

## Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite [http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen\\_experimentalvortrag.html](http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html) eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite [www.chids.de](http://www.chids.de) weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Protokoll des Lehrstuhls Vortrag  
Stabilität von Komplexen 19.11.81

Gliederung

1.1.3

- 1) Einführung  
Begriffe vorstellen: Komplex,  
Koordinationszahl, Aquokomplex  
Ligandensubstitution,  
Komplexstabilität.
- 2) Qualitative Beschreibung der Stabilität am  
Bsp. eines Liganden austausches bei  $Fe^{3+}(aq)$
- 3) quant. Beschreibung der Stabilität als  
thermodyn. Größe (Messung von  $\beta$  u.  $K$ )
- 4) Chelat-Komplex / Effekt
- 5) Anwendung des Chelat-Effekts in der Ana-  
lytik
- 6) Thermischer Abbau / Entwässerung von  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
- 7) Kinetik / Bedingungen der Stabilität

Qualitative Beschreibung der Stabilität am Bsp.  
des Liganden austausch. eines  $Fe^{3+}(aq)$

va)  $Fe^{3+}(aq)$  als Kationsäure

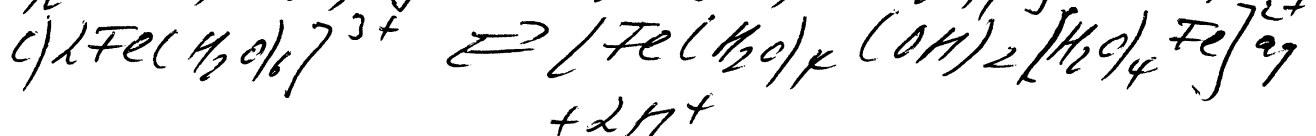
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  fast farbloses, etw. violetteres  
Salz

$Fe(NO_3)_3$  0,1 M - Lsg Farbe: gelbbraun

a) pH-Wert feststellen

pH  $\approx$  1,5

wahrscheinliche Protolysereaktionen

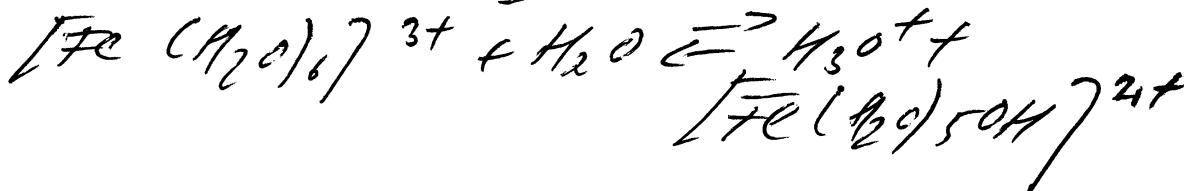


gelbe Farbe durch Aquo hydroxo Komplexe hervorgerufen

In wässriger Lsg spaltet das hydratis.  $Fe^{3+}$  ein  
Proton ab  $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}(aq)$

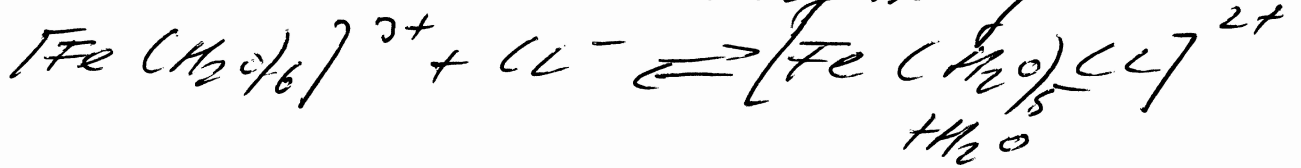
b) Entfärbung der  $Fe^{3+}$  Lsg (aq)

