

Komplexverbindungen

Einführung

Erwartung lösen von CuSO_4 in Wasser nach Video...

Einführungsversuch

Kupfersulfat, blaues Salz, ein Teil erhitzen, bis weiss

V1: Lösen vom blauen Kupfersulfat in Wasser. Beobachtung?

V2: Lösen vom weissen Feststoff. Beobachtung?

V3: Lösen von braunem Kupferchlorid. Beobachtung?

V4: Abdampfen des Wassers von der Lösung aus weissem Feststoff. Beobachtung?

Was ist der Unterschied zwischen dem blauen Kupfersulfat und dem weissen Feststoff, welcher durch Erhitzen erzeugt wurde?

Beides ist Kupfersulfat. Durch verdampfen des Wassers bei V4 lagern sich die Kupfer-Ionen mit den Sulfat-Ionen zu einem Kristallgitter zusammen. Dieser blaue Feststoff ist ähnlich aufgebaut wie ein Salz, hat aber noch Wasserteilchen um das Kupfer koordiniert. Das Kupfer-Ion bildet mit den Wasserteilchen einen sogenannten Komplex. Durch Erhitzen des Kristalls, kann das Wasser aus dem Kristall ausgetrieben werden. Kupfersulfat ohne Kristallwasser ist nun ein normales Salz (Ionenverbindung), welches nicht mehr blau ist.

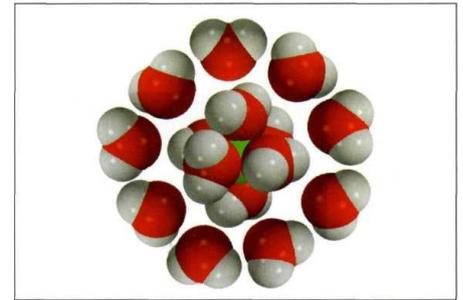
Was haben alle Lösungen gemeinsam?

Zusatzversuch: Bestimmen von Kristallwasseranteil in blauem Kupfersulfat

V: Einwägen von 1 g blauem Kupfersulfat. Erhitzen bis weiss, Differenz im Gewicht?
Berechnen des Teilchenverhältnis von Cu zu SO_4

Wie sehen Komplexe aus?

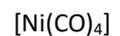
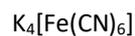
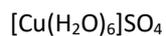
Der Schweizer Chemiker und Nobelpreisträger A. Werner (1913) sprach von zwei Sphären: einer inneren und einer äusseren. Die Moleküle oder Ionen der inneren Sphäre sind so fest an ein zentrales Kation gebunden, dass sich eine Einheit bildet, welche sogar beim Eindampfen bestehen bleibt (V4). Diese Einheit benötigt zum Ladungsausgleich Gegenionen, welche in der äusseren Sphäre gebunden sind und in wässriger Lösung als freie Ionen vorliegen.



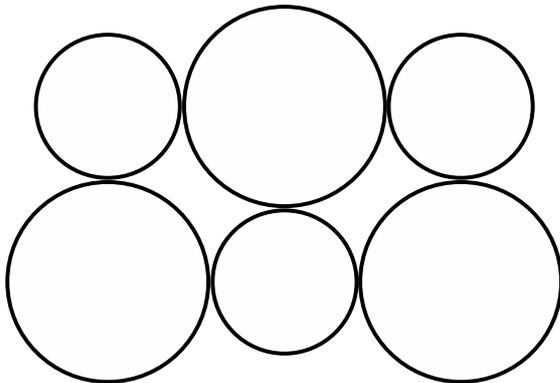
Diese Einheiten aus einem Zentralteilchen und den daran gebundenen Molekülen oder Ionen, sog. Liganden (lat. ligare = binden) nennt man Komplexe. Zentralteilchen sind häufig Übergangsmetallionen mit grosser Ladung und kleinem Radius. Verbindungen, welche Komplexe als Bausteine enthalten, werden Komplexverbindungen genannt.

Struktur von Komplexen

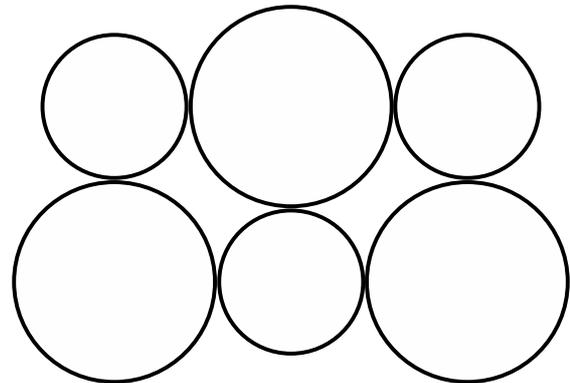
Komplexe lassen sich keiner der bisher bekannten Klassen von Stoffen zuordnen. Komplexverbindungen gehören weder zu den Metallen, noch zu den Molekülen, noch zu den Ionenverbindungen, sondern bilden eine neue Klasse von Stoffen. Ein Komplex kann neutral, positiv geladen oder negativ geladen sein:



Die geladenen Komplexe bilden Salze mit gegensätzlich geladenen Ionen. Dabei nehmen die Komplexe (Zentralteilchen und Liganden) eine fixe Position im Kristallgitter ein.

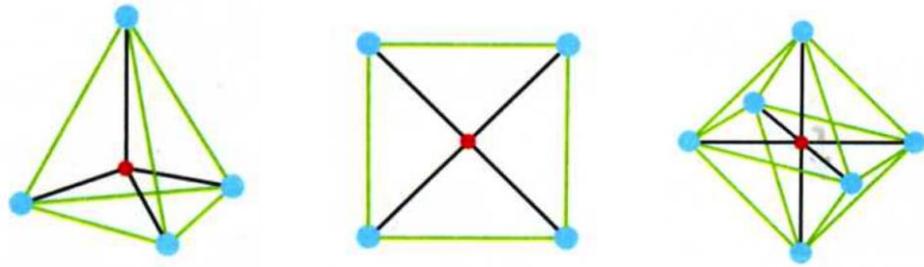


Teilchen im NaCl-Kristall



Teilchen in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (blaues Kupfersulfat)

In Komplexen sind sehr häufig vier oder sechs Liganden an das Zentralteilchen gebunden. Die Koordinationszahl eines Komplexes kann man nicht voraussagen, sondern nur bestimmen, indem man die Zusammensetzung der Verbindung untersucht. Man kann beispielsweise experimentell bestimmen, dass $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ viermal mehr Kohlenmonoxid (CO) enthält als Nickel, weshalb die Koordinationszahl 4 sein muss. Die Liganden ordnen sich nicht zufällig um das Zentralteilchen an, sondern in der Form eines symmetrischen Körpers. Dadurch wird die geringste Abstossung zwischen den Liganden und die grösstmögliche Anziehung zwischen den Liganden und dem Zentralteilchen erreicht.

