gemäß der Formel des in wäßriger Lösung vorliegenden Aqua-Komplexes. So enthält z.B. kristallwasserhaltiges Kupfer(II)-sulfat *fünf* Wasser-Moleküle pro Formeleinheit  $\text{CuSO}_4$ , während der entsprechende Aqua-Komplex in Wasser  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2\oplus}$  ist. Die vollständige Formel des zugehörigen Salzes ist  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Es ist also offenbar möglich, daß sich weitere Wasser-Moleküle in Gitter-Leerräumen zwischen Kationen und Anionen einlagern.

Bei Cobalt(II)-chlorid sind sogar verschiedene kristallwasserhaltige Salzgitter-Modifikationen mit einem, zwei, vier bzw. sechs Wasser-Molekülen pro Formeleinheit  $\text{CoCl}_2$  bekannt. Sie unterscheiden sich alle in ihrer Farbe. Die vollständigen Formeln für diese Beispiele wären  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

**Beispiel:    *Kupfer(II)-sulfat mit und ohne Kristallwasser***

*a) Kupfer(II)-sulfat ohne Kristallwasser*

Formel:     $\text{CuSO}_4$   
Name:     Kupfer(II)-sulfat (wasserfrei)  
Farbe:    weiß

*b) Kupfer(II)-sulfat mit Kristallwasser*

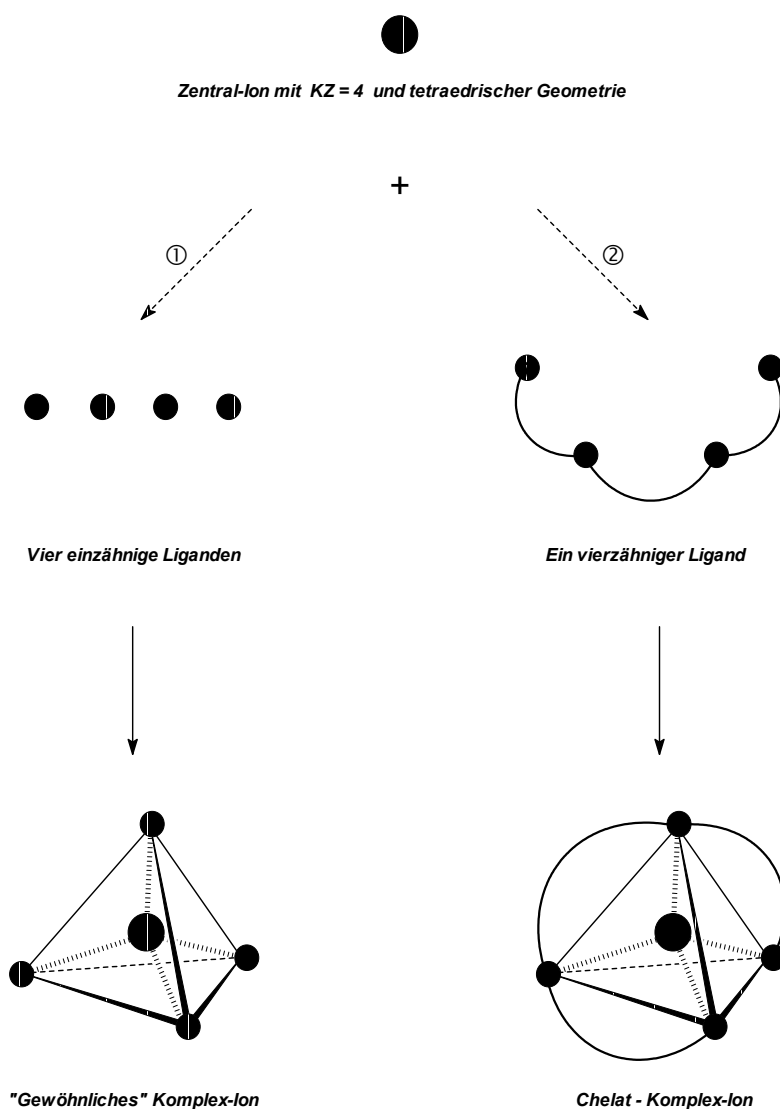
Formel:     $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$   
Name:     Kupfer(II)-sulfat (Pentahydrat) oder auch Kupfervitriol  
Farbe:    hellblau

Beim Lösen in Wasser ergibt sich bei *beiden* Salzen eine hellblau gefärbte Lösung, da in beiden entstehenden Lösungen das  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2\oplus}$ -Ion vorliegt.

### 17.3: Mehrzählige Liganden

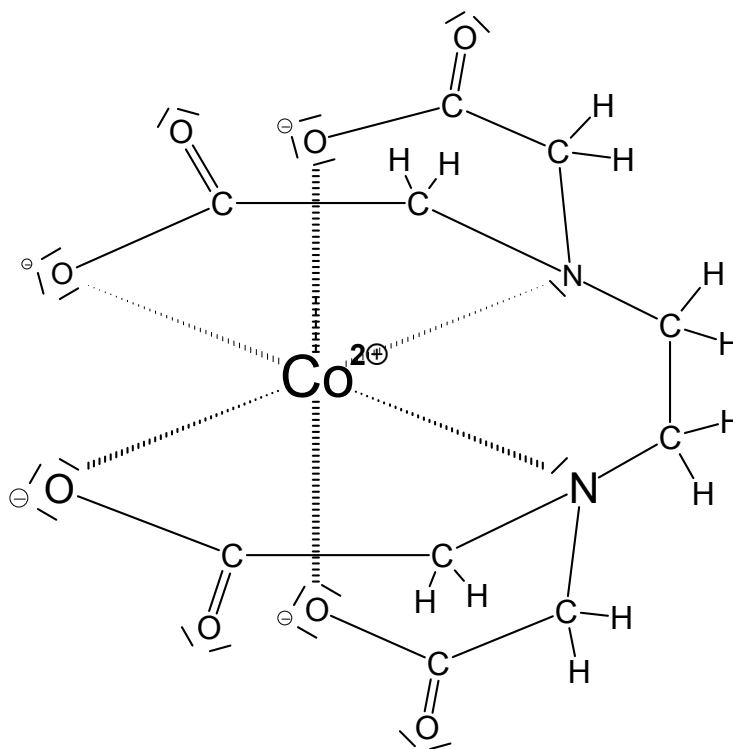
Bislang sind wir nur Komplex-Ionen begegnet, bei denen jede Koordinations-Stelle am Zentral-Ion durch einen separaten Liganden besetzt wurde. Bei Liganden, die Teilchen mit vielen Atomen darstellen, ist es nun aber durchaus möglich, daß zwei oder mehr Atome innerhalb desselben Teilchens am Zentral-Ion koordinieren können. Dies setzt natürlich voraus, daß sich das Teilchen in eine räumliche Lage bringen kann, welche die gleichzeitige Anlagerung von mehr als einem „Ligand-Atom“ ans Zentral-Ion erlaubt.

Solche Liganden, welche mehr als eine Koordinations-Stelle eines Zentral-Ions belegen können, werden *mehrzählige Liganden* genannt. Dieser Name ist durchaus sehr bildlich gemeint: Das Ligand-Teilchen beißt sozusagen mit seinen einzelnen Atomen, die koordinieren können, auf das Zentral-Ion. In der gleichen bildlichen Vorstellung werden Komplex-Ionen mit mehrzähligen Liganden auch als *Chelat - Komplex-Ionen* bezeichnet (von lat. chelae = Krellschere).



Chelat - Komplex-Ionen sind meist bedeutend stabiler als Komplex-Ionen mit einzähnigen Liganden. Dies kann weiter nicht erstaunen, schließlich hält ein mehrfach angebundenes Tuch ja auch besser als eines, das nur an einem einzigen Ort fixiert ist. Etwas wissenschaftlicher formuliert lautet die Erklärung für die erhöhte Stabilität, daß nach der Erst-Koordination eines der Zähne des mehrzähnigen Liganden die Wahrscheinlichkeit sehr hoch ist, daß auch die anderen Zähne greifen können. Diese befinden sich ja in unmittelbarer Nähe des ersten Zahns. Die Belegung der einzelnen Koordinations-Stellen eines Zentral-Ions erfolgt hier also nicht unabhängig, während dies bei einzähnigen Liganden sehr wohl der Fall ist. Wenn sich beispielsweise ein Cyanid-Ion an ein Zentral-Ion angelagert hat, so erhöht dies in keiner Weise die Wahrscheinlichkeit, daß noch ein zweites Cyanid-Ion angelagert wird.

