

Hinweis

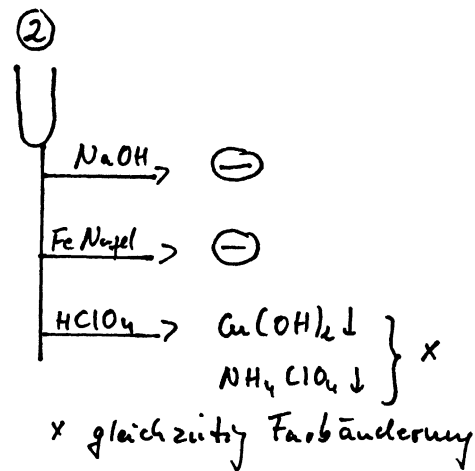
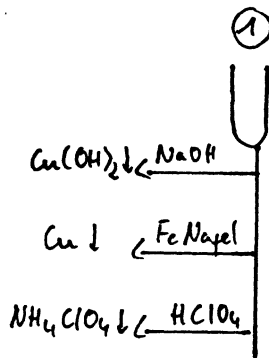
Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, 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 eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

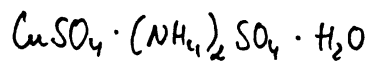
Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Wätere Untersuchung:

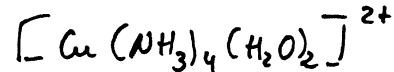


Ergebnis

Doppelsalz



Komplex



Versuch 3 : Bestimmung der Koordinationszahl

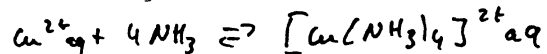
Geräte : 7 Reagenzgläser

Chemikalien : 1M CuSO₄-lsg, NH₄NO₃, 1M NH₃, H₂O

Durchführung : Es werden jeweils 1 ml 1M CuSO₄-lsg vorgelegt und mit je 3g NH₄NO₃ versetzt, um eine Fällung von Cu(OH)₂ zu vermeiden! Zu den Reagenzgläsern werden unterschiedliche Mengen 1M NH₃ gegeben und anschließend auf etwa gleichhohen Flüssigkeitsstand durch H₂O Zugabe gebracht.

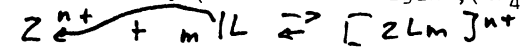
RG Nr.	1	2	3	4	5*	6	7
ml CuSO ₄	1	1	1	1	1	1	1
g NH ₄ NO ₃	3	3	3	3	3	3	3
ml NH ₃	-	1	2	3	4	5	6
ml H ₂ O ~	11	10	9	8	7	6	5

* Ab RG Nr 5 tritt keine weitere Farbänderung auf, da 1 Äquivalent der Metallionlösung 4 Äquivalente der Ligandenlösung entsprechen. Der Komplex hat folglich die Koordinationszahl 4 hinsichtlich NH₃



Lewis-Säure-Base-Reaktion

Der Ligand ist die Lewis-Base, (=Elektronendonator), das Zentralion die Lewis-Säure = Elektronenakzeptor. Folglich können nur Ionen oder Moleküle mit freien Elektronenpaaren als Liganden wirken. (zB Ammoniak. Ligand, (NH₄)₂SO₄ ⊖)

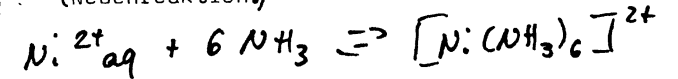


Versuch 4 : Säure-Base-Reaktion nach Lewis

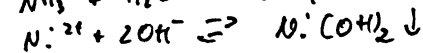
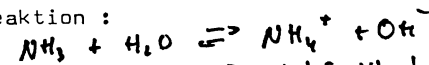
Geräte : Tropfpipetten, Reagenzglas

Chemikalien : Konzentrierte NiCl₂-lsg, 2M NH₃, Konz NH₃

Durchführung : Es wird eine stark konzentrierte NiCl₂-lsg angesetzt, dann durch langsame Zugabe von zunächst 2M NH₃ und konz NH₃ wird eine Reihe von Farbnuancen erreicht, grün-blau. Durch unterschiedliche Konzentrationen des Ammoniaks wird der Effekt deutlicher. Zwischenzeitig fällt eine Schicht von Ni(OH)₂ (Nebenreaktion.)