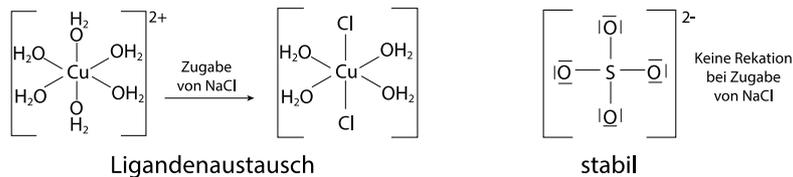


Räumliche Anordnung	tetraedrisch	planar quadratisch	oktaedrisch
Koordinationszahl	4	4	6
Beispiele	$[\text{CoCl}_4]^-$ $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Unser Beispiel: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$

Bindungen in Komplexen

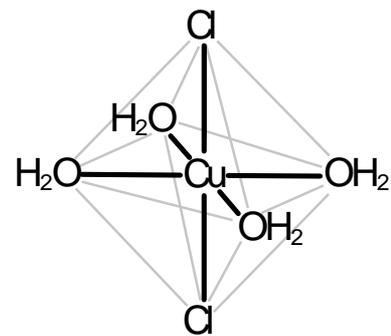
Mehratomige Ionen und Komplexe sind ähnlich aufgebaut, unterscheiden sich jedoch in den Bindungen zwischen dem Zentralteilchen und den Liganden. Die Bindungen im Sulfat-Ion sind kovalent und sehr stabil. Die Bindungen in Komplexen lassen sich viel leichter lösen und neu bilden. Dies wird bei der Zugabe von NaCl zu wässrigen Lösungen von SO_4^{2-} und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ deutlich: Im Komplex können Wassermoleküle durch Chloridionen ausgetauscht werden (Ligandenaustausch), die S-O Bindungen im Sulfat-Ion bleiben dagegen unverändert.



Die Bindungen zwischen geladenen Zentralteilchen und den Liganden im Komplex können wir uns als **ionische Bindungen** oder als **Ion-Dipol-Bindungen** vorstellen.

Die Ionische Bindung

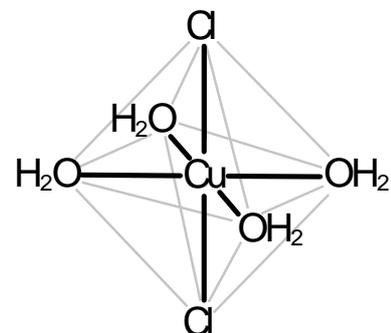
Beispiel: Cl^- -Ligand im $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Komplex



Das positiv geladene Zentralteilchen, hier das Cu^{2+} -Ion, und die negativ geladenen Chlorid-Liganden ziehen sich gegenseitig an. Das Zentralteilchen befindet sich in einem elektrostatischen Feld, das durch die Liganden gemeinsam erzeugt wird. Deshalb nennt man diesen Erklärungsansatz auch die Ligandenfeldtheorie.

Die Ion-Dipol Bindungen

Beispiel: H_2O -Ligand im $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Komplex



Weil das Sauerstoffatom viel elektronegativer ist als die Wasserstoffelektronen, befinden sich die Elektronen im H_2O -Molekül mehrheitlich auf der Seite des Sauerstoffs. Ein solches Molekül mit einer asymmetrischen Elektronenverteilung nennt man ein Dipolmolekül, wobei der (negativ aufgeladene) Sauerstoff hier den negativen Pol bildet (δ^-), die Wasserstoffatome bilden den positiven Pol (δ^+). Der negative Pol des H_2O -Moleküls wird vom positiv geladenen Zentralteilchen im Komplex angezogen. Ammoniak (NH_3) ist ein weiteres Beispiel eines Dipolmoleküls, das oft in Komplexen als Ligand auftritt.

Übung: Bestandteile von Komplexen

	Stoffformel	Komplex	Zentralteilchen	Ligand(en)	Gegenion
a)	$K_4[Fe(CN)_6]$				
b)			Cr^{3+}	NH_3	Br^-
c)	$NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$				
d)	$[Co(H_2O)_6]Cl_3$	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$			
e)			Hg^{2+}	I^-	K^+

Annahme: Koordinationszahl 6 in b), Koordinationszahl 4 in e)

Die Benennung von Komplexen

Zur systematischen Benennung von Komplexverbindungen gibt man zuerst das positiv geladene Teilchen und dann das negativ geladene Teilchen an, unabhängig davon, welches das Komplextteilchen ist. Die Namen des positiven Ions und des negativen Ions werden durch einen Bindestrich getrennt.

Die Bestandteile eines Komplextteilchens werden in der folgenden Reihenfolge angegeben:

1. Anzahl der Liganden: durch griechische Zahlwörter: (mono), **di**, **tri**, **tetra**, **penta**, **hexa**, **hepta**, ...
2. Art der Liganden: die verschiedenen Liganden werden in **alphabetischer Reihenfolge** genannt. Negativ geladene Liganden enden auf -o. (in Klammern alte Bezeichnung)

Beispiele von Ligandennamen:			
ungeladene Liganden		negativ geladene Liganden	
H_2O	aqua	F^-	fluorido (fluoro)
NH_3	ammin	Cl^-	chlorido (chloro)
CO	carbonyl	Br^-	bromido (bromo)
NO	nitrosyl	I^-	iodido (iodo)
		OH^-	hydroxido (hydroxo)
		CN^-	cyanido (cyano)
		SCN^-	thiocyanato

3. Zentralteilchen: Ist der Komplex **neutral oder positiv** geladen, gibt man den **deutschen Namen** des Zentralions an. Ist das Komplextteilchen **negativ** geladen, verwendet man den lateinischen Namen des Zentralions mit der **Endung -at**.

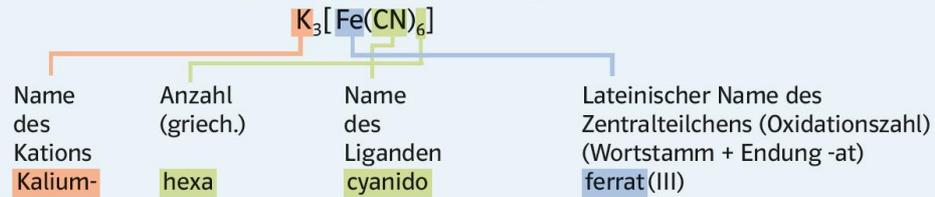
Zn	zinkat	Ag	argentat	Cu	cuprat
Co	cobaltat	Au	aurat	Ni	niccolat
Al	aluminat	Fe	ferrat	Pb	plumbat
Cr	chromat	Hg	mercurat	Sn	stannat

4. Ladung des Zentralions: Die Ladung des Zentralions wird durch eine in runde Klammern gesetzte römische Ziffer angegeben und steht nach dem Namen des Zentralions.

