

Hans-Dieter Barke, Frank Bäuerle, Mark Krasenbrink

23. WERNER – Schöpfer der Komplexchemie

Die Komplexchemie stellt bis heute einen Schwerpunkt im Bereich der chemischen Forschung dar: kaum eine andere Thematik oder Verbindungsklasse wird in solchem Umfang von der Wissenschaft bearbeitet wie die Fragen nach Eigenschaften und Struktur von Komplexverbindungen. Durch aktuelle Forschungen sind Komplexverbindungen in alle Bereiche des alltäglichen Lebens vorgedrungen, sie spielen bis in großtechnische Anwendungen hinein eine bedeutende Rolle. Beispielsweise wird zur Herstellung von Aluminium im ersten Schritt das Aluminiumhydroxid aus dem Mineral Bauxit mit Natronlauge durch Komplexbildung gelöst:



In den Lehrplänen für den Chemieunterricht sind Komplexreaktionen als Donator-Akzeptor-Reaktionen in der Sekundarstufe II zwar vorgesehen und in Schulbüchern thematisiert, allerdings wird nach Befragungen von Chemielehrern und Lehrerinnen übereinstimmend geäußert, dass keine Zeit für die Komplexchemie bleibt [1]. Da aber im Unterricht die Kupfersalze oftmals eingesetzt werden, sollte die hellblaue Lösung mit den Hexaaquakupfer-Komplexen an einer Stelle beschrieben werden (vgl. Abb. 23.1), gern auch die Zugabe von Ammoniak-Lösung und die Bildung der tiefviolett färbenden Tetraamminkupfer-Komplexe:

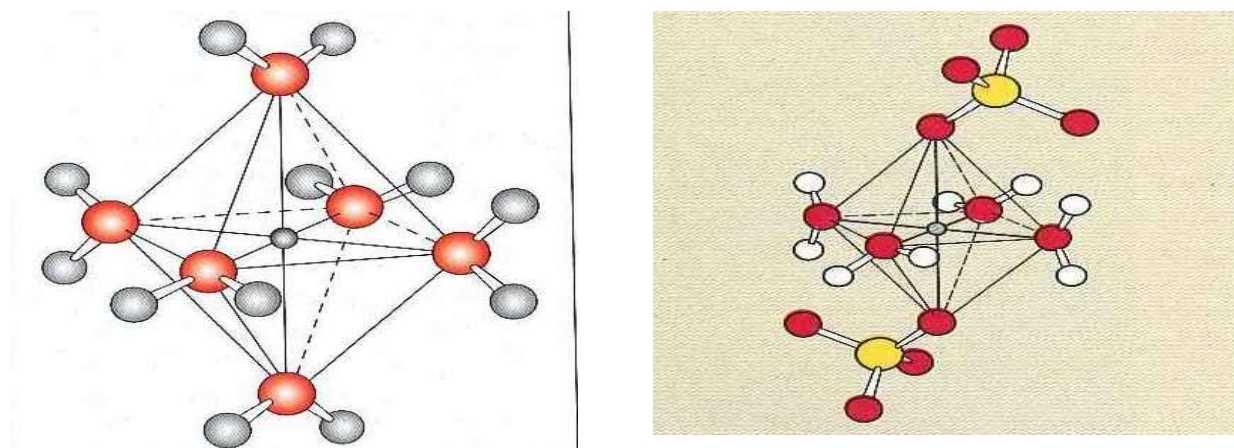
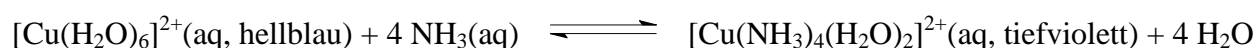


Abb. 23.1: Struktur des Aquakupfer-Komplexes in Lösung und im festen Kupfersulfat-hydrat [2]

Es ist zu erkennen, dass in der Lösung das Kupfer-Ion von sechs H_2O -Molekülen so umgeben ist, dass insgesamt eine Oktaederform entsteht – der Komplex ist wegen der Ladung des Kupfer-Ions zweifach positiv geladen. Im festen Kristall bindet das Kupfer-Ion vier H_2O -Moleküle in der Ebene, an gegenüber liegenden Ecken des oktaederförmigen Komplexes bindet jeweils ein O-Atom des Sulfat-Ions. Bei Reaktionen mit NH_3 -Molekülen können bis zu vier H_2O -Moleküle des Aqua-Komplexes ersetzt werden, sodass ein Tetraammin-diaqua-Komplex entsteht, der die Lösung tiefviolett färbt. Wie schwierig es gewesen ist, diese Komplex-Strukturen in jener Zeit zu entwickeln, wird – verknüpft mit der Person WERNERS – von BÄUERLE und KRASENBRINK [1] gezeigt.