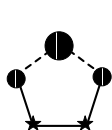
Je mehr Koordinations-Stellen ein Ligand belegen kann, umso ausgeprägter macht sich dieser *Chelat-Effekt* bemerkbar. Während zweizähnige Liganden nur vergleichsweise unbedeutend stabilere Komplexe ausbilden als einzähnige Liganden, sind die Chelat - Komplex-Ionen sechszähniger Liganden enorm stabil. So besitzt beispielsweise das Komplex-Ion von  $\text{Co}^{2+}$  mit dem sechszähnigen Liganden Ethylendiamintetraacetat (Abkürzung:  $\text{EDTA}^{4-}$ ), das die nachfolgend abgebildete oktaedrische Geometrie aufweist, einen  $\text{pK}_\text{B}$ -Wert von  $-16.2$ , während der mit ihm in etwa vergleichbare Hexaammin-cobalt(II)-Komplex lediglich einen  $\text{pK}_\text{B}$ -Wert von  $-4.7$  besitzt.



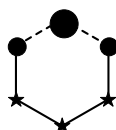
Nicht immer können alle Atome eines Teilchens, die im Prinzip dazu in der Lage wären, auch wirklich an einem Zentral-Ion koordinieren. Für eine erfolgreiche Anlagerung muß nämlich der koordinierende Molekül-Teil mit dem Zentral-Ion mindestens einen fünfgliedrigen Atom-Ring ausbilden können. Bei einer kleineren Anzahl von Atomen im Ring ist die geometrische Spannung im mehrzähnigen Liganden zu hoch, da die Bindungswinkel ja durch die Anordnung der Kugelwolken festgelegt sind. Geringe Abweichungen vom Normalwert sind zwar möglich, doch können die Bindungswinkel nicht beliebig verdrillt werden.



Sechsgliedrige Atom-Ringe sind ebenfalls möglich. Bei sieben und mehr Atomen im Koordinations-Ring umschließt der Ligand das zu koordinierende Zentral-Ion jedoch bereits nicht mehr optimal, so daß dann die Komplex-Stabilität wieder deutlich abnimmt. Im  $[\text{CoEDTA}]^{2-}$ -Komplex-Ion, dessen räumliche Gestalt auf der vorangehenden Seite abgebildet ist, treten lauter fünfgliedrige Koordinations-Ringe auf.



Fünfring



Sechsring



Zentral-Ion



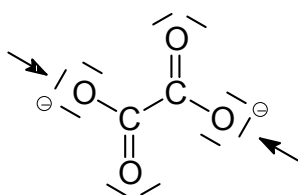
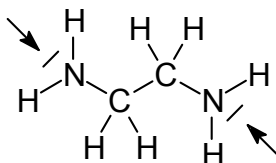
Koordinationsfähiges Atom



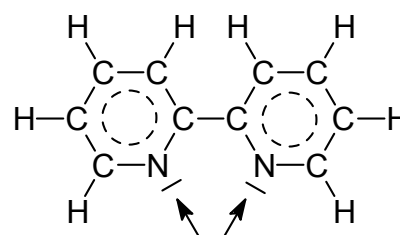
Nichtkoordinationsfähiges Atom

Im folgenden ist eine kleine Auswahl von Lewis-Formeln mehrzähliger Liganden aufgeführt. Die Atome, welche gleichzeitig an einem Zentral-Ion koordinieren können, sind mit einem Pfeil markiert.

### Zweizählige Liganden

Oxalat-Ion ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )

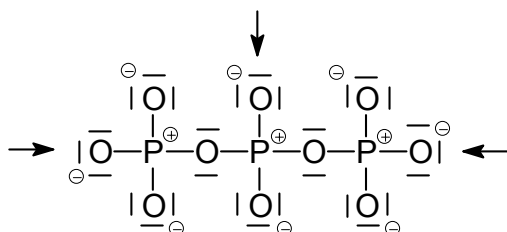
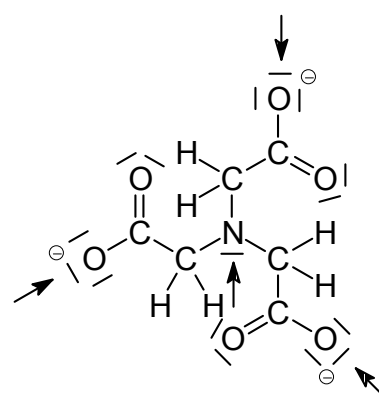
Ethylenediamin (en)

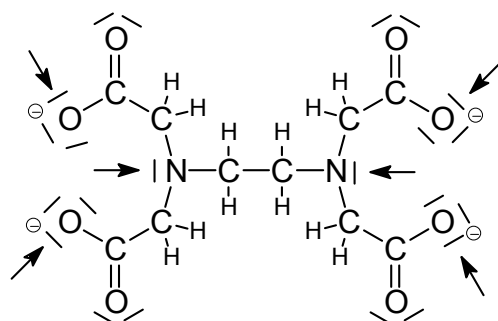


2,2'-Bipyridin (bipy)

### Vierzähliger Ligand

#### Dreizähliger Ligand

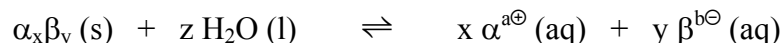
Triphosphat-Ion ( $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ )Nitrilotriacetat-Ion ( $\text{NTA}^{3-}$ )

**Sechszähliger Ligand****Ethylendiamintetraacetat-Ion ( $\text{EDTA}^{4-}$ )****17.4: Löslichkeits-Gleichgewichte schwerlöslicher Salze**

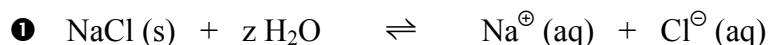
Wenn Salze in Wasser gelöst werden, so bildet sich aus den Metall-Kationen der entsprechende Aqua-Komplex. Das Lösen von Salzen muß unter diesem Gesichtspunkt also als chemische Reaktion aufgefaßt werden und stellt eigentlich keinen physikalischen Vorgang dar. Tatsächlich gibt es mehrere Gründe, die dafür sprechen, das Lösen von Salzen den Komplex-Reaktionen zuzuordnen:

- Bereits im Gitter des festen Salzes sind die Metall-Kationen von einer genau definierten Anzahl Gegenionen umgeben. Kationen und Anionen bilden hier also im Prinzip auch Komplexe aus. Allerdings gehören die Liganden in diesem Fall nicht nur einem Zentral-Ion an, sondern zwei oder noch mehr Zentral-Ionen gleichzeitig.
- Auf der Ebene der kleinsten Teilchen findet während des Löse-Vorgangs eine Umgruppierung von Atomen (Ionen) statt. Während das Gitter eines festen Salzes im Prinzip *ein* „unendlich“ ausgedehntes Teilchen darstellt, erhält man beim Lösen eines Salzes in Wasser eine riesige Vielzahl beweglicher Teilchen, die praktisch unabhängig voneinander sind, hydratisierte Ionen nämlich.
- Beim Lösen von Salzen sinkt oder steigt die Temperatur der Lösung im Vergleich zum reinen Lösemittel, d.h. es kommt zu einem bleibenden Enthalpie-Umsatz.
- Auch entropisch tritt eine markante Änderung ein: Die im gelösten Zustand frei beweglichen, hydratisierten Ionen entsprechen einem viel ungeordneteren Zustand als die im Kristall-Gitter an einem bestimmten Platz festgehaltenen Ionen.
- Bei „normalen“ Gemischen tritt nicht plötzlich eine Eigenschaft auf, die keine der Gemisch-Komponenten im reinen Zustand besitzt. Lösungen von Salzen in Wasser zeigen aber eine elektrische Leitfähigkeit. Eine solche kann bei den gleichen äußeren Bedingungen weder beim festen Salz noch beim Reinstoff Wasser beobachtet werden.

