

Eigenschaften von Komplexen

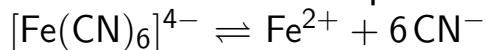
1 Dissoziation

Komplexsalze dissoziieren in wässriger Lösung in zwei Schritten:

1. Schritt: Dissoziation in komplexes Ion und Gegenion, z. B.:



2. Schritt: Dissoziation des komplexen Ions in Zentralion und Liganden, z. B.:



Für beide Schritte gelten unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten, d. h. die Lage der Gleichgewichte ist unabhängig voneinander verschieden.

1.1 Übung

Entwickeln Sie die Reaktionsgleichungen für die stufenweisen Dissoziationen!

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Kaliumhexacyanoferrat(III) | 4. Natriumhexafluoroferrat(III) |
| 2. Hexaquaeeisen(III)-chlorid | 5. Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) |
| 3. Natriumtetrahydroxoferrat(III) | 6. Tetramminzink(II)-sulfat |

1.1.1 Lösungen

- $$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$
$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$$
- $$[Fe(H_2O)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$$
$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6H_2O$$
- $$Na[Fe(OH)_4] \rightleftharpoons Na^+ + [Fe(OH)_4]^-$$
$$[Fe(OH)_4]^- \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4OH^-$$
- $$Na_3[FeF_6] \rightleftharpoons 3Na^+ + [FeF_6]^{3-}$$
$$[FeF_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6F^-$$
- $$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \rightleftharpoons 4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$$
$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$$
- $$[Zn(NH_3)_4]SO_4 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$$

2 Ligandenaustausch

Löst man Metallsalze in Wasser auf, so entstehen immer Aquakomplexe, wie beispielsweise $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ oder $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Da diese Aquakomplexe Protonen abgeben können, reagieren Metallionen in wässriger Lösung schwach sauer, z. B.: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}^+$

Die Wassermoleküle der Aquakomplexe lassen sich leicht durch andere Liganden ersetzen, was sich meist in einer Farbänderung äußert, z.B.:

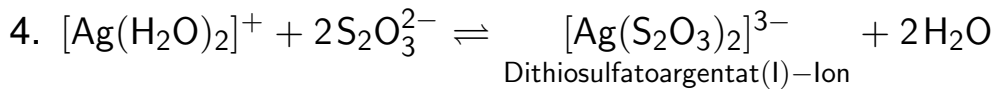
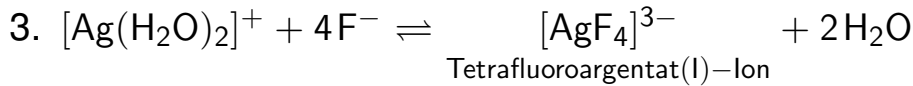
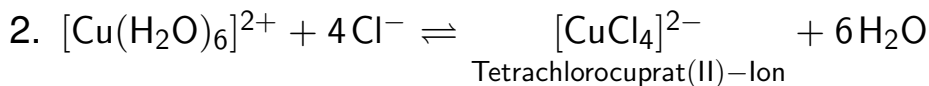
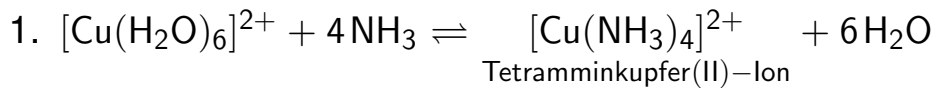
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CoCl}_4]^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$
rosa blau
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CuCl}_4]^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$ (GG ist konzentrationsabhängig!)
blau grün
- Nachweis von Eisen(III)-Ionen mit Thiocyanationen:
 - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} + 6 \text{H}_2\text{O}$ (Rotfärbung)
gelblich tiefrot
 - Bei Zugabe von Fluorid-Ionen verschwindet die rote Farbe wieder:
 $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} + 6 \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-} + 6 \text{SCN}^-$
tiefrot farblos
 - Da der Fluoro-Komplex wesentlich stabiler als der Thiocyanato-Komplex ist, funktioniert dieser Eisen(III)-Ionennachweis nicht unter Anwesenheit von Fluorid-Ionen. Man bezeichnet diesen Effekt als Maskierung:
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6 \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-} + 6 \text{H}_2\text{O}$ (Maskierung)
 $[\text{FeF}_6]^{3-} + 6 \text{SCN}^- \nrightarrow$ (keine Rotfärbung)
 - Alternativ können Eisen(III)-Ionen unter möglicher Anwesenheit von Fluorid-Ionen mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung nachgewiesen werden:
 $4 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow + 24 \text{H}_2\text{O}$ (Berliner Blau)
blauer Niederschlag

2.1 Übung

Entwickeln Sie die Reaktionsgleichungen für die folgenden Ligandenaustauschreaktionen und benennen Sie die entstehenden Komplexe!

1. Hexaquakupfer(II)-Ion + Ammoniak (Koordinationszahl des Amminkomplexes: 4)
2. Hexaquakupfer(I)-Ion + Chlorid-Ionen (Koord.-zahl des Chloro-Komplexes: 4)
3. Diaquasilber(I)-Ion + Fluorid-Ionen (Koord.-zahl des Fluoro-Komplexes: 4)
4. Diaquasilber(I)-Ion + Thiosulfat-Ionen (Koord.-zahl des Thiosulfato-K.: 2)

2.1.1 Lösungen



Diese Reaktion wird in der Fotografie zum Fixieren von Filmen und Papierfotos genutzt. Dabei wird nach dem Entwickeln (= Reduktion der Silber(I)-Ionen des lichtempfindlichen Silberbromids zu metallischem Silber; die durch Belichtung entstandenen Silberkörnchen wirken dabei als Katalysator) das restliche lichtempfindliche Silberbromid mittels Fixiersalz (Natriumthiosulfat) in den wasserlöslichen Dithiosulfatoargentat(I)-Komplex umgewandelt und aus dem Film bzw. Papier ausgewaschen. Erst nach diesem Fixieren ist das Bild lichtecht und der Film bzw. das Papierbild kann dem Licht ausgesetzt werden. Ohne Fixierung würde das verbliebene Silberbromid unter Lichteinfluss nach und nach zu Silber reduzieren und das Foto würde sich schwärzen.