23.1 Historische Entwicklung der Komplexchemie bis zu WERNER

Die nach Postulierung der Wertigkeitslehre durch KEKULÉ (vgl. Kap. 19) in der Organischen Chemie verwendeten Strukturmodelle von Molekülen dienten zunächst als Basis zu Modellvorstellungen für Komplexe. Allerdings war schon damals die Übertragung der Valenzlehre auf die anorganischen Verbindungen unzulässig: beispielsweise wurde die Struktur des Salzes Calciumchlorid mit dem Valenzsymbol $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{Cl}$ verknüpft – und nicht zutreffend mit Calcium- und Chlorid-Ionen, wie sie von ARRHENIUS im Jahr 1887 nachgewiesen worden sind (vgl. Kap. 22)

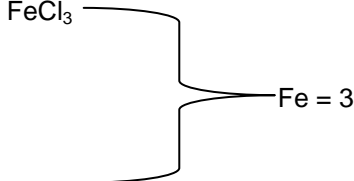
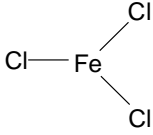
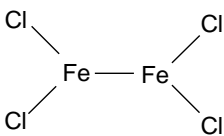
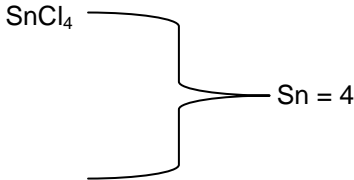
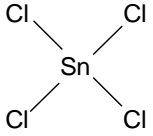
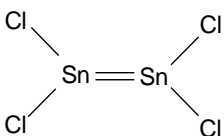
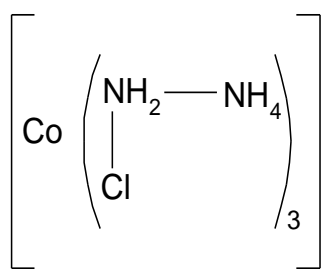
Verbindung	Wertigkeit (Valenz)	Vorgeschlagene Struktur
FeCl_3  FeCl_2	$\text{Fe} = 3$	 
SnCl_4  SnCl_2	$\text{Sn} = 4$	 

Abb. 23.2: Strukturvorstellungen auf Grundlage von KEKULÉ'S Valenzlehre [1]

Solche Strukturformeln anorganischer Salze konnten nicht zufrieden stellen: Erklärungen für bekannte Phänomene wie die elektrische Leitfähigkeit der Schmelzen und Lösungen passten nicht zu Molekülvorstellungen. Ein besonderes Beispiel für die konservative Haltung der damaligen Zeit zeigte sich bei der Valenz-Beschreibung von Metall-Atomen in Salzen. In unterschiedlichen Verbindungen schien die „Valenz von Metallen“ nicht immer konstant zu sein. Um aber dennoch diese Konstanz und damit die für sie unangreifbare Theorie KEKULÉS zu wahren, entwickelte man in jener Zeit besondere Vorstellungen von „Salz-Molekülen“ (vgl. Abb. 23.2).

Die Modellvorstellungen zur Struktur von Molekülen, die in der Organischen Chemie zu erfreulichen Fortschritten führten, brachten also weder die Anorganische Chemie noch die Komplexchemie weiter. Im Folgenden werden nun Prinzipien der beiden anerkanntesten Theorien – nämlich einerseits die Ammonium-Theorie von GRAHAM (1805-1869) und andererseits die Kettentheorie von BLOMSTRAND (1826-1897) – kurz beschrieben. Im Blickpunkt soll dabei die stetige Weiterentwicklung der Ideen durch immer neue experimentelle Ansätze stehen.

Ammonium-Theorie. Man kannte die Reaktionen von Ammoniak mit Metallsalzen, etwa die des Cobaltchlorids mit Ammoniak. Der Schotte GRAHAM reflektierte eine Theorie, die Verbindungen als Ammonium-Verbindungen zu behandeln, in denen mindestens ein H-Atom durch ein Metall-Atom substituiert wird. Diese Idee wurde in der Folgezeit von einigen Chemikern präzisiert und ausgeweitet, obwohl Ammonium-Ionen zu dieser Zeit noch nicht bekannt waren.



