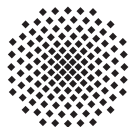


# Praktische Einführung in die Chemie

## Integriertes Praktikum:

---

### Versuch 1-7 (KOG) Komplexgleichgewicht



**Universität Stuttgart**

Versuchs-Datum:	16. Mai 2012
Gruppennummer:	8
Gruppenmitglieder:	Domenico Paone Patrick Küssner Michael Schmid
Assistent/-in:	Herr Lotter

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
1.1	Komplexreaktionen und Komplexstabilität . . . . .	3
1.2	Der räumliche Aufbau der Komplexe . . . . .	3
1.3	Die Ligandenfeldtheorie (Kristallfeldtheorie) . . . . .	3
1.4	Die Valenzbindungstheorie . . . . .	4
1.5	Eigenschaften von Komplexen . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Beobachtung der Farben von Komplexen</b>	<b>5</b>
2.1	Aufgabenstellung . . . . .	5
2.2	Versuchsdurchführung . . . . .	5
2.3	Beobachtungen . . . . .	5
2.4	Deutung und Auswertung . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Untersuchung der Stabilität von Komplexen</b>	<b>7</b>
3.1	Aufgabenstellung . . . . .	7
3.2	Versuchsdurchführung . . . . .	7
3.3	Beobachtungen . . . . .	7
3.4	Deutung und Auswertung . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Beobachtungen der Hydratisomerie</b>	<b>9</b>
4.1	Aufgabenstellung . . . . .	9
4.2	Versuchsdurchführung . . . . .	9
4.3	Beobachtungen . . . . .	9
4.4	Deutung und Auswertung . . . . .	9
<b>5</b>	<b>Stabilität von Chelatkomplexen</b>	<b>11</b>
5.1	Aufgabenstellung . . . . .	11
5.2	Versuchsaufbau . . . . .	11
5.3	Versuchsdurchführung . . . . .	11
5.4	Beobachtungen . . . . .	11
5.5	Auswertung . . . . .	11
5.6	Zusatzaufgabe . . . . .	12

# 1 Theorie

Eine Komplexverbindung ist eine Koordinationsverbindung, bei der mehrere Liganden an ein (im Normalfall) kationisches Metallzentrum koordinieren. Der gesamte Komplex kann sowohl positiv als auch negativ geladen sein. Ungeladene Komplexe sind genauso möglich.

## 1.1 Komplexreaktionen und Komplexstabilität

Die Reaktion zur Bildung eines Komplexes stellt eine Säure-Base Reaktion nach der *Lewis*-Theorie dar. Das Zentralkation übernimmt dabei die Rolle der *Lewis*-Säure (d.h es besitzt freie Orbitale), während die Liganden die *Lewis*-Base darstellen (d.h sie stellen Elektronenpaare zur Verfügung). Komplexreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Sie müssen dennoch in einzelnen Reaktionsschritten unterteilt werden. Das Produkt der Gleichgewichtskonstanten aus den Einzelreaktionen ergibt die Gleichgewichtskonstante für die Gesamtreaktion. Diese nennt man Komplexbildungskonstante. Sie wird aber auch Komplexstabilitätskonstante genannt, da sie angibt, wie stabil ein Komplex ist.

## 1.2 Der räumliche Aufbau der Komplexe

Das Zentralatom besitzt eine verhältnismäßig hohe Punktladung. Diese versucht er durch seine Liganden nach außen abzuschirmen, was besonders gut möglich ist, wenn sich die Liganden auf einer Kugeloberfläche gleichmäßig um das Zentralatom anordnen. Beliebte Geometrien sind das Oktaeder, das Tetraeder und die trigonale Bipyramide. Es existieren verschiedene Theorien die erklären, warum sich Liganden in einem konkreten Fall um ein Zentralatom anordnen.

