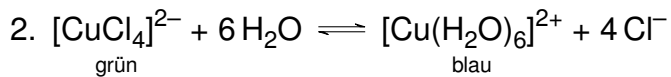
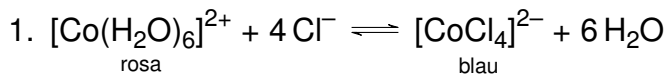


SE Ligandenaustauschreaktionen – Lösungen

einfache Ligandenaustauschreaktionen



Löslichkeitsveränderung durch Komplexbildung – Fällungskaskade

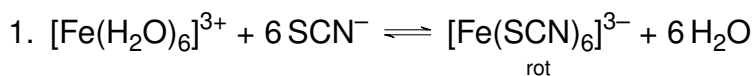
- Fällung:** $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}\downarrow$ (weißer Niederschlag von Silber(I)-chlorid)
- Auflösen unter Komplexbildung:** $\text{AgCl}\downarrow + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \underset{\text{Tetramminsilber(I)-Ion}}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+} + \text{Cl}^-$
- Fällung:** $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}\downarrow + 4 \text{NH}_3$ (gelblicher Niederschlag von Silber(I)-bromid)
- Auflösen unter Komplexbildung:** $\text{AgBr}\downarrow + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \underset{\text{Dithiosulfatoargentat(I)-Ion}}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}} + \text{Br}^-$
- Fällung:** $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}\downarrow + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (gelber NS von Silber(I)-iodid)

Aufgabe

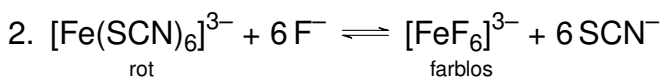
Silberiodid ist nicht in Ammoniaklösung löslich.

Nachweisreaktionen

Nachweis von Eisen(III)-Ionen



Der entstehende Hexathiocyanatoferrat(III)-Komplex ist blutrot gefärbt. Der Ligandenaustausch läuft schrittweise ab, so dass zwischendurch Komplexe mit Wasser- und Thiocyanat-Liganden gebildet werden.

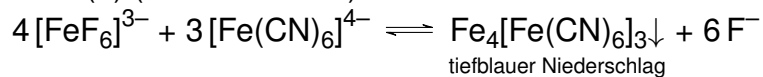


Da der farblose Hexafluoroferrat(III)-Komplex stabiler ist als der rote Hexathiocyanatoferrat(III)-Komplex, kommt es zum Ligandenaustausch und die Lösung entfärbt sich bei Zugabe von Fluorid-Ionen. Auch dieser Ligandenaustausch erfolgt schrittweise.

3. Wenn die Analysensubstanz bereits Fluorid-Ionen enthält

- (a) kommt es mit Thiocyanat-Ionen nicht zur Rotfärbung, da der farblose Hexafluoroferrat(III)-Komplex stabiler ist (siehe 2.).

(b) Mit Kaliumhexacyanoferrat(II) kommt es zur Fällung von Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) („Berliner Blau“):



Bei Anwesenheit von Fluorid-Ionen lassen sich Eisen(III)-Ionen nicht mit Thiocyanat-Ionen nachweisen (höhere Stabilität des farblosen Hexafluoroferrat(III)-Komplexes). Statt dessen kann die Bildung von Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) („Berliner Blau“) mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung (gelbes Blutlaugensalz) zum Eisen(III)-Nachweis genutzt werden.

Nachweis von Eisen(II)-Ionen

stark vereinfacht als Fällung: $3 \text{Fe}^{2+} + 2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow$

Die in Wirklichkeit ablaufenden Reaktionen sind etwas komplizierter. Details dazu siehe z. B. unter http://de.wikipedia.org/wiki/Berliner_Blau

Nachweis von Kupfer(II)-Ionen

Fällung: $2 \text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \underset{\text{brauner Niederschlag}}{\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow}$

Komplexbildung mit Ammoniak: $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 8 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \underset{\text{blau}}{2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Da die Hexacyanoferrat(II)-Ionen gelb gefärbt sind, entsteht eine blau bis grüne Lösung.

Nachweis von Nickel(II)-Ionen

$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \underset{\text{blau}}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$

siehe Abbildung unter <http://de.wikipedia.org/wiki/Nickel#Nickelkomplexe>