Der Name REISET (1818-1896) ist zu nennen, der im Jahr 1844 vorschlug, dass Ammonium-Teilchen den Platz von Wasserstoff-Atomen im Ammoniak-Molekül einnehmen und damit mögliche Kettenbildungen der Ammoniak-Moleküle in Komplexen denkbar machte. HOFMANN (1818-1892) konstruierte 1851 anhand dieses theoretischen Ansatzes auch die Struktur des Hexaammincobalt(III)-chlorids [3].

Diese Ammonium-Theorie wurde nahezu 50 Jahre lang von vielen Chemikern angewandt – doch mit der Zeit zeigte sie fundamentale Schwächen und es konnten keine befriedigenden Antworten gefunden werden. Endgültig wurde die Theorie durch den Beweis von JØRGENSEN (1837-1914) verworfen [4]. Er bewies, dass auch Pyridin – ein tertiäres Amin ohne substituierbare Wasserstoff-Atome – ebenfalls mit einigen Metallen bestimmte Komplexverbindungen bilden kann: dies widersprach der Ammonium-Theorie.

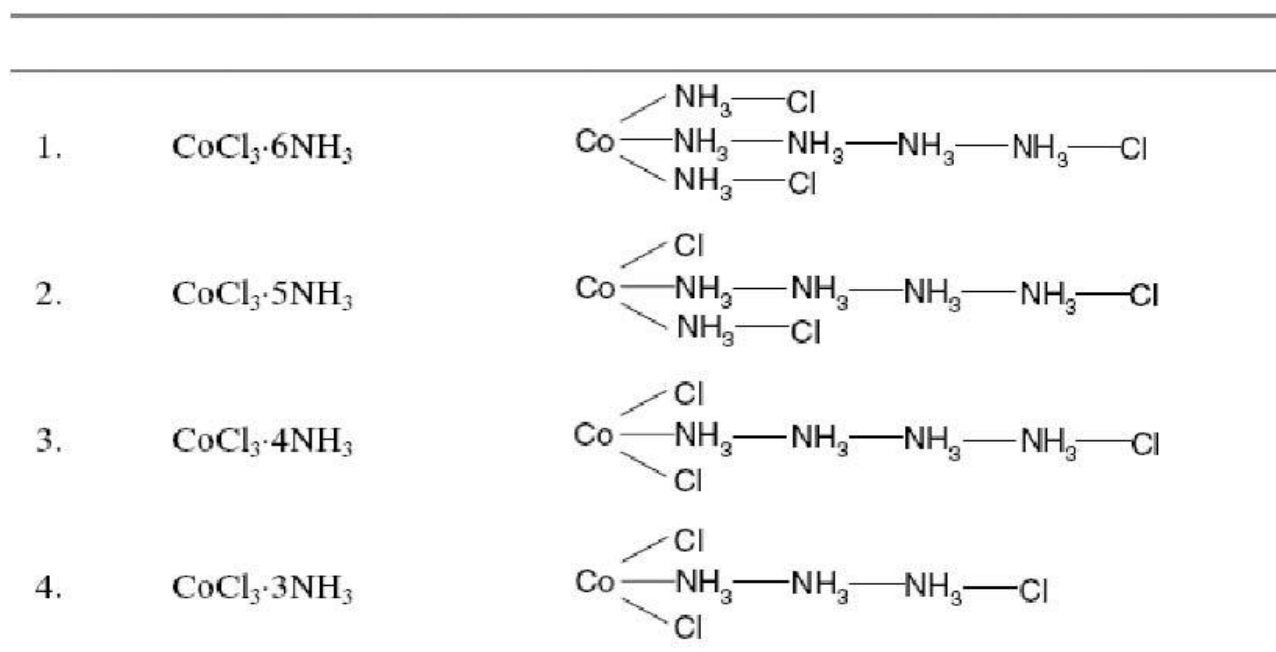


Abb. 23.3: Kettentheorie der Komplexstrukturen nach BLOMSTRAND und JØRGENSEN [4]

Kettentheorie. Neben der Ammonium-Theorie etablierte sich ab 1869 die so genannte Ketten-theorie von BLOMSTRAND zur Erklärung der Konstitution von Metallammin-Komplexen [5]. Da-mals wurde zur Bestimmung des Molekulargewichts vielfach die Dampfdichte gemessen. Da die Dampfdichte-Bestimmung von Eisen(III)-chlorid die Formel Fe_2Cl_6 ergab, wurde diese auch für nicht verdampfbares Cobalt(III)-chlorid angenommen, so dass man zur Formel Co_2Cl_6 gelangte. Der von BLOMSTRAND vorgeschlagene „fünfwertige Stickstoff“ deckte sich mit der zeitgemäßen Vorstellung von Ammoniumchlorid „ $\text{H}-\text{NH}_3-\text{Cl}$ “, darüber hinaus waren die „drei Valenzen des Cobalt-Atoms“ abgesättigt. Die Stickstoff-Atome reihten sich analog zu den Kohlenstoff-Atomen in organischen Molekülen kettenartig aneinander. Nachdem BLOMSTRAND feststellte, dass beim Erhitzen ein Sechstel des Ammoniaks entwich und ein Drittel der Chloride durch Zugabe von Silberni-trat nicht mehr ausgefällt werden konnte, postulierte er sowohl das Hexammincobalt(III)-chlorid als auch das Pentammincobalt(III)-chlorid und weitere Chloride (vgl. Abb. 23.3).

