Kapitel 6: Komplexe / Löslichkeit

Stichwörter: Lewis-Säure, elektrophil, Lewis-Base, nukleophil, Komplexe, Gleichgewichtskonstante, Ligandtausch, Koordination, Koordinationszahl, Koordinationsgeometrie, Chelat, Titration, Fällung,

Ziel:
- Konzepte von Komplexbildung sind klar
- Fällungen werden als Spezialfall von Komplexbildungen verstanden
- Komplexe werden als dynamische Gleichgewichte verstanden
- Es wird bewusst, dass Fällungen und Komplexe sehr stark von der Umgebung abhängen

Chemische Fragen
- Wie wird das Modell der Komplexbildung experimentell begründet?
- Komplexbildung als dynamischer, stufenweiser Prozess
- Wie können Fällungen provoziert beziehungsweise verhindert werden?
- Konkurrenz und Verdrängung an Metallzentren

Umweltrelevanz
- Sedimentation in Gewässern
- Abwasserreinigung (Fällungsstufe)

Wenn hydratisierte Calciumionen mit Carbonationen zu Kalk reagieren, so werden die Wassermoleküle in der sogenannten ersten Koordinationssphäre der Ca(II)-Zentren durch Carbonat ersetzt.

$$Ca(H_2O)_6^{2+} + HCO_3^- + B \longrightarrow CaCO_3(s) + 6\ H_2O + HB^+ \qquad (a)$$

Die schwächere Base, H_2O, weicht der stärkeren, CO_3^{2-}, und gleichzeitig entsteht ein polynuklearer Komplex. Im mikroskopischen Bild ist der Prozess eine Sequenz von dramatischen molekularen Verrückungen, während das makroskopische Phänomen von viel ruhigerer Art ist.

MIT DEN METALLIONEN AUF REISE DURCH DIE UMWELT

Die **Kationen Na^+ K^+, Mg^{2+} und Ca^{2+}** existieren weit über den Umwelt-pH-Bereich hinaus als Aquaionen und werden auch als solche transportiert. Besondere Anforderungen stellt der Durchtritt durch biologische Membranen**.** Alle vier Ionen sind in der Lage, ihre chemische Hülle sehr rasch zu wechseln. In der Regel bewegen sie sich relativ zu einer stationären (Gestein, Boden) oder quasi-stationären Phase (Makromoleküle, Zellwände, Gewebe). Lange Verweilzeiten resultieren in mineralischer Verpackung, die auch in Organismen an der Tagesordunung ist. Dies betrifft insbesondere Ca(II) in $CaCO_3$ und $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Von den Übergangsmetallkationen sind im Konzentrationsbereich unterhalb 10^{-4} M und pH < 8 die **Aquaionen Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}** in reinem Wasser realistisch im Gegensatz zu V(IV, V), Cr(III), Fe(III), Co(III) und Mo(IV, V, VI). Letztere existieren in Gewässern entweder als kolloidale oder feste Hydroxide, als gelöste oder adsorbierte Komplexe mit organischen Liganden.

METALLAQUAIONEN UND STUFENWEISE KOMPLEXBILDUNG

Metallaquaionen sind experimentell und konzeptionell wichtige Spezies. Definitionsgemäss enthält ein Aquaion nur H_2O in der ersten Koordinationssphäre. Ihre Zahl N ist die Koordinationszahl gegenüber H_2O. Ein Metallsalz liefert nur dann Aquaionen $M(H_2O)_N^{z+}$ beim Lösen, wenn das unvermeidliche **Gegenion X^-** ein "schlechter Ligand" ist. Dies bedeutet, dass X^- das H_2O nicht aus der ersten Sphäre des Aquaions verdrängen kann. Schwache Liganden dieser Art sind die schwachen Basen $X^- = ClO_4^-$, NO_3^-.
Man spricht von Komplexbildung, wenn ein Ligand L in die erste Sphäre eintritt, wie es die Schreibweise (a) suggeriert.

$$M^{z+} + L \longrightarrow ML^{z+} \qquad (a)$$

$$M(H_2O)_N^{z+} + L \longrightarrow ML(H_2O)_{N-1} + H_2O \qquad (b)$$

Mikroskopisch gesehen ist (a) jedoch ein Substitutionsprozess (b). Sehr oft ist es jedoch viel zweckmässiger, die Formulierung (a) zu benützen.