## 1.3 Die Ligandenfeldtheorie (Kristallfeldtheorie)

Die Ligandenfeldtheorie kommt erst dann zum tragen, wenn das Zentralatom eine d Elektronenkonfiguration von minimal  $d^1$  und maximal  $d^9$  besitzt. Die Hauptaussage dieser Theorie ist, dass die Entartung der fünf d-Orbitale durch die Annäherung von Liganden aufgehoben wird.

### Oktaedrische Komplexe

Oktaedrische Komplexe entstehen, wenn sich sechs Liganden dem Zentralatom nähern. Die Entartung wird aufgehoben, indem die drei Orbitale, die nicht im Weg sind ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), energetisch abgesenkt werden. Die anderen beiden d-Orbitale werden energetisch angehoben, sodass sie gut für die Bindung zum Liganden verwendet werden können. Die Aufspaltung der Orbitalenergie wird Ligandenfeldaufspaltungsenergie genannt.

### Tetraedrische Komplexe

Tetraedrische Komplexe entstehen, wenn sich vier Liganden dem Zentralatom nähern. Dabei werden die  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  Orbitale energetisch abgesenkt und bevorzugt für die Restelektronen des Zentralatoms verwendet. Die anderen drei Orbitale werden energetisch angehoben. Dies führt dazu, dass das Aufspaltungsverhältnis genau umgedreht zur Oktaederaufspaltung ist. Die Ligandenfeldaufspaltungsenergie ist im Vergleich mit einem oktaedrischen Ligandenfeld nur  $4/9$  so groß wie diejenige des Oktaederfelds.

### Die spektrochemische Reihe

Die Größe der Ligandenfeldaufspaltungsenergie ist von einige Dingen abhängig. Zum einen ist die Geometrie des Komplexes wichtig. Zum anderen hat die Elektronenkonfiguration des Zentralatoms eine wichtige Bedeutung. Der größte Einfluss der Aufspaltungsenergie kommt jedoch

von den Liganden. Daher werden Liganden ihrer Stärke nach in der spektrochemischen Reihe aufgelistet. Die Ligandenfeldaufspaltungsenergie tritt mit der Spinpaarungsenergie in Konkurrenz. Dies hat einen großen Einfluss auf die Besetzung der d-Orbitale. Ist die Spinpaarungsenergie kleiner als die Aufspaltungsenergie, so werden zuerst die energetisch tiefer liegenden Orbitale einfach, dann doppelt besetzt und dann die energetisch höher liegenden Orbitale einfach dann doppelt besetzt. Somit entstehen sogenannte low-spin Komplexe. Ist die Spinpaarungsenergie größer als die Aufspaltungsenergie, so werden zuerst die energetisch tiefer liegenden Orbitale einfach besetzt, dann die energetisch höher liegenden Orbitale einfach besetzt. Schließlich werden die energetisch tiefer liegenden Orbitale doppelt besetzt und zum Schluss die energetisch höher liegenden Orbitale doppelt besetzt. Es entstehen high-spin Komplexe. Allgemein kann man sich merken, dass tetraedische low-spin Komplexe nie zu beobachten sind, da die Aufspaltungsenergie von tetraedischen Komplexen viel zu klein ist. Bei oktaedrischen Komplexen genügt es die Konfigurationen von  $d^4$  bis  $d^7$  zu untersuchen, da nur hier eine Entscheidungsmöglichkeit zwischen low-spin und high-spin existiert.

### **Das quadratisch-planare Ligandenfeld**

Bei Komplexverbindungen existieren ebenfalls Geometrien, die keine ideale kugelförmige Abschirmung um das Zentralkation gewährleisten. Ein Beispiel hierfür ist die quadratisch-planare Geometrie, die entsteht, wenn ein Zentralkation der Elektronenkonfiguration  $d^8$  mit einem starken Liganden gepaart wird. Das oktaedrische Feld bietet dafür keinen ausreichenden Energiegewinn, wodurch es zu einer energetischen Trennung der beiden höherliegenden Orbitale kommt.