Nebenreaktion :

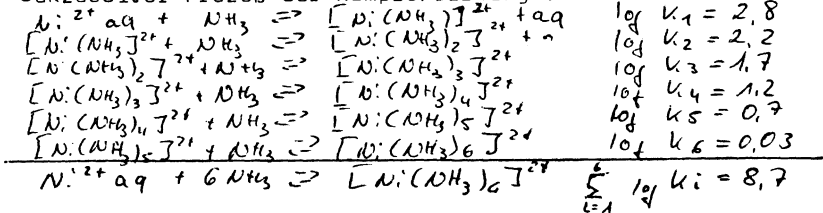


Die Komplexbildung kann nach dem Massenwirkungsgesetz beschrieben werden :

K = $\frac{[Ni(NH_3)_6^{2+}]}{[Ni^{2+}] \cdot [NH_3]^6}$

Dabei ist K die Komplexbildungskonstante gleich der Komplexstabilitätskonstante.

Sukzessiver Prozeß der Komplexbildung :



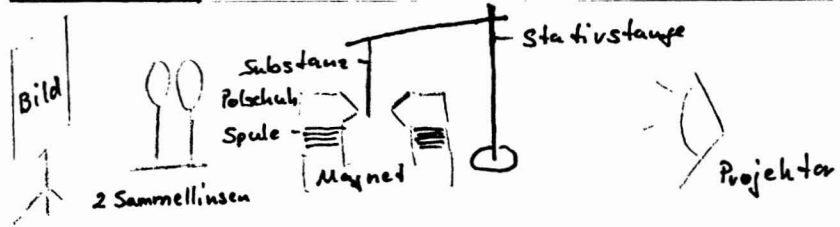
Versuch 5 : Untersuchung von high-spin, low-spin Komplexen

Geräte : Projektor, Hufeisenmagnet, Spulen mit 250 Windungen, 2 Sammellinsen, Stativstange mit Glasstab und Muffe, 2 Glasröhren Durchmesser von 3mm, evtl. Amperemeter, Transformator.

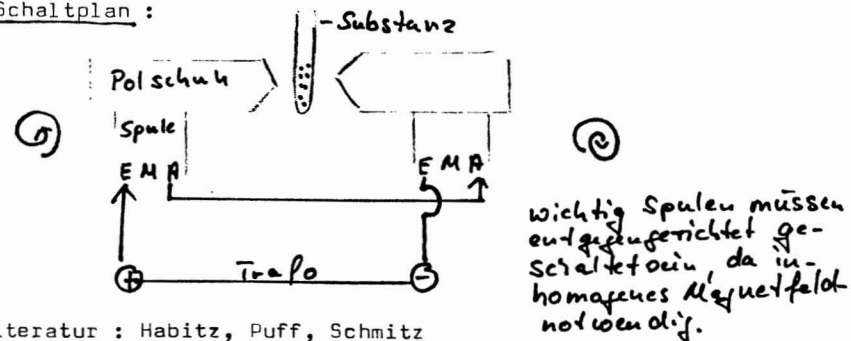
Chemikalien : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, FeSO_4 .

Durchführung : FeSO_4 sowie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ werden fein pulverisiert und in die Glasröhren gefüllt, diese dann verschlossen. Diese Röhren werden an einen Glasstab gehängt und in ein inhomogenes Magnetfeld gebracht, eine Spannung von 6-7 A angelegt und durch einen Projektor an die Wand projiziert.

Versuchsaufbau :



Schaltplan :



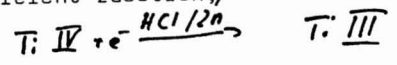
Literatur : Habitz, Puff, Schmitz Du Mont, chem. Unterrichtsversuche Darmstadt 1976, S.317.

Erläuterung : Moleküle mit mindestens einem ungepaarten Elektron orientieren sich in einem inhomogenen Magnetfelds in Feldrichtung des Magneten und werden in das Magnetfeld hineingezogen, also zum Polschuh hin (= paramagnetisches Verhalten.) Bei Molekülen mit gepaarten Elektronen werden durch das Magnetfeld die Elektronenwolken etwas verzerrt, ein schwacher Strom kann fließen, dessen magnetische Wirkung dem des Magnetfeldes entgegengerichtet ist, er wird folglich vom Magnetfeld abgestoßen und zeigt diamagnetisches Verhalten.