Trotz aller noch offenen Fragen lässt sich dennoch rückblickend sagen, dass die BLOMSTRAND-JØRGENSEN-Theorie der Cobaltammin-Komplexe sich im Zeitalter der Valenzlehre von dieser ab-wandte und zu erfolgreicheren Wegen der Interpretation gelangen konnte. Anzumerken ist, dass die Kettentheorie durch die zahlreichen Versuche und Bemühungen ihrer größten Verfechter selbst mehr und mehr in Frage gestellt wurde. Darüber hinaus diente sie zunächst auch als Grundlage für die Koordinationstheorie von WERNER (1866-1919).

23.2 WERNER

Eine neue Herangehensweise an das Problem geschah 1892 durch ihn, einen erst kurz zuvor ernannten Professor der Universität Zürich. WERNER wurde in der elsässischen Stadt Mühlhausen geboren, kurz bevor die Region 1871 von Frankreich an Deutschland abgetreten werden musste. Er leistete seinen einjährigen Militärdienst in Karlsruhe und begann anschließend sein Studium am Polytechnikum, der heutigen ETH in Zürich. Nach seinem Studium blieb er an der Universität. 1890 veröffentlichte er seine Dissertation zum Thema „Stereochemie von organischen Stickstoffverbindungen“. Nach weiteren Studien bei BERTHELOT (1827-1907) in Paris kehrte WERNER nach Zürich zurück und erlangte in kürzester Zeit eine Professur an der dortigen Universität [6].



Abb. 23.4: ALFRED WERNER (1866 – 1919) [7]

Der junge Professor verglich die chemischen Eigenschaften einzelner Serien von Koordinationsverbindungen miteinander, die schon bekannt waren. Vor allem JØRGENSENS empirische Arbeiten zur Verifizierung der Kettentheorie brachten ihn dabei auf den richtigen Weg zur Formulierung seiner Koordinationstheorie. Der entscheidende Gedanke kam ihm nach intensivem Nachdenken über die bislang bekannten Vorstellungen in einem Traum: „Er wachte in einer Dezembernacht des Jahres 1892 gegen 2.00 Uhr auf, das Konzept klar vor seinen Augen. Er stand auf und schrieb – unterstützt von einigen Tassen Kaffee – bis 17.00 Uhr des nachfolgenden Tages jene Arbeit, die auch heute noch als grundlegend für die moderne Komplexchemie angesehen wird“ [6].

WERNER brach in dieser Arbeit, die als „Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen“ [8] veröffentlicht wurde, mit den alten Beschränkungen der Valenzlehre. Denn er erkannte, dass neben der Valenzzahl noch eine weitere Bindungsgröße – die Koordinationszahl – eine Rolle spielte, die sich fast immer von der Valenzzahl unterschied. Nur bei Kohlenstoff-Atomen waren

beide Zahlen zufällig identisch, so dass „das Zusammenfallen der beiden Zahlenwerte beim Kohlenstoff die Differenzierung beider Begriffe verhindert hatte“ [8].

Koordinationstheorie. WERNER ging er von einer räumlichen Anordnung der verschiedenartigsten Atome bzw. Moleküle, die später als Liganden bezeichnet wurden, um ein zentrales Metall-Ion aus. Die maximale Ligandenanzahl, die charakteristisch für das Zentralteilchen ist, nannte er Koordinationszahl. Die koordinativ gebundenen Liganden hatten keinen ionischen Charakter, sondern waren nach seinen Vorstellungen fest mit dem Koordinationszentrum „verkettet“. Neben diesem auch als „innere Sphäre“ bezeichneten Komplex, der durch eckige Klammern gekennzeichnet wurde, gab es noch die „äußere Sphäre“. Diese beinhaltete Ionen, die für einen Ladungsausgleich des Komplexes sorgten. Beispiel: Cobalt(III)-hexaammin-chlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(\text{Cl}^-)_3$.