mit verd.  $HNO_3$



V<sub>2</sub>) Bildung des Chlorokomplex

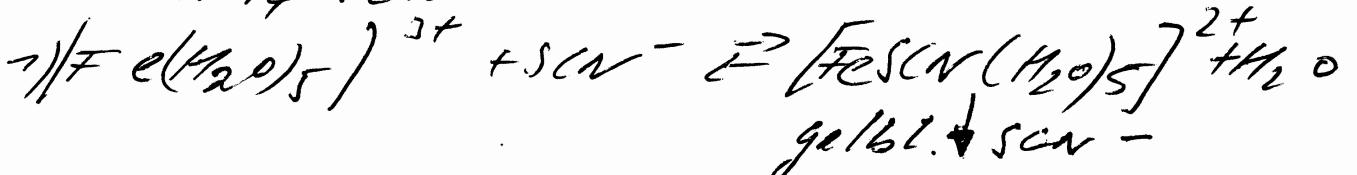
→ Gelbfärbung



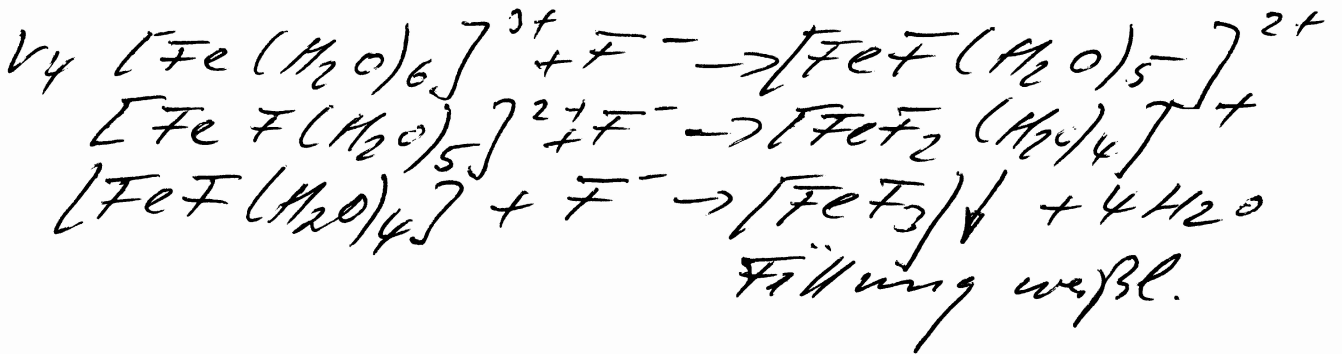
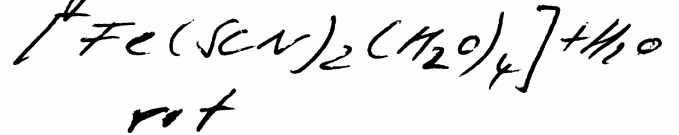
u. a. Chlorokomplexe

V<sub>3</sub>) schrittweise Substitutionen mit

$\text{NH}_4\text{SCN}$



u. a. Niveauprojektor



V<sub>5</sub> NaCl (0,1 M),  $\text{NH}_4\text{SCN}$  verd., ges. NaF werden nacheinander zugegeben

→ Stabilitätsreihenfolge



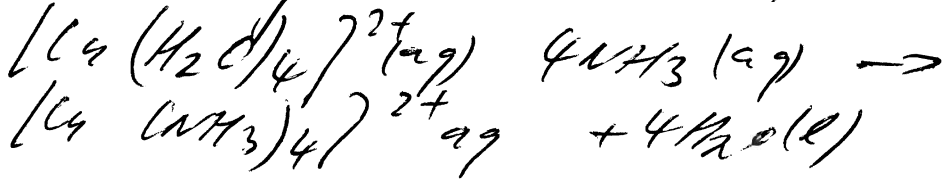
Deutung / Erklärung: empirische Regeln  
harte / weiche Liganden  
lit: Jernutth. Komplexchemie  
Lösungen etc.