Versuch 6a: Reduktion von Ti IV zu Ti III

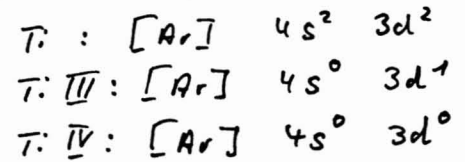
Geräte : Tropfpipetten, Reagenzgläser
Chemikalien : TiCl_4 unter N_2 -Gas, da stark hykroskopisch, auch Tropfpipette mit N_2 spülen (HCl-Gas entweicht), Zinkgranalien, konz HCl.

Durchführung : HCl wird vorgelegt, dazu gibt man wenige Zinkgranalien, in dieses Gemisch werden nun vorsichtig einige Tropfer TiCl_4 gegeben, es tritt eine heftige Reaktion ein. Kurze Zeit später färbt sich die zuvor farblose Lösung violett, es ist das Ti III entstanden. (Ersatzpipetten bereithalten, da die Pipetten sich leicht zusetzen.)



Erläuterung : Die Ti IV-Verbindung ist farblos, da eine $3d^0$ -Elektronenkonfiguration vorliegt, es kann folglich kein Licht absorbiert werden, um ein Elektron in den eg-Zustand zu überführen. Durch die Reduktion erhalte ich eine $3d^1$ -Konfiguration. Dieses Elektron kann Licht aus dem gelben Bereich absorbieren, die Komplementärfarbe erscheint, wir sehen die Ti III-Verbindung ist violett. * aus dem sichtbaren Bereich

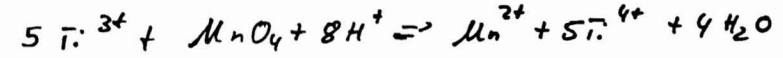
Elektronenkonfiguration :



Versuch 6b : Ti III ein starkes Reduktionsmittel

Geräte : Tropfpipetten, Reagenzgläser
Chemikalien : schwache KMnO_4 -Lösung, Ti III-lsg aus 6a.

Durchführung : Die KMnO_4 -Lösung wird vorgelegt, dazu gibt man solange Ti III-Lösung hinzu bis sich die Lösung entfärbt, wichtig ist dabei, daß kein HCl/Zn-Gemisch mitkommt, dieses Gemisch entfärbt ebenfalls KMnO_4 !



Ti III ist ein starkes Reduktionsmittel, es ist bestrebt seine Edelgaskonfiguration erneut anzunehmen.

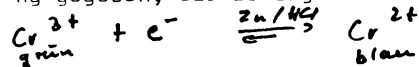
Versuch 7 : Abhängigkeit Δ_0 vom Zentralatom am Beispiel

Cr II / Cr III

Chemikalien : Konz HCl, Zinkgranalien, $CrCl_3$ in H_2O gelöst und über eine Woche stehen gelassen, da Hydratisomerie !

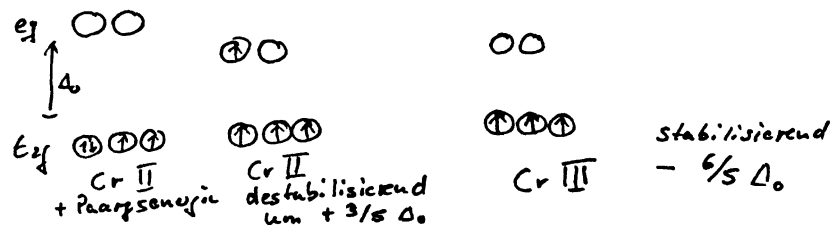
Geräte : Tropfpipetten, Reagenzgläser.

Durchführung : Reduziert wird eine CrIII-lsg mit Zn/HCl. Um eine eindeutige Reaktion zu erhalten muß diese sehr heftig verlaufen, Dauer ca 4 Min. Die Reduktion ist beendet wenn die Lösung sich hellblau verfärbt. Die blaue CrII-lsg wird in ein trockenes Rg gegeben, die Lösung erscheint nun dunkelgrün.