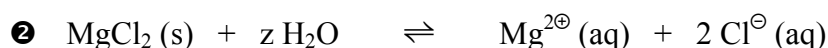
Man kann das Auflösen eines Salzes in Wasser daher zu den Ligandenaustausch-Reaktionen zählen. Für ein Salz mit der Verhältnisformel  $\alpha_x\beta_y$ , das  $x$  Kationen  $\alpha^{a\oplus}$  und  $y$  Anionen  $\beta^{b\ominus}$  pro Formeleinheit enthält, läuft beim Einbringen in Wasser dann die folgende Komplex-Reaktion ab:



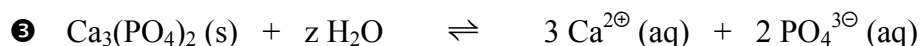
Konkrete Beispiele für diese allgemein formulierte Auflöse-Reaktion wären etwa:



$$\alpha = \text{Na}, \beta = \text{Cl}, x = 1, y = 1, a = 1, b = 1$$



$$\alpha = \text{Mg}, \beta = \text{Cl}, x = 1, y = 2, a = 2, b = 1$$



$$\alpha = \text{Ca}, \beta = \text{PO}_4, x = 3, y = 2, a = 2, b = 3$$

Dabei handelt es sich um ein *heterogenes Gleichgewicht*, d.h. die Reaktanden liegen nicht alle in der gleichen Phase vor. Das zu lösende Salz bildet eine feste Phase, während das Lösemittel Wasser und die hydratisierten Ionen eine flüssige Phase bilden. Die Reaktion selbst läuft nur an den Berührungsflächen dieser beiden Phasen ab.

Auch für die Auflöse-Reaktion eines Salzes in Wasser kann also ein Ausdruck gemäß Massenwirkungsgesetz abgeleitet werden:

$$K = \frac{[\alpha^{a\oplus}]^x \cdot [\beta^{b\ominus}]^y}{[\alpha_x\beta_y] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^z}$$

Die so resultierende Gleichgewichtskonstante  $K$  wird aber auch hier wiederum etwas modifiziert: Wie schon bei den Säure/Base-Reaktionen und den „gewöhnlichen“ Ligandenaustausch-Reaktionen werden konstante Konzentrationen aus dem Ausdruck auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens zum Verschwinden gebracht. Welche Konzentrationen sind denn nun aber dort konstant?

Das Lösemittel Wasser tritt auch als Reagens auf. Wenn nicht mehr als 1 mol/l davon für die Hydratisierung der Ionen weg reagiert, darf  $[\text{H}_2\text{O}]$  - und damit auch  $[\text{H}_2\text{O}]^z$  - als konstant betrachtet werden. Nun lagert aber jedes Ion, das von der festen Phase in die Lösungs-Phase übergeht, nicht nur *ein* Wasser-Molekül, sondern gleich *mehrere* Wasser-Moleküle an. Es reagieren also viel mehr Wasser-Moleküle weg, als Ionen zu lösen sind. Daher muß hier gefordert werden, daß die Konzentrationen der hydratisierten Ionen in der wäßrigen Lösung nie so groß werden können, daß  $\Delta[\text{H}_2\text{O}]$  größer als 1 mol/l wird. Sonst ist die Näherung  $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{konstant}$  nicht mehr statthaft.

Für die Praxis heißt das, daß Salze, für die  $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{konstant}$  gelten soll, in Wasser nicht gut löslich sein dürfen. Solche Salze bezeichnet man als *schwerlösliche Salze*. Nimmt man an, daß  $\alpha^{\text{a}\ominus}$  und  $\beta^{\text{b}\ominus}$  zusammen durchschnittlich etwa 10 Wasser-Moleküle koordinieren können, so darf die Summe aus  $[\alpha^{\text{a}\ominus}]$  und  $[\beta^{\text{b}\ominus}]$  0.1 mol/ℓ nicht übersteigen. Eisen(III)-chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) mit einer Löslichkeit von über 3 mol/ℓ ( $\Rightarrow [\text{Fe}^{3\oplus}] + [\text{Cl}^\ominus] > 12 \text{ mol/ℓ}$ ) oder Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) mit einer Löslichkeit von über 6 mol/ℓ ( $\Rightarrow [\text{Na}^\oplus] + [\text{Cl}^\ominus] > 12 \text{ mol/ℓ}$ ) gehören also sicher nicht in diese Gruppe. Hingegen ist Silber(I)-iodid ( $\text{AgI}$ ) mit einer Löslichkeit von etwa  $10^{-8} \text{ mol/ℓ}$  ( $\Rightarrow [\text{Ag}^\oplus] + [\text{I}^\ominus] \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/ℓ}$ ) ein typischer Vertreter der schwerlöslichen Salze.

Da es sich um ein heterogenes Gleichgewicht handelt, müssen die Konzentrationen der jeweiligen Reaktanden auch immer für diejenige Phase angegeben werden, in der sie tatsächlich an der Reaktion teilnehmen. So gibt es keine Konzentration eines festen Salzes in Wasser, da ja in der wäßrigen Phase eben gerade nicht mehr das Salzgitter vorliegt, sondern die hydratisierten Ionen. Damit ist im Ausdruck für K gemäß Massenwirkungsgesetz  $[\alpha_x\beta_y]$  die Konzentration des Salzes  $\alpha_x\beta_y$  in der festen Phase.

$[\alpha_x\beta_y]$  ist nun aber ebenfalls konstant, wie die folgende Überlegung zeigt: Ein wesentliches Merkmal des festen Aggregat-Zustands ist, daß die kleinsten Teilchen - hier die Ionen im Kristallgitter - nicht näher zusammenrücken können, sondern sich bereits berühren. Bei einem festen Reinstoff zieht daher eine Verdoppelung der Teilchenzahl auch unweigerlich eine Verdoppelung des Volumens nach sich, das diese Teilchen insgesamt einnehmen. Folglich bleibt der Quotient aus Teilchenzahl und Volumen stets konstant. Dieser Quotient kann beispielsweise in mol/ℓ angegeben werden und stellt dann gerade die Konzentration des Salzes  $\alpha_x\beta_y$  in der festen Phase dar.

Daß  $[\alpha_x\beta_y]$  konstant ist, kann auch mathematisch bewiesen werden. Dazu dienen die folgenden drei Beziehungen:

$$\textcircled{1} \quad [\alpha_x\beta_y] = \frac{n}{V} \qquad \textcircled{2} \quad n = \frac{m}{M} \qquad \textcircled{3} \quad \rho = \frac{m}{V} \cdot \frac{1}{1'000 \text{ cm}^3/\ell}$$

$[\alpha_x\beta_y]$	: Konzentration des festen Salzes $\alpha_x\beta_y$ in der festen Phase in mol/ℓ
$n$	: Anzahl Formeleinheiten des festen Salzes $\alpha_x\beta_y$ in mol
$V$	: Volumen der festen Phase in ℓ
$m$	: Masse des festen Salzes $\alpha_x\beta_y$ in g
$M$	: Molare Masse des Salzes $\alpha_x\beta_y$ in g/mol
$\rho$	: Dichte des festen Salzes $\alpha_x\beta_y$ in g/cm <sup>3</sup>

$1'000 \text{ cm}^3/\ell$  ist nur ein Umrechnungsfaktor, da die Dichte  $\rho$  von Reinstoffen üblicherweise in g/cm<sup>3</sup> und nicht in g/ℓ tabelliert ist. Aus den obigen drei Beziehungen erhält man:

$$[\alpha_x\beta_y] = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{\rho \cdot V \cdot 1'000 \text{ cm}^3/\ell}{M \cdot V} = \frac{\rho}{M} \cdot 1'000 \text{ cm}^3/\ell$$

$\rho$  und  $M$  sind Konstanten, sie beschreiben ja zwei spezifische Eigenschaften eines Reinstoffes. Der gesamte Ausdruck ganz rechts in der obigen Gleichungs-Folge stellt also eine Konstante dar. Deshalb muß auch  $[\alpha_x\beta_y]$  einen konstanten Wert besitzen.