Diese Theorie, die nur durch systematisches Vergleichen von experimentellen Ergebnissen anderer Chemiker – wie BLOMSTRAND, JØRGENSEN und weiteren – entwickelt worden war, ohne bis dahin selbst in diesem Bereich Experimente durchgeführt zu haben, brach mit den früheren Traditionen. Viele Chemiker waren es, die WERNER für einen impulsiven Neuling in der Anorganischen Chemie hielten und seine Theorie als kühne Fiktion ansahen. Daher verbrachte WERNER den Rest seines Lebens damit, in experimenteller Arbeit seine intuitiv entwickelte Theorie zu beweisen. Die nun folgenden Beweise geben nur einen Teil seiner Arbeiten wieder, aber sie zeigen seine Genialität bei der Überprüfung seiner Theorien mit den damaligen noch sehr einfachen Analysemethoden.

In seinem Werk „Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie“ [9] unternimmt WERNER eine systematische, experimentelle Überprüfung seiner oben beschriebenen Koordinationstheorie. In seinen Ausführungen kommt hinsichtlich der Bindungsfragen zum Ausdruck, dass er die „Affinität“ als Kraftwirkung zwischen Atomen postuliert: „Die Valenzeinheit sei ein als Einzelkraft wirkender, zum Zusammenhalt zweier Atome in einem Molekül genügender Bruchteil der Affinität eines Atoms....Restbeträge von Affinität können ungesättigt sein“ [9]. Solche in heutiger Sprache formulierten gerichteten und ungerichteten Bindekräfte zwischen den Atomen spielten eine untergeordnete Rolle – die Strukturen der Moleküle waren ihm wichtiger.

Er begann dabei mit der sorgfältigen Auflistung von bekannten Ammin-Komplexen. Um seine theoretischen Strukturvorstellungen von einer „inneren und äußeren Sphäre“ zu verifizieren, untersuchte er zusammen mit MIOLATI [10] im Jahre 1894 die elektrische Leitfähigkeit dieser Serien von Komplexverbindungen (vgl. Abb. 23.5).

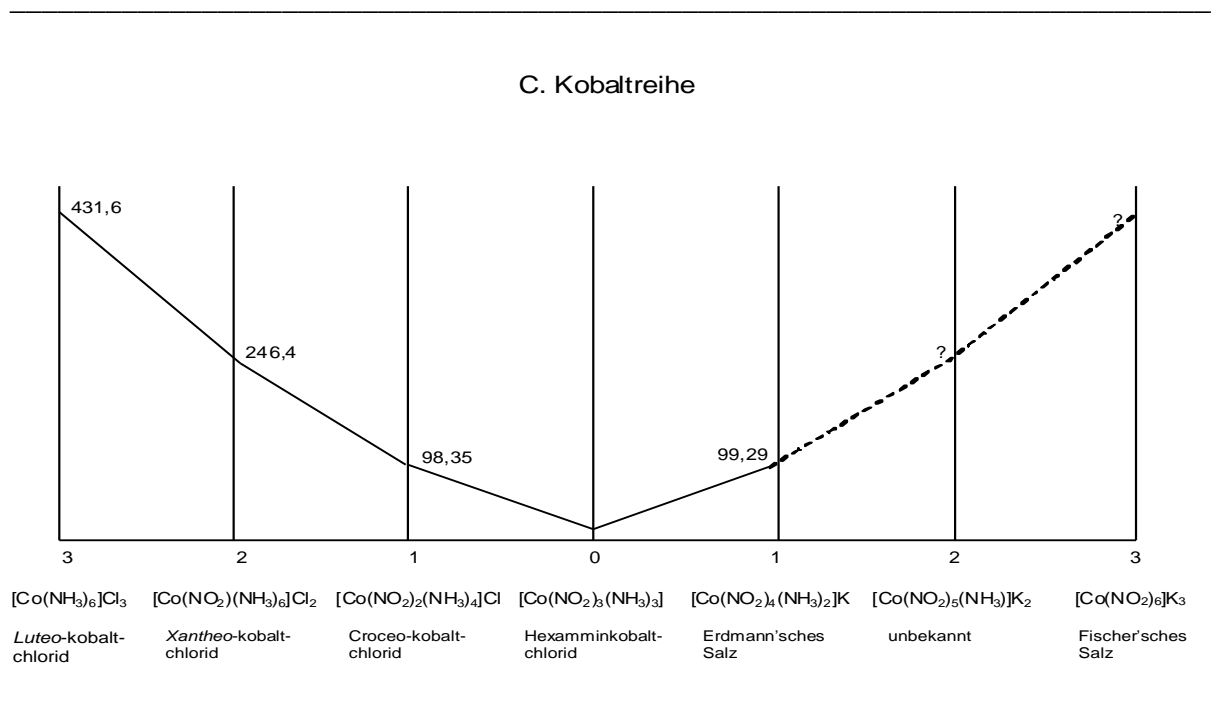


Abb. 23.5: Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an Cobaltammin-Komplexen [10]