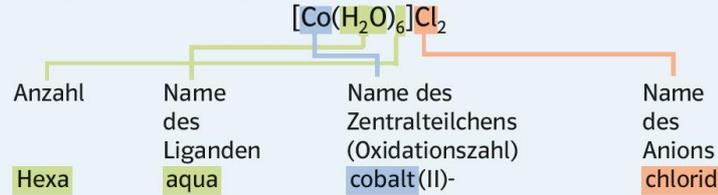
Formel

In den Formeln von Komplexverbindungen schreibt man zuerst das positiv geladene Ion, dann das negativ geladene Ion, unabhängig davon, welches das Komplextteilchen ist. Das Komplextteilchen wird in eckige Klammern gesetzt. Darin nennt man zuerst das Zentralteilchen, dann die negativ geladenen Liganden und zuletzt die neutralen Liganden.

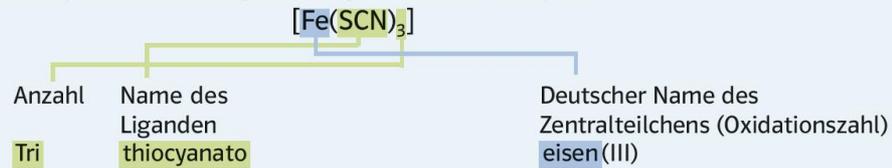
Komplexverbindung mit anionischem Komplex:



Komplexverbindung mit kationischem Komplex:



Komplexverbindung mit ungeladenem Komplex:



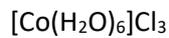
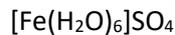
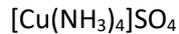
Beispiele

Negativ geladene Komplexe	
Na[Al(OH) ₄]	Cäsium-triiodidoplumbat(II)
Positiv geladene Komplexe	
[Cr(H ₂ O) ₆]Cl ₃	Diamminsilber(I)-chlorid
Neutrale Komplexe	
[CuCl ₂ (H ₂ O) ₂]	Triammintrichloridocobalt(III)

Übung zur Benennung von Komplexen

Übung 1: positiv geladene Komplexe

a) Geben Sie die Namen der folgenden Komplexverbindungen an:



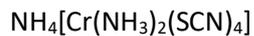
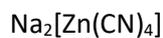
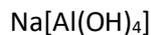
b) Geben Sie die Formel an für:

Hexaamminnickel(II)-chlorid

Tetraaquadichloridoeisen(III)-Ion

Übung 2: negativ geladene Komplexe

a) Geben Sie die Namen der folgenden Komplexverbindungen an:



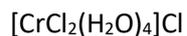
b) Geben Sie die Formel an für die folgenden Verbindungen:

Kalium-tetraiodidomercurat(II)

Natrium-hexafluoridoaluminat(III)

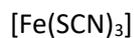
Übung 3: positiv geladene, negativ geladene und neutrale Komplexe

Ergänzen Sie die fehlenden Namen und Formeln. Prüfen Sie jeweils zuerst, ob der Komplex neutral, positiv oder negativ geladen vorliegt.

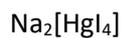


Diammindichloridoplatin(II)

Kalium-carbonylpentacyanidoferrat(II)



Tetraamminaquachloridocobalt(II)-chlorid



Kalium-tetrabromidocuprat(I)

Lösungen:

1a)

Tetraamminkupfer(II)-sulfat

Hexaaquaeisen(II)-sulfat

Hexaaquacobalt(III)-chlorid

1b)

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

$[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

2a)

Natrium-tetrahydroxidoaluminat(III)

Natrium-tetracyanidozinkat(II)

Ammonium-diammintetrathiocyanatochromat(III)

2b)

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$

3)

Kalium-tetrachloridocuprat(I)

Tetraaquadichloridochrom(III)-chlorid

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]$

Trithiocyanatoeisen(III)

Kalium-pentachloridostannat(IV)

Natrium-tetrafluoridoaluminat(III)

$[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$

Natrium-tetraiodidomercurat(II)

$\text{K}_3[\text{CuBr}_4]$

Die Stabilität von Komplexen

Versuch: Verdünnung Kupferchlorid

Kupferchlorid mit wenig Wasser. Beobachtung?

Kupferchlorid mit viel Wasser. Beobachtung?

Kupferchlorid in Wasser + Ammoniaklösung (konz). Beobachtung?

Was passiert beim Verdünnen?

Versuch: In drei RGs wird Eisenchlorid in Wasser aufgelöst. Es entsteht eine gelbe Lösung. Das erste RG stellt man zum Vergleich beiseite. Zum zweiten RG gibt man eine Lösung, die Thiocyanationen (SCN^-) enthält. Zum dritten RG gibt man eine Lösung, die Fluoridionen (F^-) enthält. In einem vierten RG mischt man gleiche Mengen der Thiocyanat-Lösung und der Fluorid-Lösung und gibt anschliessend etwas Eisenchlorid-Lösung zu. Ergänzen Sie die Farben der Lösungen in der Tabelle unten.

In Wasser	Zugabe von SCN^-	Zugabe von F^-	Zugabe von SCN^- und F^-
$[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$[\text{FeSCN}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$[\text{FeF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	

Das vierte Reagenzglas enthält neben dem Eisenion als Zentralteilchen Chloridionen, Thiocyanationen und Fluoridionen, die alle als Liganden an das Eisenion binden können. In Lösungen mit verschiedenen Liganden bildet sich bevorzugt die stabilste Komplexverbindung. Welcher der drei Komplexe ist also am stabilsten?

Ordnen Sie die drei Eisenkomplexe nach ihrer Stabilität.

Fazit:

Exkurs: Um zu bestimmen ob eine Lösung Fe^{3+} Ionen in Lösung hat, wird oft Kaliumthiocyanat zugegeben. Bei intensiver Rotfärbung enthält die Lösung Eisenionen \rightarrow Nachweisreaktion für Eisen. So kann oben Fe^{3+} im Pentaquaachlorido-eisen(III)-Ion nachgewiesen werden. Hingegen kann in einer Lösung mit Pentaquafluorido-eisen(III)-Ionen das Fe^{3+} nicht mit Kaliumthiocyanat nachgewiesen werden, obwohl es eigentlich in der Lösung vorhanden ist, da die Fluoridionen mit Eisen einen stabileren Komplex eingehen als die Thiocyanationen. Das Eisen(III)-Ion wurde also im stabilen Pentaquafluorido-eisen(III)-Ion Komplex "maskiert".