Damit lässt sich für den Lösevorgang eines schwerlöslichen Salzes  $\alpha_x\beta_y$  in Wasser eine neue Konstante  $K_L$  definieren, die im Vergleich zur eigentlichen Gleichgewichtskonstanten  $K$  gemäß Massenwirkungsgesetz stark vereinfacht ist. Es gilt:

$$K_L = [\alpha^{a\oplus}]^x \cdot [\beta^{b\ominus}]^y$$

mit  $K_L = K \cdot [\alpha_x\beta_y] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^z$

$K_L$  heißt *Löslichkeitsprodukt* des Salzes  $\alpha_x\beta_y$ . Die Einheit von  $K_L$  ist von der Formel des schwerlöslichen Salzes abhängig und beträgt  $\text{mol}^{x+y}/\ell^{x+y}$ . Für einige schwerlösliche Salze  $\alpha_x\beta_y$  finden sich die negativen Zehnerlogarithmen des Löslichkeitsproduktes  $K_L$  ( $\text{p}K_L$ -Werte) auf der nächsten Doppelseite.

Das mit  $x$  bzw.  $y$  potenzierte Produkt der Konzentrationen der beiden Ionensorten  $\alpha^{a\oplus}$  und  $\beta^{b\ominus}$  erreicht in einer wässrigen Lösung des schwerlöslichen Salzes  $\alpha_x\beta_y$  nur dann den Wert von  $K_L$ , wenn die Lösung an gelöstem  $\alpha_x\beta_y$  gesättigt ist und mit festem  $\alpha_x\beta_y$  in Kontakt steht. Nur dann nämlich hat sich der Gleichgewichts-Zustand des Löslichkeits-Gleichgewichts auch eingestellt. Daraus ergeben sich die folgenden Konsequenzen:

- Das schwerlösliche Salz  $\alpha_x\beta_y$  kann so lange in Wasser gelöst werden, bis  $[\alpha^{a\oplus}]^x \cdot [\beta^{b\ominus}]^y$  den Zahlenwert von  $K_L$  erreicht. Dann ist die Lösung an  $\alpha_x\beta_y$  gesättigt.

Beispiel: Wie groß ist die maximale Löslichkeit von Silber(I)-chlorid in Wasser in den Einheiten  $\text{mol}/\ell$  bzw.  $\text{g}/\ell$ ?

**pK<sub>L</sub>-Werte einiger schwerlöslicher Salze**

Salz	pK <sub>L</sub>	Salz	pK <sub>L</sub>
AgBr	12.1	CaCO <sub>3</sub>	8.1
AgBrO <sub>3</sub>	4.2	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.6
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11.2	CaF <sub>2</sub>	10.4
AgCl	9.8	Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.2
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	11.0	CaSO <sub>4</sub>	4.6
Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	6.7		
AgI	15.8	CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7.8
AgIO <sub>3</sub>	8.0	Cd(OH) <sub>2</sub>	13.9
AgOH	7.8	CdS	28.4
Ag <sub>2</sub> S	48.8		
AgSCN	11.9	CoS	25.5
Al(OH) <sub>3</sub>	32.3	CuBr	7.4
		CuI	11.3
BaCO <sub>3</sub>	8.1	Cu <sub>2</sub> S	46.7
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6.8	CuSCN	10.8
BaCrO <sub>4</sub>	9.7	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7.5
BaF <sub>2</sub>	5.8	Cu(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.9
Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9.2	Cu(OH) <sub>2</sub>	19.8
BaSO <sub>4</sub>	10.0	CuS	44.1

Salz	pK <sub>L</sub>	Salz	pK <sub>L</sub>
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6.7	PbCO <sub>3</sub>	13.5
Fe(OH) <sub>2</sub>	13.8	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10.6
FeS	18.4	PbCrO <sub>4</sub>	13.8
Fe(OH) <sub>3</sub>	36.0	PbF <sub>2</sub>	7.5
		PbI <sub>2</sub>	7.9
HgBr	20.9	Pb(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12.6
HgCl	17.7	Pb(OH)	15.6
HgI	27.9	PbS	27.5
HgS	52.4	PbSO <sub>4</sub>	8.0
MgCO <sub>3</sub>	4.6	SnS	28.0
MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.1		
MgF <sub>2</sub>	8.2	SrCO <sub>3</sub>	8.8
MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	12.6	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7.3
Mg(OH) <sub>2</sub>	10.9	SrF <sub>2</sub>	8.6
		SrSO <sub>4</sub>	6.4
Mn(OH) <sub>2</sub>	13.4	ZnCO <sub>3</sub>	10.2
MnS	14.9	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.9
		Zn(OH) <sub>2</sub>	13.7
NiCO <sub>3</sub>	6.9	ZnS	22.9
Ni(OH) <sub>2</sub>	14.0		
NiS	23.9		

- Fügt man einer wässrigen Lösung von  $\alpha_x\beta_y$  eine wässrige Lösung zu, welche die Ionen-Sorte  $\alpha^{a\oplus}$  oder  $\beta^{b\ominus}$  enthält, so kann ein Niederschlag von festem Salz  $\alpha_x\beta_y$  ausfallen. Dies tritt immer dann auf, wenn  $[\alpha^{a\oplus}]^x \cdot [\beta^{b\ominus}]^y$  im Lösungs-Gemisch den Zahlenwert von  $K_L$  überschreitet. Die Ausfällung hört auf, sobald wieder  $[\alpha^{a\oplus}]^x \cdot [\beta^{b\ominus}]^y = K_L$  gilt.

Beispiel: 50 ml einer wässrigen Lösung von Silber(I)-chlorid der Konzentration  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/l werden mit 50 ml einer wässrigen Lösung von Kaliumchlorid der Konzentration  $2 \cdot 10^{-1}$  mol/l versetzt.

Wieviele g Silber(I)-chlorid fallen als Festkörper aus der Lösung aus?

- Gibt man zwei wässrige Lösungen von gutlöslichen Salzen zusammen, von denen die eine die Ionensorte  $\alpha^{a\oplus}$ , die andere hingegen die Ionensorte  $\beta^{b\ominus}$  enthält, so kann es zu einer Ausfällung von festem Salz  $\alpha_x\beta_y$  kommen. Diese tritt dann auf, falls im Lösungs-Gemisch  $[\alpha^{a\oplus}]^x \cdot [\beta^{b\ominus}]^y$  den Wert von  $K_L$  überschreitet. Die Ausfällung hört auf, sobald wieder  $[\alpha^{a\oplus}]^x \cdot [\beta^{b\ominus}]^y = K_L$  gilt.

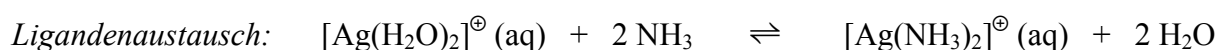
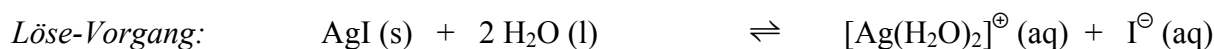
Beispiel: 100 ml einer wässrigen Lösung von Silber(I)-nitrat der Konzentration  $8 \cdot 10^{-6}$  mol/l werden mit 100 ml einer wässrigen Lösung von Natriumchlorid der Konzentration  $6 \cdot 10^{-6}$  mol/l vermischt.

Kommt es zu einer Ausfällung von festem Silber(I)-chlorid?



Schwerlösliche Salze können über einen „chemischen Trick“ trotzdem in Lösung gebracht werden. Dazu verwendet man als Lösemittel nicht einfach Wasser, sondern die wäßrige Lösung eines potentiellen Liganden, der mit dem Kation des schwerlöslichen Salzes ein stabiles Komplex-Ion ausbilden kann. Am Beispiel Silber(I)-iodid, das eine ausgeprägte Schwerlöslichkeit aufweist, wollen wir diesen Umstand etwas genauer untersuchen.