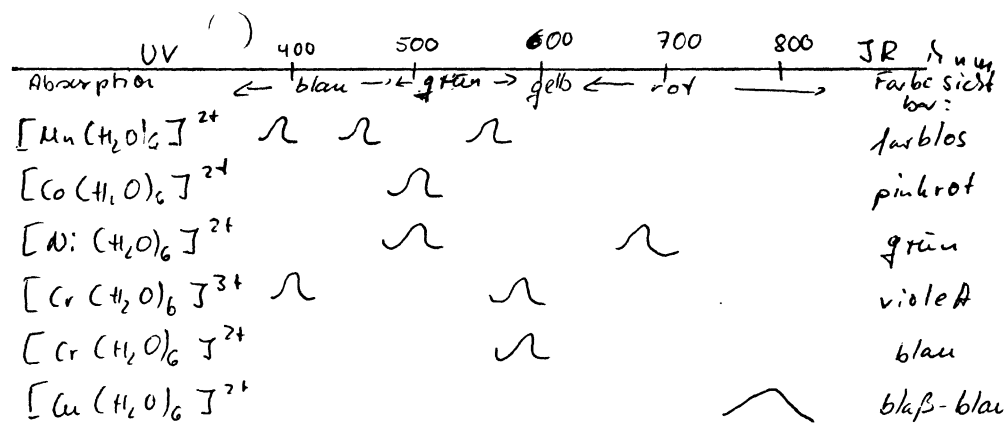
Die Stabilität von Cr III besteht aufgrund :

1. höhere Ladung, damit stärkere Anziehung
2. Größere KFSE, da nur t_{2g} Niveaus besetzt werden und keine Paarungsenergie aufgewendet werden muß.

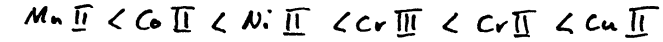


Ableitung der Spektrochemischen Reihe der Zentralionen.
Die Hex-aquo-Komplexe erhält man, indem man die entsprechende Chloride in Wasser löst.

$[M_n(H_2O)_6]^{2+}$	Farbe	Absorption	λ_{nm}
Mn II	farblos rosa	blau + grün	450, 550
Co II	pink rot	grün	500
Ni II	grün	blau + gelb	500, 675
Cr II	blau	gelb	575
Cr III	grün, violett	gelb, blau	400, 575
Cu II	blau, blau	rot	800



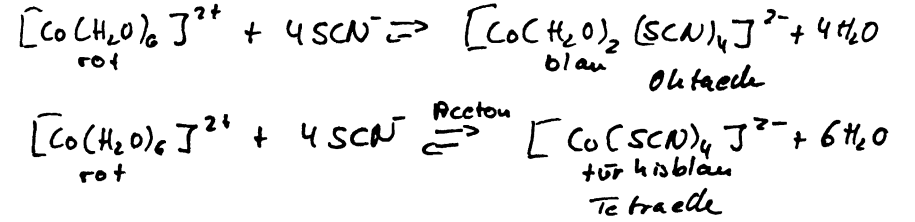
Spektrochemische Reihe der Zentralionen :



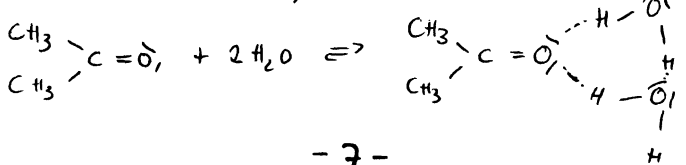
Versuch 8 : Abhängigkeit Δ_0 vom Liganden

Geräte : Reagenzgläser, Erlenmeyerkolben, ...
Chemikalien : 0,05M $CoCl_2$ -lsg, NH_4SCN -fest, H_2O , Aceton.

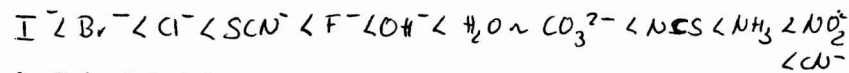
Durchführung : Eine 0,05 M $CoCl_2$ -lsg, ca 8ml werden vorgelegt. Zu dieser schwach rosa gefärbten Lösung gibt man 3g NH_4SCN , die Farbe der Lösung schlägt nach dunkelblau um. Die Reaktion ist reversibel, wie wir nach Zugabe von H_2O sehen. Durch versetzen der Lösung mit Aceton, färbt diese sich türkisblau, es tritt ein Koordinationszahlwechsel von 6 - 4 ein.