Die Ursache der Farben von Stoffen

Farben sind eng verknüpft mit Licht. Ohne Licht keine Farben. Tatsächlich sind alle Stoffe im Dunkeln farblos.

Doch was ist Licht?

Licht

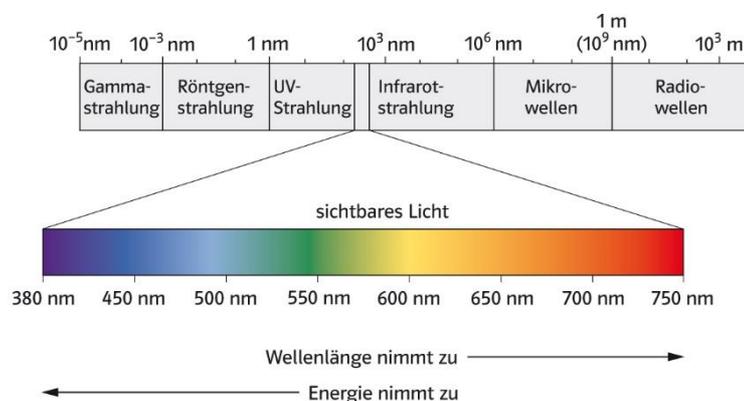
Es ist bis heute nicht richtig klar, was Licht wirklich ist. In einigen Experimenten misst man eine Energiestrahlung, die auf magnetische als auch auf elektrisch geladene Körper wirkt. Weil die auf diese Körper wirkende Kraft periodisch schwankt, spricht man von einer elektromagnetischen Welle. In anderen Experimenten verhält sich Licht wie ein Teilchenstrahl. Lichtteilchen werden Photonen genannt. Die Geschwindigkeit von Licht ist immer ca. $300\,000\,000\text{ m/s}$.

Frequenz und Wellenlänge

Frequenz [f] (Schwingungen pro Sekunde) und Wellenlänge [λ] (Distanz zwischen zwei Wellenbergen) stehen zueinander in folgender Beziehung:

Die Energie des Lichtes

Licht kann unterschiedliche Energien besitzen. Als elektromagnetische Welle hängt seine Energie von der Anzahl Schwingungen ab, die die Welle pro Sekunde ausführt (Frequenz). Eine hohe Frequenz bedeutet hohe Energie. Es gibt elektromagnetische Wellen, die eine noch höhere Energie besitzen als sichtbares Licht. Dazu gehört die UV-Strahlung oder die Röntgenstrahlung. Weniger Energie als sichtbares Licht besitzen die Wärmestrahlung (Infrarot) oder die Radiowellen. Auch sichtbares weisses Licht ist nicht von einheitlicher Energie. Sichtbare elektromagnetische Wellen von unterschiedlicher Energie unterscheidet unser Auge durch die Farbe des Lichts. Sichtbares weisses Licht enthält alle Farben.



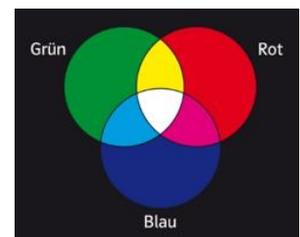
Energie ist umgekehrt proportional zur Wellenlänge (je kleiner die Wellenlänge (λ) umso grösser die Energie)

Die drei Grundfarben

Die farbempfindlichen Zellen unseres Auges erkennen nicht alle Farben des Lichtes, sondern nur Grün, Blau und Rot. Das Gehirn kann aber durch Kombination der drei Farben alle anderen Farben erzeugen. Man nennt diese drei Farben deshalb Grundfarben. Alle drei Grundfarben zusammen ergeben weiss.

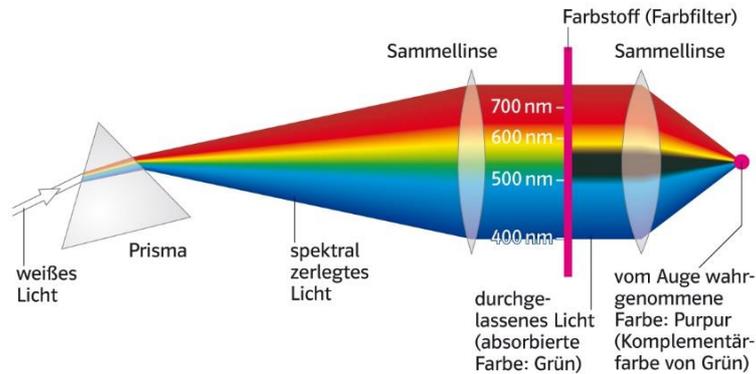
Bsp.: Fällt rotes und grünes Licht ins Auge, führt dies im Hirn zum Farbeindruck _____.

- Beispiel aus dem Alltag: In Fernsehbildschirmen werden alle Farben durch additive Farbmischung aus den drei Grundfarben Rot, Grün und Blau erzeugt.



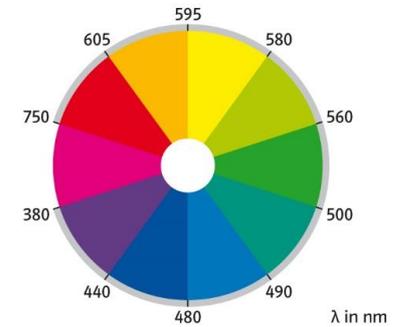
Additive Farbmischung

In einem Regenbogen ist sehr schön zu sehen, dass weisses Sonnenlicht aus vielen verschiedenen Farben zusammengesetzt ist. Es enthält unter anderen auch die grüne Farbe. Wird diese grüne Farbe, welche für den Weisseindruck des Sonnenlichtes notwendig ist, entfernt, dann verbleiben alle anderen Lichtfarben, welche zusammen aber Magenta (Purpur) ergeben.



Komplementärfarben

Unser Gehirn erkennt die Farbe Gelb, wenn Licht des Wellenlängenbereichs von (580-595nm) ins Auge gelangt. Aber derselbe Farbeindruck entsteht auch, wenn Licht aller Wellenlängen ausser dem blauen Bereich (440-480nm) in unser Auge gelangt. Blau ist somit die Komplementärfarbe zu gelb und umgekehrt.