# Quantitative Beschreibung der Stabilität als thermodyn. Größe

Ableitung von  $K$  und  $\beta$

Lit.: Demuths / Kober: komplex chemie  
Versuch 6:

In einem von 2 Bechergläsern mit je 100 ml 0,01 M  $Cu^{2+}$   $Cl^-$  gibt man 8-10 ml konz.  $NH_3$  ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ). In beide Bechergläser werden  $Cu$ -Streifen getaucht, die Bechergläser sind mit einem Stromschluss ( $NH_4NO_3/KNO_3$ ) verbunden. Die Spannung wird mit einer hochohm Voltmeter gemessen. (oder Spannkette nach Faraday / Kuhn benutzen).



$$bl. \quad \beta = K_f = \frac{c[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{c[Cu^{2+}] \cdot c^4[NH_3]} \quad lit. \quad \beta = 10^{13}$$

$$c[Cu(NH_3)_4]^{2+} \approx 0,01 \text{ M}$$

$$c[NH_3] = 1 \text{ mol/l}$$

$$c[Cu^{2+}] = ?$$

Nernst Gl:  $E = E_0 + \frac{0,057}{2} \log(Cu^{2+})$

Konz. Kette:  $\Delta E = \frac{1}{2} \cdot 0,057 \cdot (\log Cu^{2+})$

$$\log Cu^{2+} = \frac{\Delta E}{\frac{1}{2} \cdot 0,057}$$

gemessen wurde z.B. 460 ml

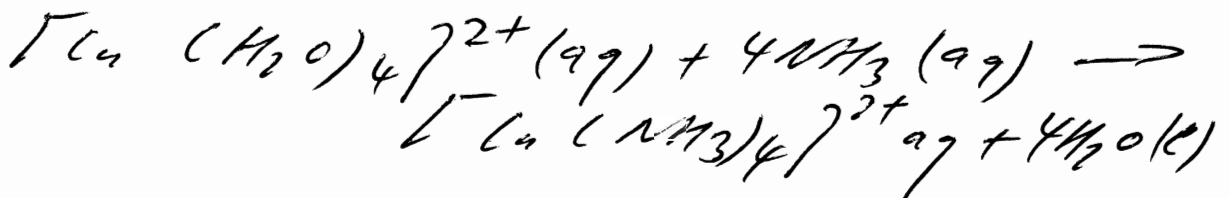
$$\lg \ln^{2+} = \frac{460}{2 \cdot 0.057} = 15.6$$

$$c = 10^{-15.6}$$

$$\beta = \frac{10^{-2}}{10^{-15.6}} = \underline{\underline{10^{13.6}}}$$

### Messung von K

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$



$$\Delta G = \Delta H$$

$\Delta S = 0$ , keine Teilchen, keine  
Bedingungsänderung

$$\ln K = \frac{\Delta H}{RT}$$

$\Delta H$  durch  $\Delta T$  (Bedmann  
bestimmen

Titelwerte

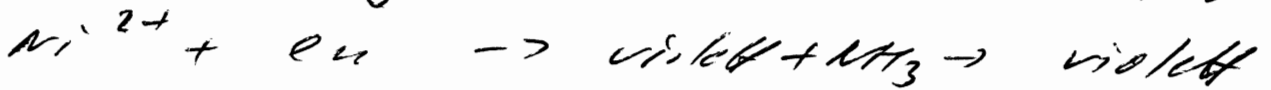
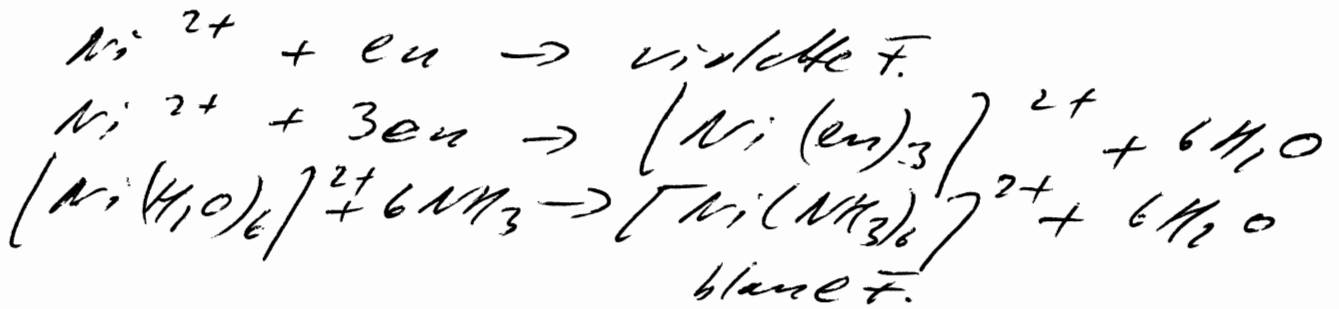
Versuch: 200 ml 0.2 M  $\text{CaSO}_4$  (l) + 200 ml  $\text{NH}_3$  (konz)  
 $\Delta T$  mit Bedmann gemessen