Silber(I)-iodid kann in Wasser nur in einer Konzentration von maximal  $1.26 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$  ( $\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}$ ) gelöst werden. In einer wäßrigen Lösung von Ammoniak hingegen ist Silber(I)-iodid sehr gut löslich. Zum Verständnis dieser Tatsache müssen wir die folgenden beiden Gleichgewichts-Reaktionen betrachten:



Das Ligandenaustausch-Gleichgewicht, dessen generelle Lage stark rechts liegt, verringert die Konzentration der  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^{\oplus}$ -Ionen drastisch. Damit wird aber nach dem Prinzip von Le Châtelier das generelle Gleichgewicht des Löse-Vorgangs nach rechts verschoben, denn die  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^{\oplus}$ -Ionen treten ja dort auf der Seite der Produkte auf. Deshalb löst sich in der Ammoniak-Lösung viel mehr Silber(I)-iodid auf, als dies in gewöhnlichem Wasser möglich ist.

Übung: Was für ein Lösemittel müßte man verwenden, um möglichst viel festes Nickel(II)-sulfid in Lösung bringen zu können?

In vielen Fällen kann man gemäß diesem „chemischen Trick“ ein schwerlösliches Salz auch dadurch in Lösung bringen, daß man als Lösemittel eine Lösung mit einem Überschuß an Anionen verwendet, die das Salz bereits in seinem Kristall-Gitter eingebaut enthält. Diese auf den ersten Blick geradezu widersinnig erscheinende Tatsache wird sofort klar, wenn wir uns ein Beispiel anschauen:

Versuch: **Löslichkeit von Silber(I)-chlorid in verschiedenen Lösemitteln**

a) Fällung von Silber(I)-chlorid aus Lösungen von Silber(I)-nitrat und verdünnter Salzsäure

Beobachtung:

Reaktionsgleichung:

b) *Auflösung des Niederschlages unter a) durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure*

Beobachtung:

Reaktionsgleichung:

Im Spezialfall von  $\text{OH}^\ominus$  kann die Konzentration des Anions und Liganden über eine pH-Änderung gesteuert werden, d.h. also über eine Säure- bzw. Base-Zugabe.

Übung: Aluminiumchlorid ist in einer sehr stark sauren Lösung ausgezeichnet, in einer schwach basischen Lösung miserabel, und in einer sehr stark basischen Lösung wieder ausgezeichnet löslich.  
Erläutern Sie diesen experimentellen Befund.

a) *In stark saurer Lösung:*

b) *In schwach basischer Lösung:*

c) *In stark basischer Lösung:*

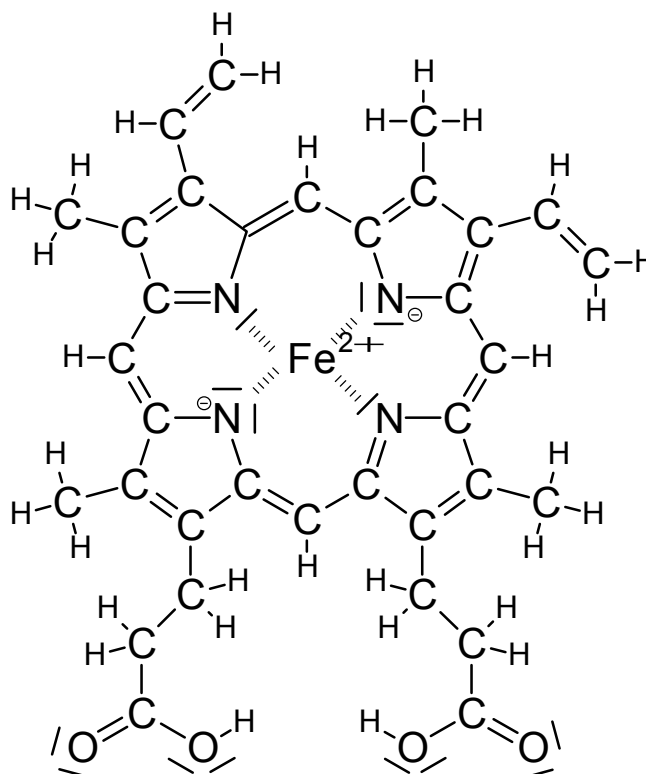
## 17.5: Beispiele wichtiger Komplex-Reaktionen

Komplex-Reaktionen treten zwar nicht ganz so häufig auf wie Säure/Base-Reaktionen, doch kommen sie ebenfalls in den verschiedensten Reaktions-Systemen in der Natur und im Labor vor. Im folgenden sollen nur einige mehr oder weniger willkürlich ausgewählte, aber praktisch sehr wichtige Komplex-Reaktionen herausgegriffen werden, um die große Bedeutung dieses Reaktions-Typs zu illustrieren.

### a) Sauerstoff-Transport im Blut

Unser Körper benötigt an den verschiedensten Stellen und für eine ganze Palette von chemischen Reaktionen elementaren Sauerstoff. Dazu muß der Sauerstoff, welcher der Luft entnommen wird, irgendwie zu den Reaktions-Stellen im Körper transportiert werden. Diese Funktion wird vom Blut wahrgenommen, und hier wiederum von einem ganz bestimmten darin gelösten Bestandteil, dem *Hämoglobin*.

Hämoglobin stellt eine ausgesprochen große chemische Einheit dar. Im Prinzip aber handelt es sich bei ihm um nichts anderes als um einen Komplex mit dem Zentral-Ion  $\text{Fe}^{2+}$  und zwei riesigen Liganden. Der kleinere Ligand ist dabei vierzählig, während der größere einzählig ist. Beide sind ständig am Zentral-Ion koordiniert, da die entsprechende Komplex-Bildungskonstante enorm groß ist. Der für den Sauerstoff-Transport eigentlich verantwortliche Teil des Hämoglobins, das sogenannte *Häm*, sieht wie folgt aus:

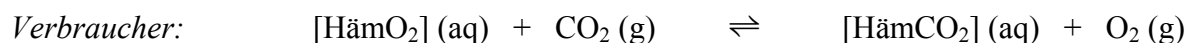
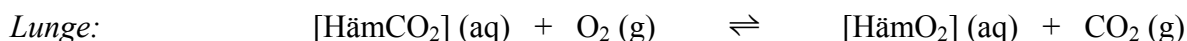


Die fünfte Koordinations-Stelle des oktaedrisch koordinierenden  $\text{Fe}^{2+}$  wird dann durch ein Stickstoff-Atom des zweiten Riesenliganden belegt, während sich an die sechste Koordinations-Stelle ein Sauerstoff-Molekül anlagern kann. Da Sauerstoff-Moleküle aber keinen Dipol-Charakter aufweisen, ist die koordinative Bindung zwischen ihm und dem Zentral-Ion  $\text{Fe}^{2+}$  vergleichsweise schwach. Das  $\text{O}_2$ -Molekül kann daher recht leicht wieder abgespalten und durch einen anderen einzähnigen Liganden ersetzt werden.

Je nach dem Partialdruck von Sauerstoff sind - gemäß dem Prinzip von Le Châtelier - mehr oder weniger Hämoglobin-Einheiten mit  $\text{O}_2$  belegt. In der Lunge, wo das Angebot an Sauerstoff vergleichsweise hoch ist, liegen mehr  $\text{O}_2$ -Moleküle enthaltende Komplex-Ionen vor als beispielsweise in einem Muskel. Dort ist durch die Wegreaktion des Sauerstoffs (z.B. beim Verrichten von Muskelarbeit) der Sauerstoff-Partialdruck eher gering. Daher wird das Hämoglobin beim Passieren der Lunge mit  $\text{O}_2$  beladen, während es dieses an den Reaktions-Stellen wieder abläßt.

Umgekehrtes gilt für Kohlendioxid, das bei den Reaktionen mit Sauerstoff als Reaktionsprodukt im Körper anfällt. Auch das  $\text{CO}_2$ -Molekül ist kein Dipol, kann sich also nur schwach an das Zentral-Ion des Hämoglobins binden. Da aber an den Reaktions-Stellen im Körper der Partialdruck von  $\text{CO}_2$  relativ hoch ist, kann es dort am  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion des Hämoglobins koordinieren. In der Lunge, wo der geringere Kohlendioxid-Partialdruck der Umgebungsluft herrscht, wird das  $\text{CO}_2$ -Molekül dann wieder abgegeben.