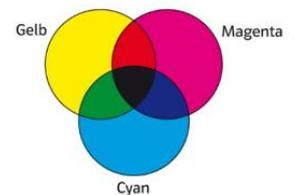
Komplementärfarben im Farbkreis

Werden farbige Stoffe mit einem farbigen Licht beleuchtet, haben sie nicht die gleiche Farbe wie in weissem Sonnenlicht! Bsp.: Ein magentafarbener Stoff (in weissem Licht), mit grünem Licht bestrahlt, ist schwarz, da dieser Stoff grünes Licht absorbiert. Ein magentafarbener Gegenstand muss folglich aus weissem Sonnenlicht den grünen Anteil absorbieren ("aufnehmen"). Der Rest des einfallenden Lichtes wird als Magenta reflektiert.

Ein Farbstoff, der Licht eines Wellenlängenbereichs absorbiert ("verschluckt"), sehen wir in der Komplementärfarbe des absorbierten Bereichs. Bsp.: absorbiert ein Farbstoff im gelben Bereich, so sieht er _____ aus.

Subtraktive Farbmischung

Wie oben erklärt, absorbiert die gelbe Farbe im Malkasten Licht im Wellenlängenbereich von blauem Licht. Die blaue Farbe des Malkastens absorbiert Licht im Wellenlängenbereich von gelb. Mischt man nun die gelbe mit der blauen Farbe erhält man eine grüne Farbe, welche nun beide Wellenlängen (gelb und blau) absorbiert. Diese Art der Farbmischung nennt man subtraktive Farbmischung.



Subtraktive Farbmischung

Aufgabe: Eine Lösung absorbiert Licht im Wellenlängenbereich von $\lambda=480-490\text{nm}$. Welche Farbe hat die Lösung?

Farbe von Stoffen

Ein Stoff, der blaues Licht absorbiert, benötigt die Lichtenergie des blauen Lichtes, um Elektronen von einer besetzten Schale in eine unbesetzte Schale zu befördern, die noch weiter vom Kern entfernt ist. Das Elektron befindet sich dann in einem angeregten Zustand. Wenigstens energetisch verhalten sich die Elektronen wie Satelliten auf einer Umlaufbahn. Je grösser die Distanz zum Kern ist, um so energiereicher das Elektron. Eine Lichtabsorption findet dann statt, wenn die Energie des Lichts (bestimmte Wellenlänge und somit Farbe) genau der Energiedifferenz zwischen der besetzten Schale und einer unbesetzten Schale entspricht.

Bei den meisten Stoffteilchen ist diese Energiedifferenz so gross, dass sie keiner Farbe aus dem sichtbaren Spektrum entspricht. Der Stoff absorbiert dann UV-Licht. Uns erscheint der Stoff farblos, weil vom sichtbaren weissen Licht nichts fehlt. Bei glatter Oberfläche (Glas) durchdringt das Licht den Stoff ungehindert, er erscheint uns farblos/transparent. Weiss erscheint er uns, wenn eine raue Oberfläche oder viele kleine Körnchen das Licht in alle möglichen Richtungen reflektieren.

Der angeregte Zustand des Stoffteilchens ist nicht stabil. Über kurz oder lang fällt das Elektron in seine angestammte Schale zurück. Dabei wird die aufgenommene Energie meistens als Wärme wieder freigesetzt. Frage: Warum erwärmt sich ein schwarzes Auto mehr als ein weisses?

In einigen Fällen wird die überschüssige Energie jedoch in Form von Licht abgegeben. Man unterscheidet dabei zwischen den beiden folgenden Erscheinungen:

Fluoreszenz: Nach der Lichtabsorption springt das Elektron unter Aussenden von Licht sofort wieder in seine angestammte Schale zurück

Bsp.: _____

Phosphoreszenz: Der Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand ist behindert und findet erst nach einiger Zeit (bis Stunden) statt.

In beiden Fällen entspricht die Farbe des abgestrahlten nie der Farbe des absorbierten Lichtes, weil das Elektron über mehrere Zwischenstufen zurück in den Grundzustand fällt.

Bsp.: _____

Farbänderungen durch Ligandenaustausch

Auch die Farbigkeit von Komplexen beruht darauf, dass ein Teil des sichtbaren Lichts absorbiert wird. Mit der Energie des absorbierten Lichts wird ein Elektron aus der äussersten Schale des Zentralteilchens in eine unbesetzte Schale befördert. Die Energiedifferenz zwischen der besetzten und der unbesetzten Schale hängt ab von Zentralteilchen und von der Art Liganden. Deshalb liefert eine Farbänderung bei Komplexen einen wichtigen Hinweis darauf, dass ein Ligandenaustausch stattgefunden hat.

Die Liganden beeinflussen den energetischen Abstand zwischen der energetisch höchsten besetzten Schale des Zentralteilchens des Komplexes und der ersten zugänglichen unbesetzten Schale. Somit wird die Energiedifferenz relativ klein. Nun können Photonen im sichtbaren Bereich absorbiert werden. Darum sind Komplexe sehr oft farbig. Andere Liganden führen zu einem anderen Einfluss auf die Energieabstände zwischen den Schalen, d.h. zu einer anderen Farbe des Komplexes.

Beispiel Versuch von oben auf Seite 9

Energie der höchsten besetzten Schale und des angeregten Zustandes.			
Komplex	$[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Farbe			

Die Energieabstände zwischen der höchsten besetzten Schale und dem angeregten Zustand werden grösser. Die Photonen, welche die Elektronen in einen angeregten Zustand versetzen können, brauchen also eine höhere Energie und somit eine _____ Wellenlänge.

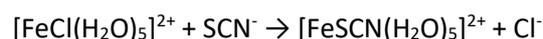
$[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ absorbiert vor allem im Infrarot Bereich, aber auch rotes Licht. Sichtbar wird so die Komplementärfarbe Grün.

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ absorbiert rotes und orangefarbenes Licht → Komplementärfarbe Hellblau.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ absorbiert hauptsächlich gelbes Licht → Komplementärfarbe Dunkelblau.

Zu Versuch unten auf Seite 9.

Der Austausch des Chloridions durch das Thiocyanation im Eisenkomplex kann man in einer **Reaktionsgleichung** sehr kurz beschreiben:

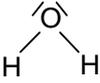
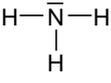
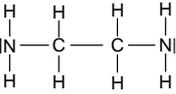
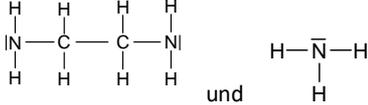


Der Pfeil in der Mitte dieser Reaktionsgleichung wird gelesen als „reagiert zu“. Schreiben Sie auch den Ligandenaustausch zwischen dem Chlorid- und dem Fluorid-Liganden im RG3 als Reaktionsgleichung.