Ihre Arbeiten beruhten auf den Theorien von HITTORF, der gezeigt hatte, dass die Äquivalentleitfähigkeit eines Elektrolyten gleich der Summe der Leitfähigkeiten der Anionen und der Kationen ist [11]. Damit war es möglich geworden, die prinzipielle Ionenzahl in einem Elektrolyten zu bestimmen – und es entsprachen die für die Komplexe der Typen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{An}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{A}]\text{An}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{A}_2]\text{An}$ ($\text{An} = \text{Anion}$) erhaltenen Leitfähigkeiten einer Dissoziation in vier, drei bzw. zwei Ionen. Diese empirischen Befunde deckten sich gut mit WERNERS Vorstellung von einer „inneren und äußeren Sphäre eines Komplexes“. Nachdem sich diese Vorstellung als zutreffend erwiesen hatte, standen die anschließenden Forschungen ganz im Zeichen der Geometrie der Koordinationsverbindungen. Dies ist hinsichtlich seiner zuvor genossenen Ausbildung in der organischen Stereochemie unter seinem Doktorvater HANTZSCH nicht sehr überraschend [5].

WERNER sah das Metall-Ion als zentrale Einheit an und ging von einer räumlichen Anordnung um das Zentral-Teilchen aus. Damit ergaben sich für die von ihm immer wieder gefundene Koordinationszahl von sechs Molekülen bzw. Ionen um das zentrale Metall-Teilchen verschiedene räumliche Anordnungsmöglichkeiten. Eine oktaedrische, eine hexagonal-planare und eine trigonal-prismatische Geometrie waren dabei möglich (vgl. Abb. 23.6).

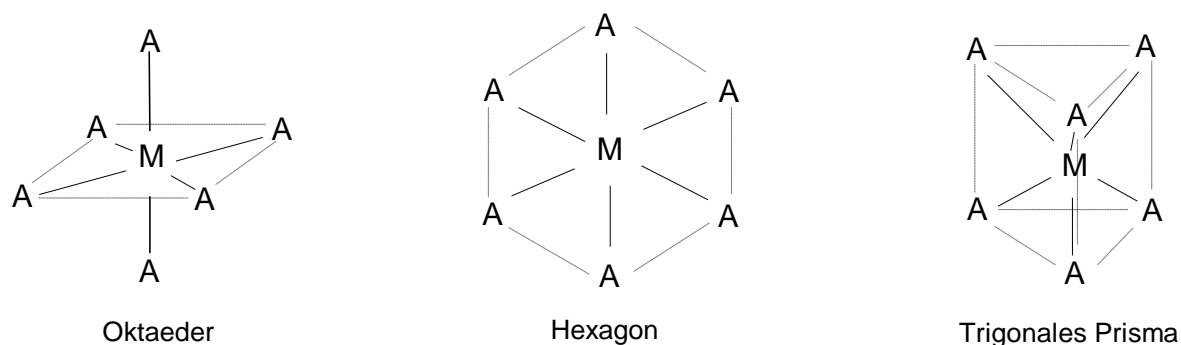


Abb. 23.6: Geometrische Formen von Komplexen nach WERNER [5]

WERNER versuchte, seine theoretischen Vorhersagen aller drei möglichen Anordnungen experimentell durch vorbestimmte Synthesewege zu beweisen. Dabei bediente er sich der Synthese von Komplexen des Typs MA_4B_2 , wobei A und B zwei unterschiedliche Arten von Liganden darstellen. Für diesen Komplextyp postulierte er zwei Konfigurationen im Falle einer oktaedrischen Anordnung und jeweils drei Isomere bei hexagonaler bzw. trigonal prismatischer Anordnung (Abb. 23.7).