Vereinfacht übernimmt das Hämoglobin also sozusagen die Funktion eines Paternoster-Aufzugs, der unablässig Sauerstoff von der Lunge zum Reaktions-Ort, und Kohlendioxid vom Reaktions-Ort zur Lunge transportiert. Es laufen damit ständig die folgenden beiden Ligandenaustausch-Reaktionen ab:



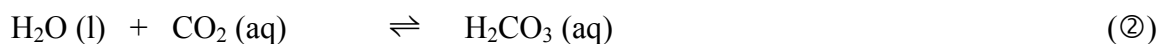
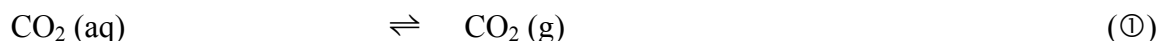
Die beiden Komplexe lassen sich auch an ihrer Farbe unterscheiden:  $[\text{HämO}_2]$  erscheint hellrot, während  $[\text{HämCO}_2]$  eine dunkelrote Färbung zeigt.

Auch die Giftigkeit des Gases Kohlenmonoxid beruht auf einer Komplex-Reaktion. Das Dipol-Molekül von Kohlenmonoxid ist ein sehr reaktionsfähiges Teilchen, das sich auch als Ligand an das Zentral-Ion des Hämoglobins anlagern kann. Der entstehende Komplex  $[\text{HämCO}]$  ist sehr stabil. Er wird daher bevorzugt gebildet, wenn  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}$  gleichzeitig als potentielle Liganden zur Verfügung stehen.

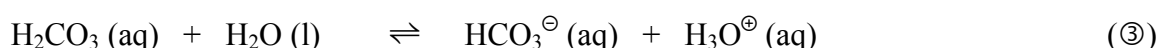
Die Stabilität von  $[\text{HämCO}]$  ist sogar dermaßen groß, daß die Koordination von  $\text{CO}$  praktisch nicht mehr rückgängig zu machen ist. Ein mit Kohlenmonoxid belegtes Hämoglobin kann daher seine Funktion als  $\text{O}_2$ -Transportmittel nicht mehr wahrnehmen. Deshalb kommt im Körper die Versorgung der Reaktions-Stellen mit Sauerstoff zum Erliegen, wenn Luft eingeatmet wird, die Kohlenmonoxid enthält. Dies führt nach wenigen Minuten zum Tod, da das Gehirn nur sehr kurze Zeit ohne Sauerstoff-Nachschub auskommen kann.

### b) Das Kalk-Problem

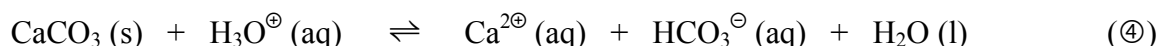
Leitungswasser enthält Kohlendioxid gelöst. Dieses gelöste Kohlendioxid steht einerseits mit dem gasförmigen Kohlendioxid der Luft im Gleichgewicht (Löslichkeits-Gleichgewicht), andererseits aber auch, zusammen mit Wasser, mit gelöster Kohlensäure:



Kohlensäure seinerseits reagiert mit Wasser zu Hydrogencarbonat-Ionen und Hydroxonium-Ionen:



Die Hydroxonium-Ionen dieser Reaktion wiederum können schwerlösliches Calciumcarbonat (= Kalk) auflösen:



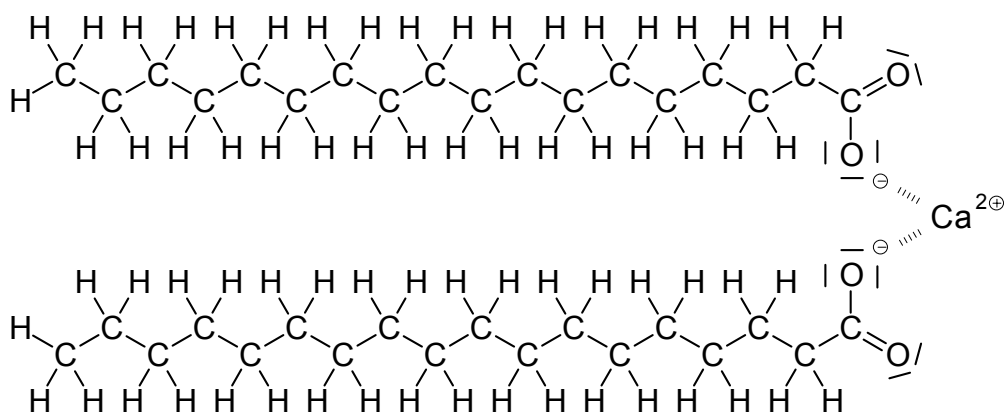
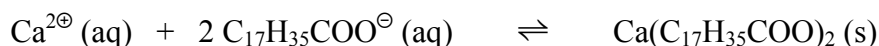
Wegen dieser Reaktions-Folge enthält Leitungswasser stets mehr oder weniger große Mengen an „Kalk“, eigentlich also Calciumhydrogencarbonat, gelöst. Erhitzt man solches „kalkhaltiges“ Leitungswasser, so treibt man gelöstes Kohlendioxid in die Gasphase aus, da Gase in heißen Flüssigkeiten schlechter löslich sind als in kalten.

Dies bedeutet, daß Gleichgewicht (①) nach rechts verschoben wird. Nach dem Prinzip von Le Châtelier verschiebt sich daher Gleichgewicht (②) nach links, weil  $[\text{CO}_2]$  abnimmt. Damit verschiebt sich auch Gleichgewicht (③) nach links, da  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  abnimmt. Dies wiederum hat zur Folge, daß letztlich auch Gleichgewicht (④) nach links verschoben wird, weil  $[\text{H}_3\text{O}^\oplus]$  kleiner wird.

Fazit: Es fällt schwerlösliches Calciumcarbonat aus. Dies ist der Grund für den gefürchteten „Kesselstein“, der sich am Boden von Heißwasser-Pfannen beobachten läßt. Das Phänomen der Kalk-Abscheidung tritt aber auch an allen anderen Orten auf, wo Leitungswasser erhitzt wird. Dies ist z.B. bei Boilern und Waschmaschinen der Fall, die nicht selten infolge solcher Kalk-Ausfällungen kaputt gehen. Calciumcarbonat besitzt nämlich ein hohes Wärmeisoliations-Vermögen und läßt damit die Wärme vom Heizgerät ins zu heizende Wasser kaum mehr durch. Damit kommt es zu einer übermäßigen Erhitzung dieser Heizgeräte, damit die Soll-Temperatur des Wassers doch noch erreicht werden kann. Die Folge ist ein deutlich erhöhter Materialverschleiß und nicht zuletzt auch eine massive Energie-Verschwendung.

Ein weiteres Problem „kalkhaltigen“ Wassers, das oft auch als *hartes Wasser* bezeichnet wird, tritt beim Waschen mit einer Seife auf. Seifen sind die Natrium- oder Kalium-Salze der konjugierten Basen von speziellen potentiellen Säuren. Sie weisen einen langen Molekül-Teil mit lauter völlig unpolaren oder beinahe unpolaren Bindungen auf, und einen kurzen Molekül-Teil, der ein relativ leicht als Proton abspaltbares Wasserstoff-Atom enthält.