Chelatkomplexe

Versuchsreihe zu Nickelkomplexen

In drei RGs wird Nickelsulfat in Wasser aufgelöst. Es entsteht eine grüne Lösung. Das erste RG stellt man zum Vergleich beiseite. Zum zweiten RG gibt man konzentrierte Ammoniaklösung. Zum dritten RG gibt man eine Lösung, die Ethylendiamin (en) enthält. Im vierten RG mischt man Ammoniaklösung und Ethylendiaminlösung und gibt anschliessend etwas grüne Nickelsulfatlösung dazu. Ergänzen Sie die Farben der Lösungen und die Formeln der Komplexe in der Tabelle unten.

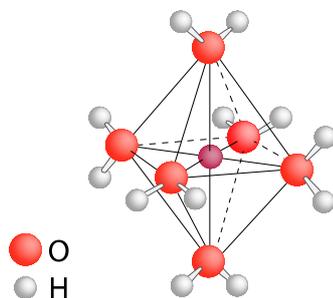
RG1: In Wasser	RG2: Zugabe von NH ₃	RG3: Zugabe von en	RG4: Zugabe von NH ₃ und en
			
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺			

Reaktion in RG2:

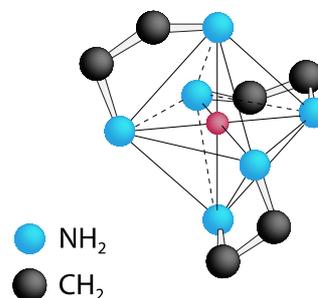
Reaktion in RG3:

Ordnen Sie die drei Nickelkomplexe nach ihrer Stabilität.

Der violette Nickelkomplex mit Ethylendiamin ist deutlich stabiler als der grüne Aquakomplex oder der blaue Amminkomplex. Der Grund für diese Stabilität liegt in der Struktur des Liganden: Ethylendiamin besitzt zwei Stickstoffatome, mit denen es gleich doppelt an das Nickelion binden kann. Ethylendiamin nennt man deshalb einen zweizähligen Liganden. Wassermoleküle und Ammoniakmoleküle können dagegen nur über ein Atom an das Zentralteilchen binden. **Komplexe, an deren Bau mehrzählige Liganden beteiligt sind, nennt man Chelatkomplexe oder Chelate** (von griech. chele = Krebsschere). Unter den mehrzähligen Liganden, welche man auch Chelatoren oder Chelatbildner nennt, sind zweizählige und sechszählige Liganden besonders häufig.



[Ni(H₂O)₆]²⁺

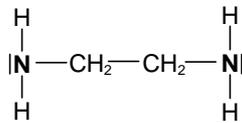


[Ni(en)₃]²⁺

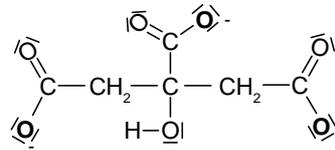
Die Stabilität der Chelatkomplexe lässt sich anschaulich leicht erklären: Wenn ein mehrzähliger Ligand über das erste Atom an das Zentralteilchen gebunden ist, erfolgt die Ausbildung einer zweiten Bindung sehr schnell, weil sich die weiteren Bindungsstellen schon sehr nahe am Zentralteilchen befinden. Je grösser die Anzahl Bindungsstellen im Liganden, desto stabiler ist daher der Komplex.

Übersicht einiger mehrzähliger Liganden

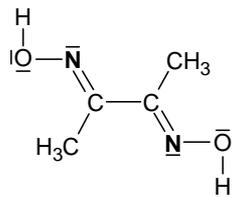
In der folgenden Übersicht sind die Strukturen und Abkürzungen von vier wichtigen mehrzähligen Liganden aufgeführt. Aus Platzgründen sind die C-H Bindungen nicht ausgezeichnet. Die Liganden binden jeweils über die Atome an das Zentralteilchen, welche fett gedruckt sind.



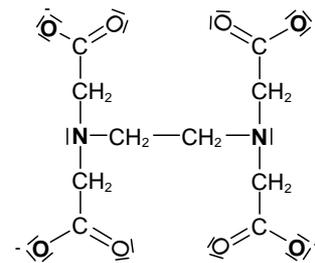
Ethylenediamin
en, zweizählig



Citrat, dreizählig

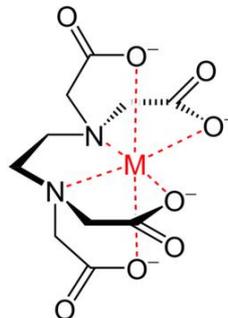


Dimethylglyoxim
dmg, zweizählig



Ethylenediamintetraessigsäure
EDTA⁴⁻, sechszählig

Bsp. EDTA räumlich:



Anwendungen von Chelatkomplexen

Chelatkomplexe haben vielseitige Anwendungen. Mit Dimethylglyoxim kann man beispielsweise Nickel in Modeschmuck nachweisen. Der sechszählige Ligand EDTA wurde in der Medizin lange Zeit zur Behandlung von Bleivergiftungen angewendet, da EDTA die giftigen Bleiionen im Körper bindet, worauf diese in einem Chelatkomplex über den Urin ausgeschieden werden.

Die wichtigste Anwendung von Chelatoren in unserem Alltag ist ihr Einsatz als Wasserenthärter. Calcium- und Magnesiumionen im Leitungswasser können mit Seife schwer lösliche Verbindungen (Kalkseifen) bilden, welche die Waschkraft der Seife verringern. Die Calciumionen sind ausserdem verantwortlich für den Kalk (Calciumcarbonat), der sich beim Erhitzen des Wassers bildet und sich dann als weisse Ablagerung an den Heizstäben der Waschmaschinen festsetzt (oder im Wasserkocher). Deshalb enthalten alle Waschmittel heute Zusätze, die mit den Erdalkaliionen (2e Hauptgruppe, Ca^{2+} und Mg^{2+}) stabile Chelatkomplexe bilden können. Die Metallionen bleiben in diesen Komplexen fest gebunden und können keine Kalkablagerungen oder Kalkseifen mehr bilden.

Versuche zur Wasserhärte

CaCl_2 wird in Wasser aufgelöst. Diese Lösung, welche nun Ca^{2+} - und Cl^- -Ionen enthält, wird in zwei RGs aufgeteilt. Zum ersten RG gibt man eine Lösung, die Carbonationen (CO_3^{2-}) enthält. Im zweiten RG mischt man zuerst Citrat zur CaCl_2 -Lösung und gibt erst danach etwas Carbonat-Lösung zu.

Beobachtung in RG1	Beobachtung in RG2	Was bewirkt die Zugabe von Citrat?
--------------------	--------------------	------------------------------------

In die drei Bechergläser 1-3 füllt man 1) dest. Wasser, 2) Leitungswasser und 3) Leitungswasser, in dem etwas Citrat aufgelöst wurde. In jedes Becherglas gibt man etwas Seife.