### **Der Jahn-Teller Effekt**

Sind die energetisch höchstliegenden Orbitale aufgrund der Elektronenkonfiguration des Zentralkations unterschiedlich besetzt, so ist ein Energiegewinn durch die Aufhebung der Entartung dieser Orbitale möglich. Dies hat Auswirkungen auf die Komplexgeometrie, da man sowohl gestreckte, als auch gestauchte Oktaeder erhalten kann.

## **1.4 Die Valenzbindungstheorie**

Bei der Valenzbindungstheorie wird die Entartung der Orbitale beibehalten. Trotzdem wird entsprechend der Ligandenstärke zwischen low-spin und high spin unterschieden.

## **1.5 Eigenschaften von Komplexen**

### **Magnetismus in Komplexen**

Ein Komplex besitzt kein magnetisches Moment, wenn er keine ungepaarte Elektronen besitzt. In diesem Fall ist er diamagnetisch. Besitzt ein Komplex ungepaarte Elektronen ist er paramagnetisch, das heißt sie können sich in einem Magnetfeld ausrichten.

### **Farben von Komplexen**

Bei der Farberscheinung in Komplexen handelt es sich um das Absorptionsspektrum. Dabei werden Elektronen durch eine bestimmte Wellenlänge des sichtbaren Lichts auf ein höheres Niveau angeregt.

### **Chelatkomplexe**

Besitzt ein Ligand mehrere Koordinationsstellen spricht man von einem Chelatliganden. Chelatkomplexe besitzen sowohl thermodynamisch als auch kinetisch eine höhere Stabilität.

## 2 Beobachtung der Farben von Komplexen

### 2.1 Aufgabenstellung

Die Farbigkeit von Komplexen ist in Abhängigkeit derer Liganden zu untersuchen.

### 2.2 Versuchsdurchführung

Beide Versuchsteile finden unter dem Abzug statt.

- a) Es werden zwei Reagenzgläser mit je einer Spatelspitze  $\text{CuSO}_4$  befüllt und in wenig demineralisiertem Wasser gelöst. Danach wird die Lösung mit Natronlauge bzw. Ammoniaklösung (ca. 2 cm hoch) versetzt.
- b) Es wird eine Spatelspitze  $\text{CoCl}_2$  in einem Reagenzglas mit wenig konzentrierter Salzsäure gelöst. Die entstehende blaue Lösung wird mit Wasser bis zum Farbwechsel nach rosa verdünnt.

### 2.3 Beobachtungen

	Ammoniaklösung	Natronlauge
Farbe	Blau (Königsblau)	Hellblau

1 A)  $\text{CuSO}_4$

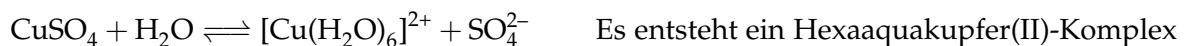
	ohne $\text{H}_2\text{O}$	mit ca. 1 cm hoch $\text{H}_2\text{O}$
Farbe	tiefblau	rosa

2 B)  $\text{CoCl}_2$

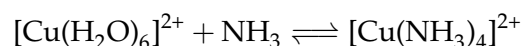
### 2.4 Deutung und Auswertung

#### Versuch a

Wird Kupfer-Sulfat in Wasser gelöst, so findet folgende Reaktion statt:



Durch Zugabe von Ammoniaklösung, ersetzen die Ammoniak-Moleküle die schwächeren Wasserliganden und es entsteht ein Tetraaminkupfer(II)-Komplex.

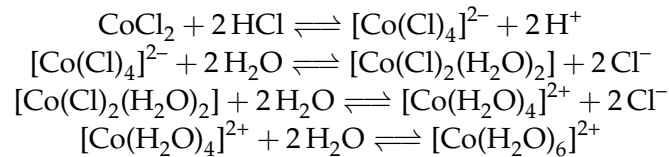


Wird statt Ammoniaklösung konzentrierte Natronlauge hinzugegeben, so entsteht ein Dihydroxocuprat(II)-Komplex.