Die Bildung von Komplexen ML_i bei der Zugabe von zusätzlichen Liganden ist dann erwiesen, wenn Effekte aufgezeigt werden, welche mit dem blossen Hinzutreten von frei gelöstem Ligand L nicht vereinbar sind. Für qualitative Zwecke ist eine Farbänderung besonders instruktiv. Aquakomplexe $M(H_2O)_N^{z+}$ von Ionen M^{z+}, welche **q Elektronen** ($1 < q < 9$) mehr als das nächstuntere Edelgas besitzen, sind generell gefärbt. Beim Ersatz von H_2O durch Liganden wie F^-, Cl^-, OH^-, $CH_3CO_2^-$, NCS^-, NH_3, CN^-, ändern sich die Farben. Für q = 0 oder 10 bzw. 10 + 2 sind die Aquaionen farblos.

q = 0		q	(1 < q < 9)			q = 10			q = 10 + 2	
Mg^{2+}	Al^{3+}	1	Ti^{3+}	violett						
Ca^{2+}	Sc^{3+}	2	V^{3+}	blau		Zn^{2+}	Ga^{3+}			
Sr^{2+}	Y^{3+}	3	Cr^{3+}	violett	Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}			Sn^{2+}
Ba^{2+}	La^{3+}	4	Cr^{2+}	blau		Hg^{2+}	Tl^{3+}		Tl^+	Pb^{2+}
		5	Mn^{2+}	rosarot						
			Fe^{3+}	violett						
		6	Co^{3+}	blau						
			Fe^{2+}	hellgrün						
		7	Co^{2+}	rot						
		8	Ni^{2+}	grün						
		9	Cu^{2+}	hellblau						

1. Experiment: Amminkomplexe von Co(II), Ni(II), Cu(II)

In je einem grossen Reagenzglas wird von den **Chloriden** ($CoCl_2$ etc.) dieser Metalle je etwa ein viertel Spatel voll in ca. 10 ml Wasser gelöst, so dass die Farbe der Aquaionen (notieren) klar erkennbar ist. Man säuert mit etwa 10 Tropfen **1 M** Salzsäure (HCl) an und fügt etwa 0,5 g Ammoniumchlorid (NH_4Cl) hinzu. Anschliessend gibt man **tropfenweise** und unter intensivem Schütteln **konzentrierte** Ammoniaklösung (NH_3) zu, bis die Farbe trotz weiterer Zugabe konstant bleibt. Im Protokoll halte man die durchlaufenen Farbänderungen fest.

Nun kontrolliere man, ob die Amminkomplexbildung umkehrbar ist. Zu diesem Zweck transferiert man etwa ein Drittel der Amminkomplex-Lösung in ein weiteres Reagenzglas, gibt die gleiche Menge Wasser zu und tropft sukzessive **1 M** HCl zu. (Änderungen im Farbton?)

Bei Abbruch der NH_3-Zugabe liegen vorwiegend folgende Komplexe vor:

$Co(NH_3)_4^{2+}$, $Ni(NH_3)_5^{2+}$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$,
$Co(NH)_3)_5^{2+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$ $Cu(NH_3)_6^{2+}$

Der Komplex $Co(NH_3)_5^{2+}$ wird von Luftsauerstoff zu braunem $(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5^{4+}$ oxidiert, einem sog. binuklearen Komplex, in dem zwei Co(III) über eine Peroxobrücke verküpft sind, lokale Gruppierung Co(III)-O-O-Co(III). Ist eine Beobachtung gemacht worden, welche eine Farbänderung betrifft, die nicht auf weitere Zugabe von NH_3 zurückzuführen ist?
Die genaue Untersuchung von Lösungen, wie sie im obigen Versuch vorliegen, hat ergeben, dass folgende Gleichgewichte im Spiele sind:

$M^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons M(NH_3)^{2+}$ Cu(II) : $K_1 \approx 1 \cdot 10^{+4}$

$M(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons M(NH_3)_2^{2+}$ Cu(II) : $K_2 \approx 2.10^{+3}$