In welchen Bechergläsern bildet sich Kalkseife? Was bewirkt die Zugabe von Citrat?

Bestimmung der Wasserhärte durch Komplextitration:

Leitungswasser enthält immer in unterschiedlichen Anteilen gelöste Calcium- und Magnesiumsalze, hauptsächlich Calciumhydrogencarbonat. Als „hartes Wasser“ bezeichnet man an Erdalkalimetallsalzen reiches Wasser. Enthält das Wasser nur wenig Calcium- oder Magnesiumionen, nennt man es „weiches Wasser“. Die Gesamtkonzentration der Calcium- und Magnesiumionen bezeichnet man als Gesamthärte des Wassers. Sie wird in mmol/l oder manchmal auch noch in Härtegraden (°f) angegeben

Es gilt: 0.040 g/L Ca^{2+} oder Mg^{2+} Ionen entsprechen 10 °f.

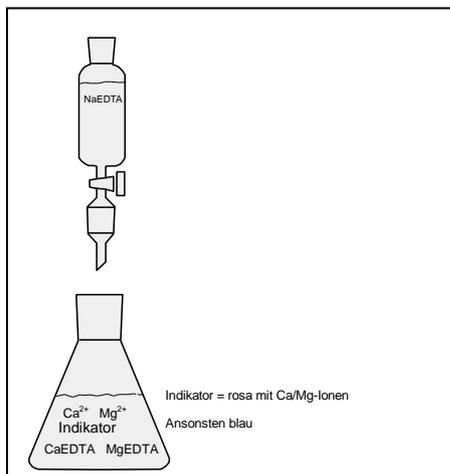
-bis 14 °f = weich (0.056g/L)

-bis 21 °f = mittelhart (0.084g/L)

-bis 55 °f = hart (0.220g/L)

-darüber sehr hart.

V: 0.74 g NaEDTA in 100ml Wasser lösen. 100 mL Prüfwasser mit einigen Tropfen NH_3 konz., dazu Eriochromschwarz T bis rosa. Titrieren bis blau.



Berechnung des Calciumgehaltes im Leitungswasser:

EDTA Molekülmasse 372.24u

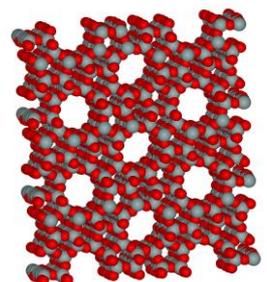
Ca Atommasse 40.08u

EDTA 0.74g/100ml (bzw. 7.4 g/L)

Volumen der Probelösung: 100 mL

Verbrauch EDTA bis zum Farbumschlag: _____ mL

Sowohl EDTA, wie auch Citrate eignen sich zur Wasserenthärtung, damit die lästige, die Wäsche hart und brettig machende Kalkseife sich nicht bilden kann. Früher wurden dazu Polyphosphate verwendet, die sich aber leicht in Phosphate umwandelten, welche das Algenwachstum förderten. Citratkomplexe der Erdalkalimetalle sind bei höheren Temperaturen instabil und können darum nur bedingt als Wasserenthärter eingesetzt werden (z.B. aber zum Entkalken). Heute verwendet man in Waschmitteln mehrheitlich sog. Zeolithe (Natrium-Aluminium-Silicate). Diese Verbindungen haben Poren, in denen Calcium und Magnesiumionen gebunden werden (siehe rechts).

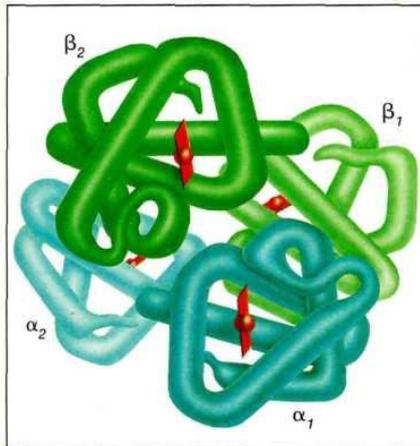


Weitere Einsatzbereiche und Vorkommen von Komplexen

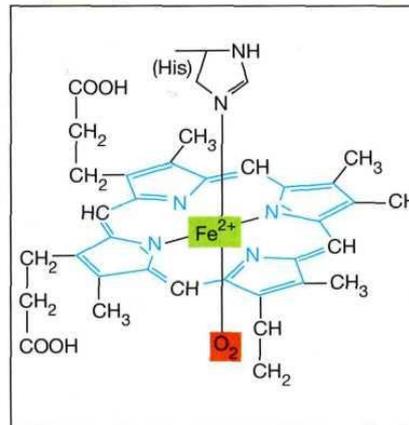
Hämoglobin, dessen wirksamer Bestandteil das Häm ist. Das Häm-Molekül ist ein Eisen(II)-chelate-Komplex mit oktaedrischer Koordination, er ist für den Sauerstofftransport verantwortlich. Die vier Koordinationsstellen, die das Zentralion quadratisch umgeben, sind durch den vierzähligen Liganden (ein Porphinderivat) besetzt, über die fünfte erfolgt die Bindung an das Protein, an der sechsten kann ein Sauerstoffmolekül reversibel gebunden werden.

Chlorophylle, welche den ersten Schritt bei der Fotosynthese einleiten:

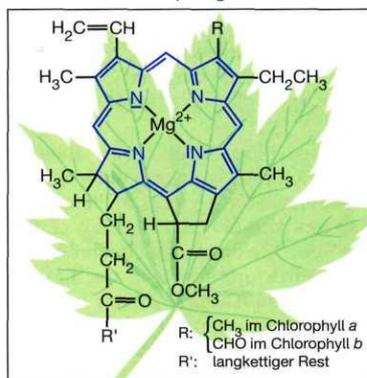
B5 Modell des Hämoglobinmoleküls.
Rot: Häm-Moleküle



B6 Strukturformel von Häm. Der Porphinring ist blau eingezeichnet

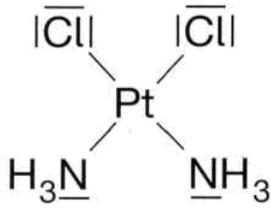


B7 Strukturformeln der Chlorophylle a und b. Blau: Porphingerüst

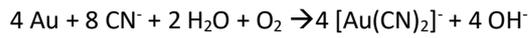


Bei Schwermetallvergiftungen injiziert man eine Lösung des Calcium-EDTA-Komplexes. Die Schwermetall-EDTA-Komplexe sind stabiler als der Calciumkomplex; sie werden über den Urin ausgeschieden. Würde man reine EDTA-Lösung einsetzen, riskierte man eine Verminderung der Calciumionenkonzentration im Blut, die zu Muskelkrämpfen führen kann.