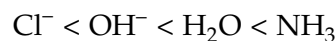


### Versuch b

Durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure bilden die Chloridionen mit den Cobalationen einen Tetrachlorocobaltat(II)-Komplex. Wird Wasser hinzugegeben, so werden die Chloridliganden durch Wasserliganden ersetzt. Es entsteht ein Hexaaquacobaltat(II)-Komplex.



Einordnung der Liganden in die spektrochemische Reihe: Von links nach rechts nimmt die Aufspaltungsenergie zu.



### Wie sind die beobachteten Farben zu erklären?

Indem ein Ligandenaustausch am Zentralatom stattfindet, wird die Ligandenfeldaufspaltungsenergie verändert, wobei stärkere Liganden eine höhere Ligandenaufspaltung bewirken. Dadurch wird Licht zur Anregung der Elektronenübergänge absorbiert, wodurch die entsprechenden Komplementärfarben als Farbigkeit des Komplexes wahrgenommen werden.

### 3 Untersuchung der Stabilität von Komplexen

#### 3.1 Aufgabenstellung

Es soll mit Hilfe unterschiedlicher Komplexstabilitäten zwei verschiedene Ionen in wässriger Lösung voneinander getrennt werden.

#### 3.2 Versuchsdurchführung

Der Versuch findet unter dem Abzug statt. Es wird jeweils eine Spatelspitze  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{CdSO}_4$  in ein Reagenzglas gegeben. In ein drittes Reagenzglas werden beide Chemikalien gegeben. In alle drei Reagenzgläser wird 1 – 2 cm hoch demineralisiertes Wasser hinzugegeben und geschwenkt, um die Reagenzien zu lösen. Anschließend sind alle drei Lösungen mittels Ammoniaklösung auf einen pH-Wert über 10 zu bringen. Nun wird in die Lösung mit der Mischung aus  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{CdSO}_4$  (möglichst wenig) festes KCN gegeben, bis sich der gebildete Niederschlag wieder auflöst. Zu allen drei Lösungen wird nun (ca. 1 cm hoch)  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser gegeben.

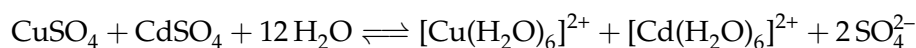
#### 3.3 Beobachtungen

	$\text{CuSO}_4$ und $\text{CdSO}_4$	$\text{CuSO}_4$	$\text{CdSO}_4$
Farbe mit $\text{H}_2\text{O}$	blau	blau	Farblos
Farbe mit $\text{NH}_4\text{OH}$	dunkelblau	dunkelblau	Farblos
Farbe mit KCN	Farblos	—	—
Farbe mit $\text{H}_2\text{S}$	gelb	dunkelbraun bis schwarz	gelb

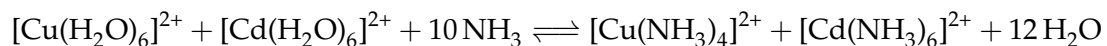
### 3 BEOBACHTUNGEN VERSUCH 2

#### 3.4 Deutung und Auswertung

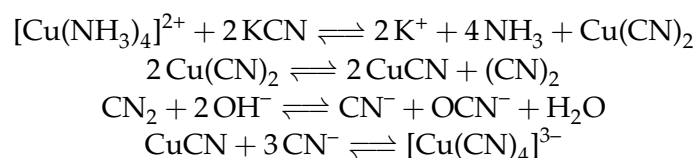
In der wässrigen Lösung liegen sowohl Hexaaquakupfer(II)-Komplexe als auch Hexaaquacadmium(II)-Komplexe vor.