Seifen lassen sich in Wasser gerade noch lösen, üblicherweise kommt es aber zu einer mehr oder weniger deutlichen Schaum-Bildung. Enthält das Wasser nun aber auch noch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, so kommt es zur Ausfällung des schwerlöslichen Calcium-Salzes der Seife-Anionen. Ein Beispiel für die Bildung einer solchen *Kalkseife* ist die folgende Reaktion:

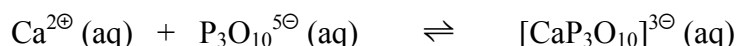


*Beispiel einer schwerlöslichen Kalkseife*

Die Gitter-Enthalpie des Salzes mit  $\text{Ca}^{2+}$  ist eben um einiges höher als diejenige der Salze mit  $\text{Na}^{+}$  oder  $\text{K}^{+}$ , da  $\text{Ca}^{2+}$  ja doppelt so stark geladen ist wie  $\text{Na}^{+}$  und  $\text{K}^{+}$ . Die Ausfällung von Kalkseife erniedrigt nicht nur die Konzentration an waschwirksamer Seife in der Waschlösung, sondern macht sich auch als unangenehmer, weißlicher und nicht selten hautreizender Niederschlag auf der Wäsche bemerkbar.

Im Prinzip kann man die Kalk-Ausfällungen durch Auflösen in einer verdünnten Säure zum Verschwinden bringen. Diese Möglichkeit ist beim unerwünschten Niederschlag der Seife mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aber nicht optimal, da die konjugierten Säuren der Seife-Anionen überhaupt nicht mehr wasserlöslich sind. Auch würde die Seife bei einer Säure-Zugabe unwirksam, und schließlich sind auch nicht alle Textilien säurebeständig.

Die Lösung des Problems besteht nun darin, im Waschwasser vor der Seife-Zugabe einen mehrzähligen Komplex-Bildner aufzulösen, der an den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen koordiniert und diese damit sozusagen „maskiert“, d.h. der Ausfällung eines schwerlöslichen Salzes unzugänglich macht. Diese Aufgabe wurde lange Zeit von *Polyphosphaten* übernommen, von denen wir im Triphosphat-Ion ( $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ) bereits einen Vertreter kennengelernt haben. Dank der Ligandenaustausch-Reaktion



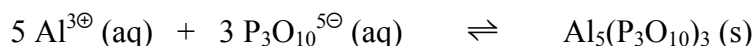
unterbleiben die Ausfällungen der schwerlöslichen Salze, da infolge des stark rechts liegenden Ligandenaustausch-Gleichgewichts praktisch keine hydratisierten  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mehr zur Verfügung stehen.

Im Komplex-Ion zwischen  $\text{Ca}^{2\oplus}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sind die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle nicht allzu stark gebunden, weshalb für  $\text{Ca}^{2\oplus}(\text{aq})$  keine exakte Anzahl an Wasser-Molekülen im Komplex-Ion angegeben werden kann. Dieser Umstand trifft übrigens für viele Kationen aus einer Hauptgruppe des PSE zu.

Die Polyphosphate sind heute weitgehend durch andere mehrzählige Liganden abgelöst worden, da sie zu einer Überdüngung von Gewässern führen können. Im Einsatz steht z.B. das uns bereits bekannte Nitrilotriacetat-Ion ( $\text{NTA}^{3\ominus}$ ). Komplex-Bildner für die Wasser-Enthärtung sollten allerdings auch nicht allzu stark koordinierende Liganden sein, da die  $\text{Ca}^{2\oplus}$ -Ionen ihre Liganden-Hülle sonst kaum mehr loswerden können und damit „biologisch verloren“ sind. Auch können mehrzählige Liganden meist nicht nur an eine einzige Sorte von Metall-Ionen koordinieren, so daß unerwünschterweise auch schwerlösliche Salze giftiger Schwermetall-Kationen wie  $\text{Pb}^{2\oplus}$ ,  $\text{Cd}^{2\oplus}$  usw. in Lösung gehen könnten.

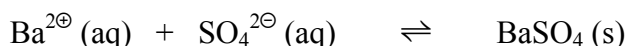
### c) Ausfällung von Ionen in Kläranlagen

Abwässer sind mit den verschiedensten Teilchen belastet. Einige davon können als schwerlösliche Salze ausgefällt werden. Dazu dient die chemische Reinigungs-Stufe in Kläranlagen. So lassen sich beispielsweise die Polyphosphat-Ionen als Aluminium-Salze ausflocken. Am Beispiel der Triphosphate erhält man die folgende Reaktion:



Auch  $\text{SO}_4^{2\ominus}$ -Ionen lassen sich analog ausfällen.

Von besonderer Bedeutung ist die Entfernung von Schwermetall-Ionen aus Abwässern. Bereits vor dem Einleiten in die kommunalen Abwasser-Kanäle werden in chemischen Betrieben, bei denen schwermetallionenhaltige Abwässer anfallen, die Schwermetall-Kationen ausgefällt. Für  $\text{Ba}^{2\oplus}$ -Ionen beispielsweise läßt sich dies mit Hilfe von Sulfat-Ionen bewerkstelligen:



Die Ausfällung schwerlöslicher Salze wird aber durch die Anwesenheit mehrzähliger Liganden, welche mit den Metall-Kationen gut wasserlösliche Komplex-Ionen ausbilden können, stark behindert. Dies ist ein weiterer Grund dafür, warum die Konzentration solcher Liganden in Abwässern ein bestimmtes Maß nicht überschreiten sollte.

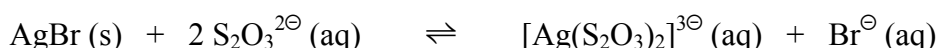
Viele Metall-Kationen lassen sich auch über eine pH-Erhöhung ausfällen, d.h. also über eine Erhöhung der Konzentration an  $\text{OH}^\ominus$ -Ionen. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß sie schwerlösliche Hydroxide bilden. Die Konzentration an  $\text{OH}^\ominus$ -Ionen darf aber nicht allzu groß werden, weil die Metall-Kationen sonst in Form des gut wasserlöslichen Hydroxo-Komplexes wieder in Lösung gehen können. Das Beispiel  $\text{Zn}^{2\oplus}$  zeigt diesen Sachverhalt:



#### d) Fixierung fotografischer Bilder

Die belichtbare Schicht fotografischer Filme enthält unter anderem das lichtempfindliche, schwerlösliche Salz Silber(I)-bromid. Nach der Belichtung und Entwicklung des Filmes muß dafür gesorgt werden, daß unbelichtetes Silber(I)-bromid aus der Schicht entfernt wird, da das Bild sonst bei Tageslicht erneut belichtet und damit völlig schwarz würde.

Zu diesem Zweck taucht man den entwickelten Film - immer noch in der Dunkelkammer - in eine Lösung von Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) ein, da die Thiosulfat-Ionen mit Silber(I)-Ionen ein sehr stabiles Komplex-Ion ausbilden können:



Das in Wasser praktisch unlösliche Silber(I)-bromid ist also in einer Natriumthiosulfat-Lösung ausgezeichnet löslich. Da dank dieser Behandlung des Films kein lichtempfindliches Silber(I)-bromid mehr im Film zurückbleibt, dieser also lichtunempfindlich wird, nennt man diesen Vorgang *Fixierung* des Bildes. Diese Verwendung hat dem Salz  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  deshalb den Trivialnamen *Fixiersalz* eingetragen.

#### e) Nachweis-Reaktionen für Ionen

Oft ist es für die Beurteilung einer wäßrigen Probe notwendig zu wissen, ob sie eine bestimmte Ionen-Sorte enthält oder nicht. Für solche Fragestellungen gibt es eine ganze Reihe von chemischen Nachweis-Methoden, die zu den Komplex-Reaktionen gehören.