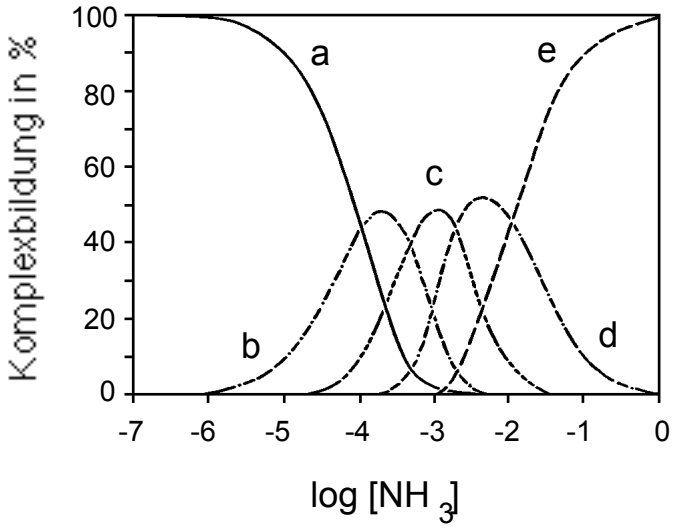
$M(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons M(NH_3)_3^{2+}$ Cu(II) : $K_3 \approx 3 \cdot 10^{+2}$

$M(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons M(NH_3)_4^{2+}$ Cu(II) : $K_4 \approx 1 \cdot 10^{+2}$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \qquad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]}$$

Für jede Zeile gibt es eine zugeordnete sog. individuelle Stabilitätskonstante K_n, und zu jeder Konzentration [L] gibt es ein eindeutiges Verhältnis $[ML_n] / [ML_{n-1}]$, d.h. im allgemeinen liegt die ganze Reihe der Komplexe vor. Die relativen Konzentrationen gehen aus den Stabilitätskonstanten hervor. Diese selbst und die maximale Anzahl koordinierter Liganden L sind

Ausdruck der individuellen Eigenschaften der Zentralionen. Die folgende Abbildung (Berechnung in Übungen) gibt die Verhältnisse für Cu(II), L = NH_3, wieder. Die Kurven a, b, c, d, e geben die prozentualen Anteile der Komplexe $Cu(NH_3)_i^{2+}$, i = 0, 1, 2, 3, 4 an.



ENTSORGUNG:

Die gesammelten Abfälle werden auf einen **pH < 7** gebracht und dann in den Kanister für **saure Metallsalze** gegeben

2. Experiment: Fe(III)-Komplexe

Ca. 0.5 g **Eisen(III)sulfat** ($Fe_2(SO_4)_3$) wird in 2 ml Schwefelsäure (H_2SO_4) **1:4** suspendiert, unter Zugabe von Wasser gut geschüttelt und schliesslich auf ca. 25 ml verdünnt. Diese Suspension wird für die nächste Gruppe stehen gelassen, und man arbeitet mit der Stammlösung der Vorgruppe weiter.

Von dieser Stammlösung wird nun jeweils etwa ein Drittel in zwei kleinere Reagenzgläser transferiert. Zu einem Teil (**a**) gibt man sukzessiv **konzentrierte** HCl zu, zum anderen (**b**) **tropfenweise** Kaliumrhodanid-Lösung (KNCS, **1 M**). In beiden Fällen soll zugegeben werden, bis die Farbe trotz weiterer Zugabe konstant bleibt.

In (**a**) bzw. (**b**) werden Chlorokomplexe $FeCl_n^{3-n}$ bzw. Rhodanokomplexe $Fe(NCS)_n^{3-n}$ gebildet. Der höchste Chlorokomplex von Fe(III) ist der tetraedrische Komplex $FeCl_4^-$, während vom oktaedrischen $Fe(H_2O)_6^{3+}$ aus oktaedrische $Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}^{3-n}$-Komplexe gebildet werden.

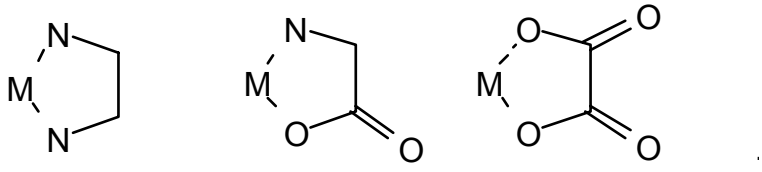
Beide Lösungen (a) und (b) werden nun **pipettenweise** mit Ammoniumfluorid-Lösung (NH_4F, **1 M**) versetzt. Werden Fluorokomplexe gebildet? Wie ist ihre Stabilität zu beurteilen?