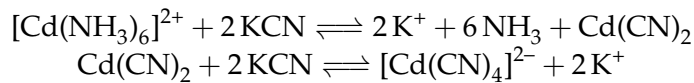
Durch Zugabe von Ammoniak entsteht ein Tetraaminkupfer(II)-Komplex und ein Hexamincadmium(II)-Komplex



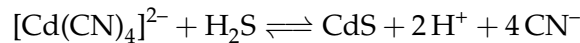
Durch Zugabe von Kaliumcyanid reagieren dies zu Kupfer(II)- bzw. Cadmium(II)-Cyanid, die als Feststoffe ausfallen. Wird noch mehr Kaliumcyanid hinzugegeben entsteht ein Tetracyanocuprat(I)- und ein Tetracyanocadmat(II)- Komplex.



Dabei wird  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^+$  reduziert. Für die Komplexierung von Cadmium durch Kaliumcyanid gilt:



Durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser entsteht Cadmium(II)-Sulfid.

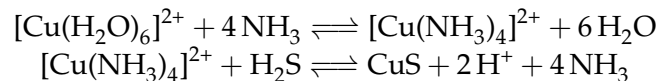


### Gefahren

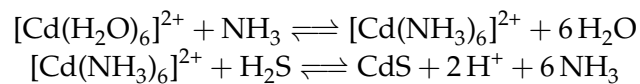
Von Kaliumcyanid gehen mehrere Gefahren aus. Cyanid-Ionen sind in der Lage in saurer Lösung zur leicht flüchtigen Blausäure ( $\text{HCN}$ ) zu protolysieren, die eine stark toxische Wirkung auf lebende Organismen hat, da das Cyanid Sauerstoffbindungsstellen blockieren kann, was zur inneren Erstickung führt. Zudem ist Cyanid Hautresorptiv. Aus diesem Grund sollte der Versuch im alkalischen durchgeführt werden, damit keine  $\text{HCN}$  entstehen kann.

### Versuch in getrennten Reagenzgläsern:

Kupfer(II)-Sulfat-Lösung:



Cadmium(II)-Sulfat-Lösung:



### Unterschiede der Fällungen durch Zugabe von $\text{H}_2\text{S}$

Im ersten Teilversuch wird Kupfer durch das Cyanid-Ion zu  $\text{Cu}^+$  reduziert. Die Kupfer(I)-Ionen im Tetracyanocuprat(I)-Komplex gehen mit den Sulfid-Ionen keine Verbindung ein. Es fällt also nur Cadmiumsulfid aus, da dieses nach Zugabe von Kaliumcyanid in Oxidationsstufe 2 als Tetracyanocadmat(II)-Komplex vorliegt.

Im zweiten Teilversuch liegen beide Metall-Ionen (2 fach positiv geladen) mit der Oxidationsstufe 2 im obigen Komplex vor. Durch Zugabe von Sulfid-Ionen bilden sich die charakteristischen Niederschläge.



## 4 Beobachtungen der Hydratisomerie

### 4.1 Aufgabenstellung

Es soll ermittelt werden, dass auch ein teilweiser Ligandenaustausch die Farbe von Komplexen ändern kann.

### 4.2 Versuchsdurchführung

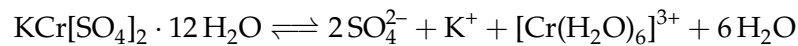
Dieser Versuch findet unter dem Abzug statt. Eine Spatelspitze von feingepulvertem Chromalauns ( $\text{KCr}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ) wird in einem Reagenzglas in einigen ml demineralisiertem Wasser gelöst. Die nun blau-violett gefärbte Lösung wird mit dem Bunsenbrenner erhitzt bis eine Farbänderung nach grün stattfindet.

### 4.3 Beobachtungen

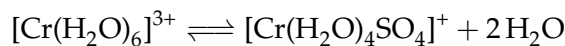
Die Lösung hat bei Raumtemperatur eine leichte dunkle blau-violette Färbung. Nach kurzem Erhitzen (ca. 20 Sekunden) ist die Lösung tiefgrün.