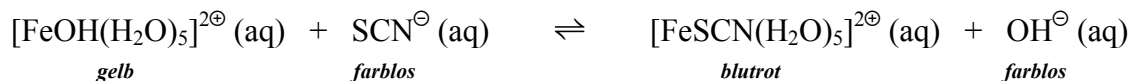
So kann zum Beispiel die Güte von *deionisiertem Wasser* durch eine Nachweis-Reaktion auf Chlorid-Ionen überprüft werden. Deionisiertes Wasser ist Wasser, das durch ein spezielles Verfahren fast vollständig ionenfrei gemacht wurde, so daß es destilliertem Wasser entspricht. Leitungswasser enthält nun aber stets Chlorid-Ionen. Fügt man einer Probe des zu untersuchenden Wassers einige Tropfen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Silber(I)-nitrat zu, so fällt bei Vorhandensein von Chlorid-Ionen in der Probe schwerlösliches Silber(I)-chlorid aus:



Die  $\text{Ag}^{\oplus}$ -Ionen dienen also als *Nachweis-Reagens* auf die  $\text{Cl}^{\ominus}$ -Ionen. Der Test fällt natürlich auch dann positiv aus, wenn andere Ionen in der Lösung vorhanden sind, die mit  $\text{Ag}^{\oplus}$ -Ionen ein schwerlösliches Salz ausbilden können. Ein Fällungs-Test ist also nicht immer *spezifisch* auf eine einzige Ionen-Sorte. In diesem speziellen Fall ist dies aber belanglos, da deionisiertes Wasser natürlich überhaupt keine nachweisbaren Ionen enthalten sollte. Außerdem unterscheiden sich die schwerlöslichen Silber(I)-Salze in ihrer Farbe voneinander. So ist z.B. Silber(I)-chlorid weiß, während Silber(I)-bromid eine schwach grünlichgelbe Farbe zeigt.



Ein anderer Typ von Nachweis-Reaktionen macht sich die Tatsache zunutze, daß es viele Komplex-Ionen mit einer ganz charakteristischen Farbe gibt. So kann beispielsweise durch Zugabe einer Kaliumrhodanid-Lösung das Vorhandensein von  $\text{Fe}^{3\oplus}$ -Ionen in einer wäßrigen Lösung nachgewiesen werden. Dabei tritt das  $\text{Fe}^{3\oplus}$ -Ion in wäßrigen Lösungen fast immer in Form des Komplex-Ions  $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2\oplus}$  auf.

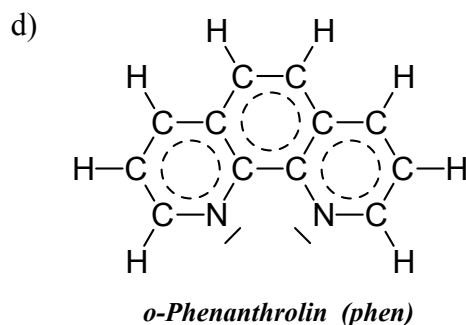
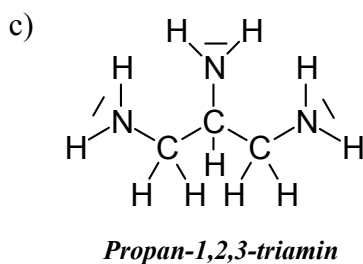
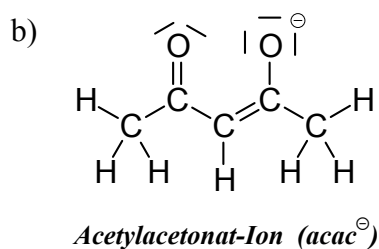
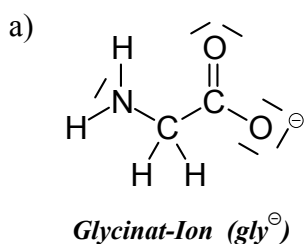


Das blutrote Komplex-Ion mit dem Rhodanid-Ion als Ligand tritt nur beim Zentral-Ion  $\text{Fe}^{3\oplus}$  auf. Dank dieser Nachweis-Reaktion ist es sogar möglich,  $\text{Fe}^{2\oplus}$ -Ionen von  $\text{Fe}^{3\oplus}$ -Ionen zu unterscheiden. Obwohl es sich um dasselbe Metall handelt, das den beiden Ionen zugrunde liegt, bildet nur  $\text{Fe}^{3\oplus}$ , nicht aber  $\text{Fe}^{2\oplus}$  einen blutroten Rhodano-Komplex aus.

## 17.6: Aufgaben

- 1) Kommen die folgenden Teilchen als potentielle Liganden in Frage?
  - a) CO
  - b) H<sub>2</sub>S
  - c) NH<sub>4</sub><sup>⊕</sup>
  
- 2) Welche Koordinationszahl weisen die folgenden Zentral-Ionen im Normalfall auf?
  - a) Fe<sup>3⊕</sup>
  - b) Cu<sup>2⊕</sup>
  - c) Ag<sup>⊕</sup>
  
- 3) Quecksilber(II)-chlorid wird in Wasser gelöst.
  - a) In welcher Form liegt das Quecksilber(II)-Ion in dieser Lösung vor?
  - b) Notieren Sie die Gleichung der Ligandenaustausch-Reaktion, die abläuft, wenn man der Lösung konzentrierte Ammoniak-Lösung zusetzt.
  
- 4) Löst man in einer wäßrigen Ammoniak-Lösung etwas festes Zink(II)-chlorid auf, so sinkt der pH-Wert der Lösung deutlich ab. Erklären Sie diesen Sachverhalt.  
*Hinweis:* Es handelt sich um die Kopplung eines Komplex-Gleichgewichts mit einem Säure/Base-Gleichgewicht.

- 5) Welche Zähnnigkeit weisen die folgenden Liganden auf?



- 6) Benennen Sie die folgenden Komplex-Ionen:
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{\oplus}$
  - $[\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2\ominus}$
- 7) Notieren Sie die Formeln der folgenden Komplex-Ionen:
- Tetraiodo-mercurat(II)-Ion. (Mercurium ~ Quecksilber)
  - Nitrilotriacetato-cuprat(II)-Ion. (Cuprum ~ Kupfer)
- 8) Welches Koordinations-Polyeder bilden die Liganden im Hexaammin-chrom(III)-Ion? Zeichnen Sie eine Formel dieses Komplex-Ions, welche die Komplex-Geometrie veranschaulichen kann.
- 9) 50 ml einer wäßrigen Lösung von Eisen(III)-nitrat der Konzentration 0.2 mol/l werden mit 25 ml einer wäßrigen Lösung von Kaliumrhodanid der Konzentration 0.4 mol/l und mit 25 ml einer wäßrigen Lösung von Kaliumchlorid der Konzentration 0.4 mol/l versetzt.
- Welche Komplex-Ionen werden im Lösungs-Gemisch vorliegen?
  - Notieren Sie die Reaktionsgleichungen der beim Zusammengießen der drei Lösungen ablaufenden Ligandenaustausch-Reaktionen.
  - Welches der unter a) genannten Komplex-Ionen wird in der höchsten Konzentration im Lösungs-Gemisch vorliegen?
- 10) Für die folgende Ligandenaustausch-Reaktion läßt sich der negative Zehnerlogarithmus  $\text{pK}$  der Gleichgewichtskonstanten  $K$  recht einfach aus den negativen Zehnerlogarithmen  $\text{pK}_B$  der Komplex-Bildungskonstanten  $K_B$  der beteiligten Komplex-Ionen berechnen:
- $$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}(\text{aq}) + 4 \text{CN}^{\ominus}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2\ominus}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq})$$
- Leiten Sie eine Formel her, mit deren Hilfe man den  $\text{pK}$ -Wert dieser Ligandenaustausch-Reaktion aus  $\text{pK}_B(1)$  von  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}$  und  $\text{pK}_B(2)$  von  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2\ominus}$  berechnen kann.
  - Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante  $K$  für den vorliegenden konkreten Fall?
  - Liegt das generelle Ligandenaustausch-Gleichgewicht links oder rechts?
  - Welcher Voraussetzung muß erfüllt sein, damit auch bei anderen Ligandenaustausch-Gleichgewichten für  $\text{pK}$  eine analoge Formel gilt wie die unter a) hergeleitete Beziehung?
- 11) Berechnen Sie die maximale Löslichkeit des Salzes Magnesiumfluorid in destilliertem Wasser in der Einheit mg/l.

- 12) 500 ml einer wässrigen Lösung sind auf  $\text{pH} = 8$  gepuffert. Wieviele g Aluminiumchlorid lassen sich darin auflösen?

*Hinweis:* Die maximale Löslichkeit von Aluminiumchlorid (bzw. des Ions  $\text{Al}^{3+}$ ) in einer basischen Lösung wird durch die maximale Löslichkeit des schwerlöslichen Salzes Aluminiumhydroxid diktiert. Aluminiumchlorid selbst wäre ein gut wasserlösliches Salz.