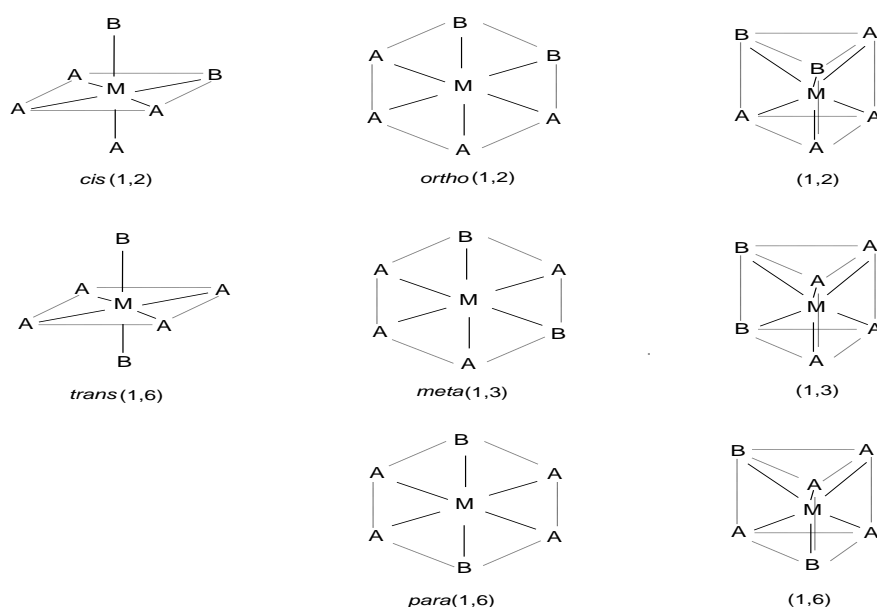


Abb. 23.7: Mögliche Konstitutionsisomere des Komplextyps MA_4B_2 [5]

WERNER erklärte das Auftreten unterschiedlicher Verbindungsformen durch ihre verschiedenartigen Anordnungen innerhalb der Koordinationssphäre. Da dieses Phänomen auch mit der Kettentheorie gedeutet werden konnte, konzentrierten sich die anschließenden Untersuchungen auf die Synthese eines Verbindungstyps M_4B_2 . Die Herstellung war jedoch wesentlich schwieriger als gedacht - erst im Jahre 1907 gelang der Durchbruch: die Synthese der äußerst instabilen Isomere [*cis*-dichloro-tetraammin-cobalt(III)] und entsprechender [*trans*-dichloro-tetraammin-cobalt(III)]-Komplexe (siehe Abb. 23.8).

In weiteren Versuchen konnte wiederum gezeigt werden, dass diese Art von Isomerie auch auf andere Koordinationsverbindungen wie mit Platin- oder Chrom-Ionen als Zentral-Teilchen übertragbar war. Diese *cis-trans*-Isomerie wurde später auch für die Verbindungen des Typs MC_2D_2 mit quadratisch-planarer Anordnung um das Metall-Atom gefunden. Selbstverständlich konnte diese Isomerieart nicht bei tetraedisch angeordneten Komplexen gefunden werden, da dort die Lage aller Liganden zueinander identisch ist.