### 4.4 Deutung und Auswertung

Lösen des Chromalaun in Wasser führt zur Entstehung eines Hexaqua-Chromat(III)-Komplexes:



Erhitzen der Lösung:



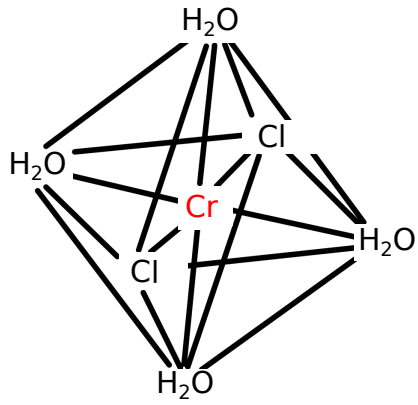
Es entsteht ein Tetraquasulfatochrom(III)-Komplex

#### Hydratisomerie

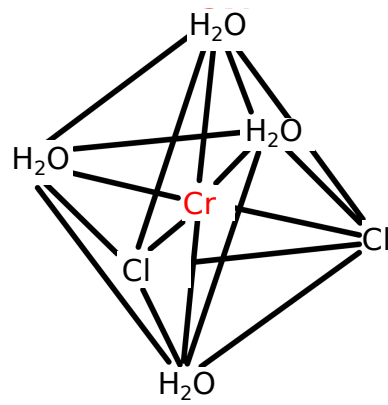
Grenzfall der Ionisationsisomerie, bei der nur Wasser Moleküle als Solvat-Moleküle angesehen werden. Diese können entweder in einem Kristallgitter als Solvat-Moleküle oder als Ligand des Metallkations vorliegen.

#### Welche zwei verschiedenen Isomere sind denkbar für die oktaedrischen Komplexe?

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ : Es können zwei verschiedene Isomere gebildet werden, ein cis-Tetraquadiochloro-Chrom(III)- und trans-Tetraquadiochloro-Chrom(III)-Komplex.



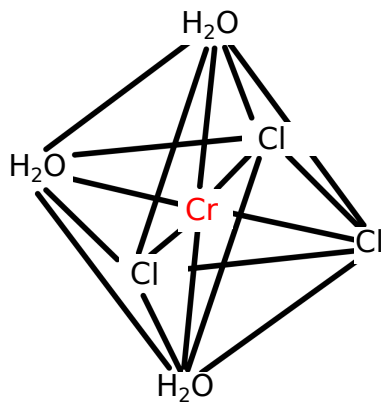
trans-Form



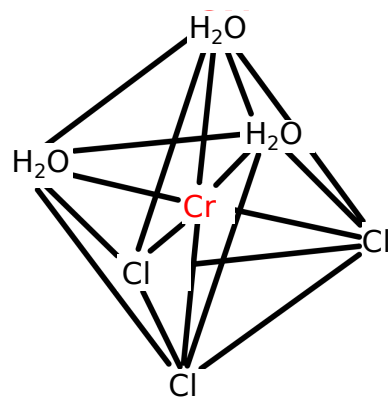
cis-Form

## 1 ISO- UND TRANS-FORM<sup>1</sup>

[CrCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]: Kann als mer-Triaquatrichloro-Chrom(III)- oder fac-Triaquatrichloro-Chrom(III)-Komplex dargestellt werden.



mer-Form



fac-Form

## 2 MER- UND FAC-FORM<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>selbsterstellt

<sup>2</sup>selbsterstellt

## 5 Stabilität von Chelatkomplexen

### 5.1 Aufgabenstellung

Es soll die Anwendung von Chelatkomplexen in der qualitativen (Versuchsteil a) und der quantitativen Analytik (Versuchsteil b) ermittelt werden.

### 5.2 Versuchsaufbau

- Eine Tüpfelplatte wird gereinigt und unter dem Abzug bereit gestellt.
- Eine Bürette wird in einen Bürettenhalter eingespannt. Unter der Bürette steht der Erlenmeyerkolben mit der zu Analysierenden Lösung.