ENTSORGUNG:

Die gesammelten Abfälle werden auf einen **pH > 7** gebracht und dann in den Kanister für **alkalische Metallsalze** gegeben

Hinweis: CHELATKOMPLEXE

Wenn ein Ligand wie H_2**O**, **N**H_3, **X**$^-$ (Halogenid), **N**CS^-, NC**S**$^-$, **N**O_2^-, **O**NO^-, **C**N^- nur über ein Ligandatom an einem Metallzentrum koordiniert, so spricht man von **einzähnigen** Liganden. Durch Verknüpfung von Ligandgruppen über inerte Ketten kann man zu sog. mehrzähnigen Liganden gelangen, die über zwei oder mehr Ligandatome koordinieren. Besonders augenfällig ist dies etwa für Ethylendiamin $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (Kurzzeichen en), Glycinat $H_2NCH_2CO_2^-$ und Oxalat $C_2O_4^{2-}$, welche alle zweizähnig in Erscheinung treten können, unter Ausbildung von sog. Chelatringen, und zwar Chelat-5-Ringen, wie die Skizze zeigt.



Es gibt nur eine sehr beschränkte Zahl von Ligandatomen, die sich so in mehrzähnigen Liganden einbauen lassen, dass sie lokalisierte Haftstellen für Metallzentren darstellen. Es sind dies O, S, N, P, As, wobei O, S und N jene sind, von denen die Natur Gebrauch macht. Chelatkomplexe haben höhere Stabilitätskonstanten als vergleichbare Komplexe mit einzänhigen Liganden.

FÄLLUNGSREAKTIONEN

Eine Lösung von Calciumchlorid oder -nitrat enthält ausschliesslich freie, hydratisierte Ionen Ca^{2+}, Cl^- bzw. NO_3^-. Bei Zugabe von Fluoridionen (Quelle: NaF oder NH_4F) fällt CaF_2 aus. Als begehrtes Mineral Flussspat trat dieser Festkörper in der Natur auf (offenbar sind die meisten Lager ausgebeutet).

Welche molekularen Prozesse haben sich bei der Fällung abgespielt? Offensichtlich ist die Wasserhülle des Ca^{2+}_{aq} ersetzt worden, aber es wurde nicht einfach eine Reihe von mononuklearen Komplexen CaF^+, CaF_2, CaF_3^-... mit gemischter Ligandhülle gebildet! Im Festkörper CaF_2 ist jedes Ca^{2+} von 8 F^- umgeben, und jedes F^- von 4 Ca^{2+}. Es liegt also ein Verband vor, den man gedanklich in sehr viele lokale Komplexe aufteilen kann, ein sog. polynuklearer Komplex. Das Phänomen der Fällung von CaF_2(s) zeigt, dass hypothetische mono-nukleare $CaF_2(H_2O)_x$, x = 4 oder 6, unstabil gegenüber CaF_2 sind. Es gibt viele Beispiele solcher "alles oder nichts"-Situationen: entweder nur Aquahülle oder total erneuerte Umgebung im Festkörper und praktisch keine Zwischenglieder, d.h. gemischte Umgebungen in mononuklearen oder kleinen polynuklearen Komplexen.

LÖSLICHKEITSBEDINGUNGEN UND BEEINFLUSSUNG DER LÖSLICHKEIT

Am Beispiel von PbI_2 und PbC_2O_4 sollen die Implikationen der thermodynamischen Bedingungen für das Gleichgewicht in Systemen, welche Bodenkörper und Lösungsphase einschliessen, demonstriert werden.

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,I^- \qquad (1)$$

Gleichgewichtsbedingung:

$$[Pb^{2+}]\cdot[I^-]^2 = K_{so} \qquad \text{(p, T, Medium fixiert)} \qquad (2)$$

Die Konstante K_{so} wird allgemein Löslichkeitsprodukt genannt. Für schwerlösliche Körper ist $K_{so} << 1$, und man tabelliert meistens den logarithmischen Wert.
Für Raumtemperatur und verdünnte Elektrolytlösungen gilt

$$PbI_2(s): \quad K_{so} \approx 10^{-8} \ [M^3] \qquad (3)$$

Die Beziehung (3) gilt für die Gleichgewichtspartner in (1) und wenn Pb^{2+} und I^- die einzigen Partikel der Lösungsphase sind, die im Gleichgewicht mit $PbI_2(s)$ auftreten. Dadurch lässt sich mit (3) auch die Löslichkeit von PbI_2 berechnen.