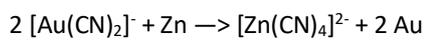
Bei Krebserkrankungen werden in der Chemotherapie ebenfalls Komplexe eingesetzt. So versucht man z. B. mit dem stark toxischen, als Cisplatin bezeichneten cis-Diammindichloroplatin(II)-Komplex das übermäßige Zellwachstum in den Tumoren zu hemmen (Cytostatikum).



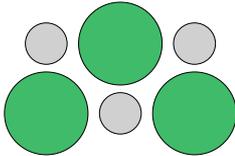
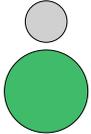
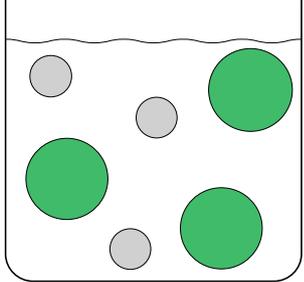
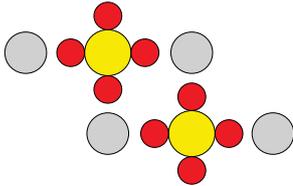
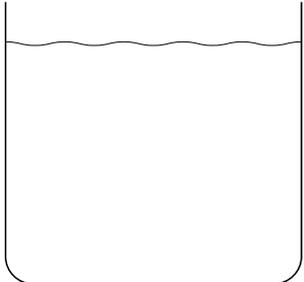
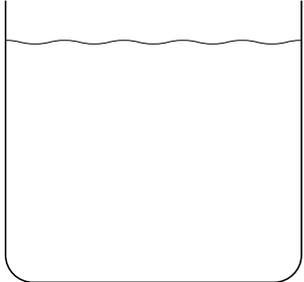
Herauslösen von Gold und Silber aus Erzen. Das gepulverte Erz wird unter Luftzutritt mit einer Natriumcyanidlösung ausgelaugt. Unter diesen Bedingungen gehen Gold- und Silber in den Erzen als Cyanokomplexe, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, in Lösung.



Durch Reduktion mit Zinkstaub gewinnt man die Edelmetalle zurück.



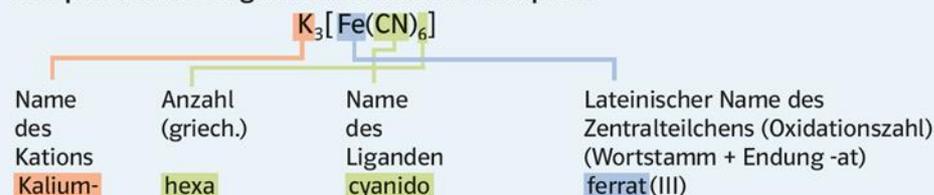
Ergänzen Sie die Abbildungen von Natriumchlorid, Natriumsulfat und Pentaquakupfer(II)-sulfat. Die erste Spalte stellt die Verbindungen als Feststoffe dar. Ergänzen Sie in der zweiten und dritten Spalte die Stoffteilchen und die Lösungen der Verbindungen in Wasser.
 Regeln: Stellen Sie einatomige Ionen als Kugeln dar. Atome, die durch kovalente Bindungen verknüpft sind stellen Sie durch Kugeln dar, die sich berühren.

Feststoffe	Stoffteilchen	gelöst in Wasser
	 <p>Natriumion: _____ Chloridion: _____</p>	
	<p>_____</p> <p>_____</p>	
<p>Pentaquakupfer(II)-sulfat</p>	<p>Pentaquakupfer(II) -ion: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$</p> <p>Sulfation: SO_4^{2-}</p>	

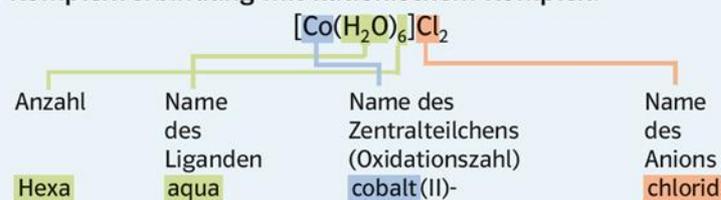
In den Formeln von *Komplexen* schreibt man zunächst das Zentralteilchen, dann folgen die Liganden, zuerst die anionischen, dann die neutralen, ggf. jeweils in alphabetischer Reihenfolge. Der Komplex steht in eckigen Klammern. Seine Ladung ist die Summe der Ladungen des Zentralteilchens und der Liganden.

In den Formeln von *Komplexverbindungen* nennt man zuerst das Kation, dann das Anion, unabhängig davon, welches das Komplexeilchen ist.

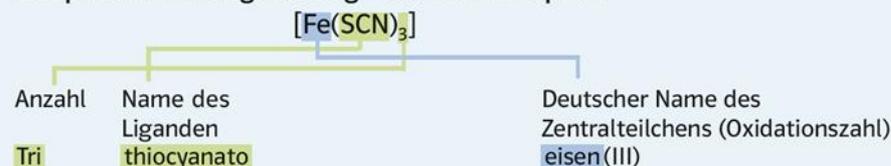
Komplexverbindung mit anionischem Komplex:



Komplexverbindung mit kationischem Komplex:



Komplexverbindung mit ungeladenem Komplex:



Beispiele von Ligandennamen:

ungeladene Liganden		negativ geladene Liganden	
H ₂ O	aqua	F ⁻	fluorido (fluoro)
NH ₃	ammin	Cl ⁻	chlorido (chloro)
CO	carbonyl	Br ⁻	bromido (bromo)
NO	nitrosyl	I ⁻	iodido (iodo)
		OH ⁻	hydroxido (hydroxo)
		CN ⁻	cyanido (cyano)
		SCN ⁻	thiocyanato

Weitere Beispiele zur Nomenklatur von Komplexverbindungen:

Na[Al(OH) ₄]	Natrium-tetrahydroxidoaluminat(III)
K ₂ [HgI ₄]	Kalium-tetraiodidomercurat(II)
(NH ₄) ₂ [PbCl ₆]	Ammonium-hexachloridoplumbat(IV)
[Cr(H ₂ O) ₆]SO ₄	Hexaaquachrom(II)-sulfat
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₂	Hexaammincobalt(II)-chlorid
[CuCl ₂ (H ₂ O) ₂]	Diaquadichloridokupfer(II)

Aufgaben:

- Geben Sie den Namen von K₄[Fe(CN)₆] an.
- Schreiben Sie die Formel von Natrium-hexafluoridoaluminat(III) auf.