### 5.3 Versuchsdurchführung

- Eine sehr kleine Spatelspitze  $\text{NiCl}_2$  wird auf die Tüpfelplatte gegeben und mit Ammoniaklösung (2 – 4 Tropfen) gelöst. Die so entstandene Lösung wird mit Dimethylglyoximlösung (Diacetyldioximlösung) versetzt (1 – 2 Tropfen).
- Der Kolben mit der Analyselösung wird auf 100 ml aufgefüllt und durchmischt. Es werden von der Lösung 25 ml abpipettiert und in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Dieser wird auf ungefähr 100 ml aufgefüllt und die Lösung mit einer Indikatorpuffertablette versetzt. Nach Auflösung der Indikatorpuffertablette wird ca 1 ml Ammoniaklösung hinzugegeben. Nun wird mit 0.1 Molarer EDTA-Maßlösung bis zum Umschlagpunkt von braun-orange nach grün titriert.

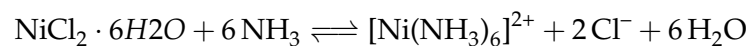
### 5.4 Beobachtungen

- Das  $\text{NiCl}_2$  färbt sich blau, wenn es in Ammoniaklösung gelöst wird. Bei Zugabe der Dimethylglyoximlösung färbt sich die Mischung rosa-rot.
- Der Titrationsstart ist bei 1.4 ml und das Titrationsende ist bei 12.7 ml.

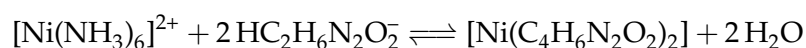
### 5.5 Auswertung

#### Versuch a

Durch Zugabe von Ammoniaklösung entsteht ein Hexaminnickel(II)-Komplex:



Entstehung des Dimethylglyoximnickel(II)-Komplexes:



### Versuch b

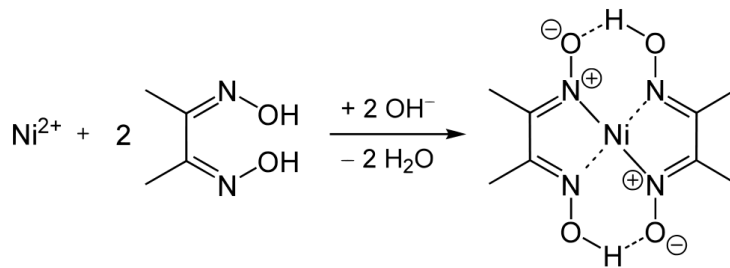
$n$  sei die Stoffmenge an  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $c$  die Konzentration,  $V$  das titrierte Volumen und  $F_A$  der aliquote Faktor ist.

$$\begin{aligned}n &= c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot F_A \\&= 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot (12.7 - 1.4) \text{ ml} \cdot \frac{100 \text{ ml}}{25 \text{ ml}} \\&= 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot (11.3) \text{ ml} \cdot 4 \\&= 4.52 \text{ mmol}\end{aligned}$$

Die bestimmte Stoffmenge an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Lösung beträgt 4.52 mmol, der Sollwert ist 4.46 mmol. Die Prozentuale Abweichung beträgt 1.3%.

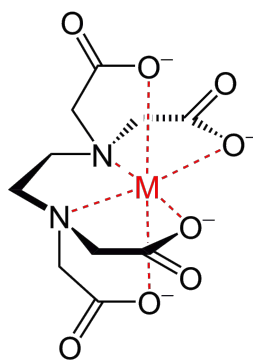
### 5.6 Zusatzaufgabe

#### Struktur des roten $\text{Ni}^{2+}$ Komplex



3  $\text{Ni}^{2+}$  KOMPLEX<sup>3</sup>

#### Struktur des EDTA-Calcium(II) Komplex (EDTA = Ethylendiamintetraacetat, $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ )



4 EDTA<sup>4</sup>

<sup>3</sup><http://de.wikipedia.org/wiki/Diacetyldioxim>(22.05.2012)

<sup>4</sup><http://de.wikipedia.org/wiki/EDTA>(22.05.2012)