Aufgabe: Wieviel PbI_2 (s) geht in Lösung, wenn dieses
a) in reinem Wasser
b) in 0,1 M NaI
c) in 0.1 M $Pb(NO_3)_2$
suspendiert und equilibriert wird?
Angaben in g PbI_2 gelöst pro Liter Lösung.

Wenn die Aufgabe gestellt ist, die Löslichkeit von $PbI_2(s)$ in einer wässrigen Suspension zu erhöhen, so lehrt (2), dass die Konzentration von Pb^{2+} bzw. jene von I^- herabgesetzt werden muss. Ein guter Komplexbildner für Pb^{2+} ist der Chelatligand Ethylendiamintetraacetat, Y^{4-}.

3. Experiment: Erhöhung der Löslichkeit von PbI_2 durch Komplexbildung des Pb^{2+}

Man löst 80 mg Bleinitrat [$Pb(NO_3)_2$] in 2 bis 3 ml Wasser. Diese klare Lösung wird nun mit 80 mg Kaliumiodid (KI), gelöst in 2 bis 3 ml Wasser, versetzt. Dabei bildet sich sofort gelbes Bleiiodid (PbI_2) (genaue Menge berechnen).

Die gebildete Suspension von **PbI_2** wird auf etwa 10 ml verdünnt und mit der **äquimolaren** Menge EDTA (Komplexon III, M = 372.24 g/mol; **berechnen**) versetzt. Dann wird langsam, vorsichtig und unter ständigem schütteln **1M** Natriumhydroxidlösung (NaOH) zugetropft, dass gerade eine klare Lösung entsteht (pH auf etwa 6 einstellen).
Diese Lösung wird nun in zwei Teile aufgeteilt. Zu Teil A wird **gesättigte** Zinkchlorid-Lösung ($ZnCl_2$) zugetropft (Beobachtung), Teil B wird mit 5 ml Wasser verdünnt und anschliessend tropfenweise mit **konz.** HCl versetzt. Beobachtung und Interpretation!

Toxizität von Blei-Verbindungen:
Bleiverbindungen sind giftig und können vor allem bei andauernder Exposition zu chronischen Schädigungen führen. So ersetzt Blei unter anderem Calcium in den Knochen. Blei kann zudem bei Frauen zu Unfruchtbarkeit führen.

ENTSORGUNG:
Die Abfälle aus Versuch 3 werden in den Kanister für **saure Metallsalze** gegeben

4. Experiment: Änderung der Kristallstruktur von $CoCl_2$ druch erhitzen

Eine halbe Spatelspitze Kobaltchlorid ($CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$) wird in ein trockenes Reaglenzglas gefüllt. Nun wird das RG mit dem Föhn erhitzt. Durch die Hitze wird “Kristallwasser” aus dem Salz entfernt, anstatt von Wasser ist das Cobaltion nun von Chlorid umgeben, es liegt eine **Ionengitter-Struktur** vor. Beobachtungen?

Geben Sie nun **wenig** Wasser zu, so dass sich das $CoCl_2$ gerade löst. Heizen Sie nun die Lösung kurz mit dem Föhn und lassen Sie diese anschliessend wieder abkühlen. Beobachtung?

5. Experiment: Lösen von $Co(C_2O_4)$ (s) im Überschuss von Oxalat

Nehmen Sie die Chloridlösung aus Experiment 4 und geben sie ca. 2 ml deionisiertes Wasser zu. Geben sie nun ca 6 Tropfen **konzentrierte** Kaliumoxalatlösung [$K_2(C_2O_4)$] zu. Es wird eine Trübung der Probe eintreten (eine Fällung beginnt). Dieser Prozess ist langsam, sie brauchen Geduld, damit der Versuch funktioniert.
Geben Sie nun unter Schütteln **langsam** und tropfenweise weitere **konzentrierte** Kaliumoxalatlösung zu. Die Fällung wird zunehmen und die Probe bleicht aus, bis sie fast farblos ist. Nun wird etwas schneller mit Oxalat bis zur klaren, lilafarbenen Lösung versetzt.

ENTSORGUNG

Der Abfall aus Versuch 4/5 wird in den Kanister für **saure Metallsalze** gegeben.

Stabilitätskonstanten der Oxalatokomplexe:

K_1 $5 \cdot 10^4$

K_2 100

K_3 25;

K_{so} $4 \cdot 10^{-9}$