Wasser ist ein stärkerer Ligand als SCN, es tritt eine Verschiebung der Lichtabsorption vom kurzwelligeren Bereich zum langwelligeren hin. Aceton setzt das „lokale Angebot“ der H_2O Moleküle herab, da stärkere Dipolmomente zwischen der Carbonylgruppe des Ketons und dem Wasser wirken, zwischenzeitlich kann sich sogar ein Hydrat bilden,



Für ein gegebenes Zentralion kann man die Absorptionsmaxima vergleichen und daraus die Spektrochemische Reihe der Liganden aufstellen :



Am Beispiel folgender Kobaltkomplexe sehen wir, wie durch sukzessives Ersetzen schwächerer Liganden durch stärkere das Spektrum wiedergegeben wird.

Komplexe	Farbe sichtbar	Absorption λ_{max}
$[Co(CO_3)_3]^{3-}$	grün	rot 770-625
$[Co(CO_3)_2(NH_3)_2]^-$	blau	gelb 570
cis $[Co(H_2O)(NH_3)_4]^{2+}$	violett	gelb, grün 560-500
$[Co(CO_3)(NH_3)_4]^{+}$	rot	grün 560-490
$[Co(NO_2)_6]^{3-}$	gelb	blau 480-435

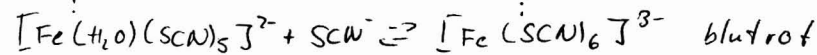
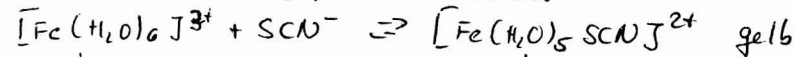
Die Synthese der entsprechenden Verbindungen ist dem Anhang zu entnehmen.

Versuch 9 : Weitere Komplexreaktionen.

Geräte : Reagenzgläser

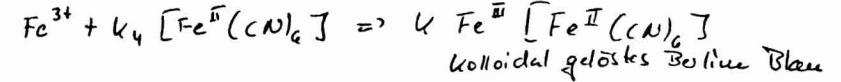
Chemikalien : $FeCl_3$, $KSCN$; $FeCl_3$, $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$

Durchführung : Zu einer wässrigen $FeCl_3$ -Lsg werden Spuren von $KSCN$ gegeben, die Lösung färbt sich deutlich gelb, bei weiterer Zugabe von $KSCN$ orange, rot bis blutrot.

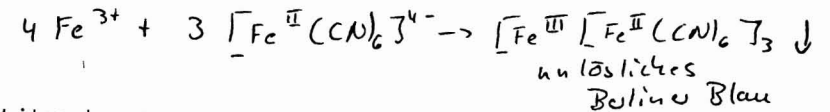


Auch diese Reaktion stellt einen sukzessiven Prozeß dar, wobei H_2O durch einen schwächeren Liganden substituiert wird.

Zu einer Fe^{3+} -Lsg gibt man wenig $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ die Lösung färbt sich blau, bei Fe^{3+} hat sich kolloidal gelöstes Berliner Blau gebildet, bei Fe^{3+} im Überschuß unlösliches.



Bei Fe^{3+} im Überschuß



Literatur :

- H.R. Christen : Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Sauerländer-Salle 1977
- R. Demuth/F. Kober : Komplexchemie experimentell, Reihe Studienbücher Chemie Diesterweg-Sasse Sauerländer 1980
- W. Glöckner : Die Komplexverbindungen, Verlag Deubner u. Co KG Köln 1977
- Holleman/Wiberg : Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter Berlin 1976
- Jander/Blasius : Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Hirzel-Verlag Stuttgart 1976
- F. Kober : Grundlagen der Komplexchemie, Salle-Sauerländer 1979
- Mahr/Fluck : Anorganisches Grundpraktikum, Chemie-Verlag Weinheim 1976
- Stapf/Rosaa : Chemische Schulversuche, Bibl. Chemie unter VD 100/
- Zeitschriften : Praxis der Naturwissenschaften Chemie, Heft 5 1982, R. Demuth : Farbigkeit von Komplexverbindungen; ihre Behandlung in der Schule.
- : Chemische Experimente Didaktik 2, 57-62, Thieme G. Wittke : Ein Funktionsmodell zur Veranschaulichung der Farbigkeit von 3d-Metall-Koordinationsverbindungen- Prinzip, Aufbau und begleitende Demonstrationsversuche mit Co III-Komplexen.
- Sowie Gerstner : Skript zum Seminar, Karteikarten, Sammlung von Schulversuchen Buch : Habitz/Puff/Schmitz Du Mont, chem. Unterrichtsversuche, Darmstadt 1976.