z.B.:  $\Delta T = 2.5 \text{ K}$ ;  $\Delta H = 78.1 \text{ kJ/mol}$   
gemessen bei  $20^\circ\text{C}$

$$\lg K = \frac{\Delta G}{2.303RT} = \frac{78100}{2.303 \cdot 8.3 \cdot 293} = \underline{\underline{13.2}}$$

# Chelat-Komplexe / Effekt

Versuch: Stabilitätsverhältnisse  
am Ni amminen Komplex



=> en Komplex ist stabiler

Weshalb?

Nach -RT lnK = ΔH - TΔS ist ein Komplex  
umso stabiler, je mehr bei seiner Synthese  
die Entropie zunimmt

Chelat Effekt ist nach Gills Helmholtz ein  
entrop. Effekt, weil sich die Teilchenzahl  
der en-Reaktion erhöht.

Struktur von en.

Versuch: Anwendung des Chelat-Effekts

Mg-Titrationen

Lit: AC-Praktikum (E. Gestner), Merck Firmen-  
schrift etc.

(Wichtig Pufferung, pH-Wert) verwendet wurde  
EDTA 0,01 mol/l

Themen der Abbau eines Komplex  
Entwässerung von  $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
Versuch:

Geräte: Rundkolben, D-Kühler,  
Wasserschludel

Tit: Praxis der Naturwissenschaften  
Chemikalien:  $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Toluol  
Durchführung:

In den Rundkolben werden 1g (19,5g)  
 $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  eingewogen mit Toluol bis  
etwa zur Hälfte übergeben u. zumdrehen  
schüttelt. mit Toluoldampf destilliert  
 $\text{H}_2\text{O}$  (azeotrop) über, kondensiert im Kühler  
sammelt sich und entweicht mit in  
Wasserschludel. Toluol leitet von Zeit  
zu Zeit in den Kolben zurück

Duswertung:

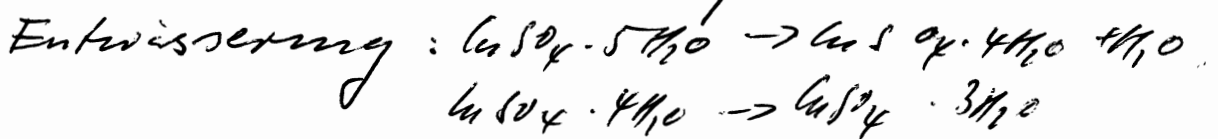
$\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (19,6g)  $\text{H}_2\text{O} = 5,5 \text{ ml}$

ausgegeben

$$n_{\text{CaSO}_4} = \frac{239,5}{19,57} = \frac{18,4}{5,59} \quad n = 3,9$$

Formel  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

1  $\text{H}_2\text{O}$  konnte nicht ausgebricht werden



Bei 220°C völlige Entwässerung zum  $\text{CaSO}_4$   
H-Brückenbindg an  $\text{SO}_4$  bindet ein  $\text{H}_2\text{O}$  zu stark!



V B

0,5 m 10  $\bar{11}$  Gy + conc HCl  $\rightarrow$  Blaufärbung  
Zugabe von  $H_2O \rightarrow$  Farbwechsel  
rosa

Probleme: Konzentrationsabhängigkeit  
d. Ligandenaustauschs

V C  $Co^{2+}$  Gy mit conc-Gy gesättigt  
vorsehen  $\rightarrow \phi$   
erhitzen im Wasserbad  $\rightarrow$  Blau  
abkühlen im Eisbad  $\rightarrow$  Rosa

Probleme: endotherme Reaktion

V B  $\rightarrow$  MWG

V C  $\rightarrow$  Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS$$

$\Rightarrow$  Stabilität ist konz u. Temp abhängig.

u. Fritsche