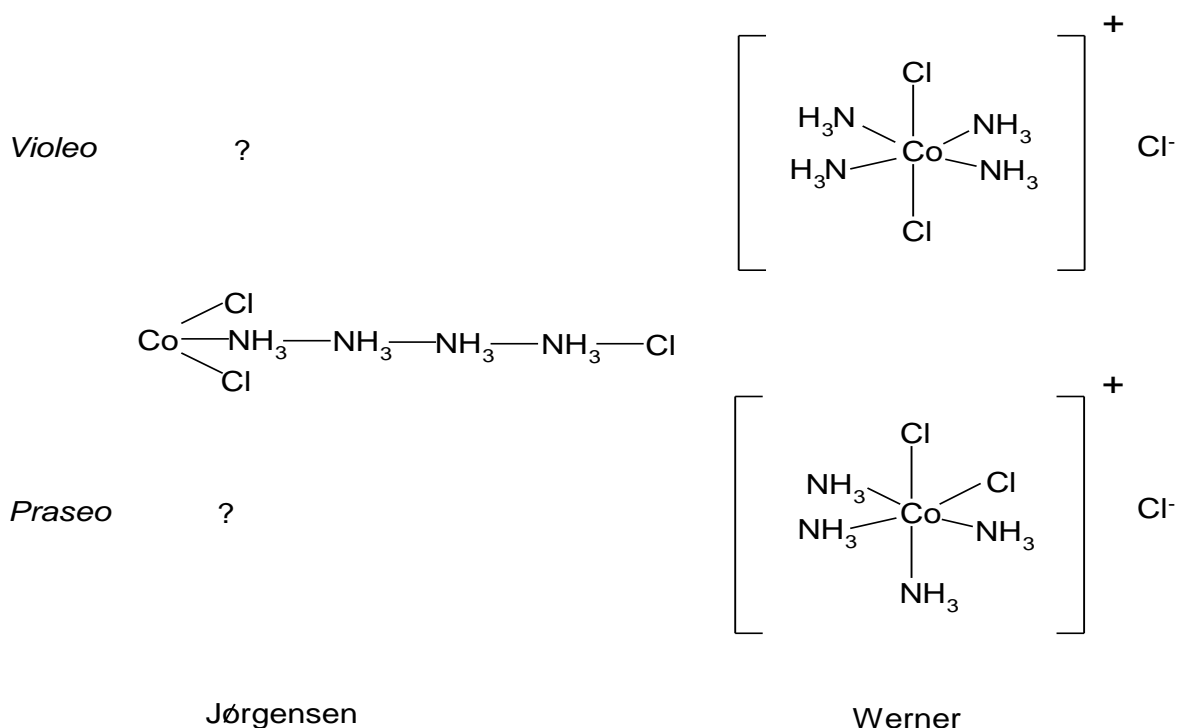


Abb. 23.8: Cis-trans-Isomere des Dichloro-tetraammin-cobalt(III)-Komplexes [12]

Die Vorhersagen über die Anzahl möglicher isomerer Formen von sechsfach oder vierfach koordinierten Komplexverbindungen bestätigten WERNERS Strukturvorstellungen jedoch nicht eindeutig. Es dauerte noch in die zwanziger Jahre des 20. Jahrhunderts hinein, bis eine unmittelbare Strukturaufklärung möglich war, etwa anhand röntgenographischer Analysemethoden.

In den restlichen fünf Jahren bis zu WERNERS Tod im Jahr 1919 gelang seiner Arbeitsgruppe die Synthese von 40 weiteren Verbindungen. Für seine bahnbrechenden Entdeckungen, die er trotz noch nicht entwickelter Einkristall-Röntgenstrukturanalyse-Methoden mithilfe eleganter nasschemischer Synthesewege und deren Interpretation machte, erhielt er 1913 als erster Anorganiker den Nobelpreis für Chemie.

23.3 Chemiedidaktische Relevanz

Da die von WERNER beschriebenen Amminkomplexe des Cobaltchlorids für den Anfänger schwer zu verstehen sind und die Synthese erst bei fortgeschrittenen Experimentierfähigkeiten zu realisieren ist, soll mit Experimenten der üblichen Schulchemie begonnen werden.

Die hier vorliegende Unterrichtskonzeption soll ein Angebot von FRANK BÄUERLE und MARK KRASENBRINK [1] sein, die Komplexchemie für den Chemieunterricht der Sekundarstufe II zu thematisieren. Dabei ist die Unterrichtsreihe so angelegt, dass parallel zur Einführung der Stoffklasse „Komplexverbindungen“ die Möglichkeit gegeben werden soll, verschiedene zuvor vermittelte Themen der Chemie zu vertiefen und gleichzeitig das früher Gelernte anzuwenden. Damit kommt dieses Unterrichtskonzept der Forderung nach, „vernetztes Lernen“ zu realisieren: Die Schüler und Schülerinnen erkennen, dass die zuvor erlernten Inhalte keine in sich geschlossenen Module darstellen, sondern sich gegenseitig ergänzen.

V23.1 Ausfällen und Lösen von Aluminiumhydroxid in Natronlauge

Problem: Um einen problemorientierten Einstieg realisieren zu können, der von einfachen Phänomenen ausgeht, soll die Fällung eines Metallhydroxids gewählt werden, das sich im Überschuss des Fällungsmittels wieder löst: etwa das Fällen und Lösen von Aluminiumhydroxid in Natronlauge. Um zur besonderen Motivation einen kognitiven Konflikt zu erzeugen, werden parallel zum Aluminiumhydroxid zwei andere Metallhydroxide ausgefällt, die sich im Überschuss von Natronlauge nicht lösen, sondern erhalten bleiben bzw. verstärkt ausfallen.

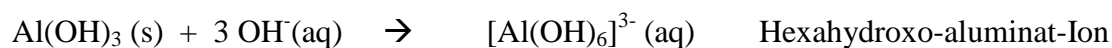
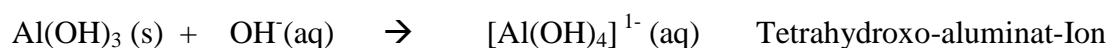
Material: 3 Bechergläser (250 mL), 1 Messpipette (100 mL), Magnetrührer und Rührfische; Aluminiumchlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Eisen(III)-chlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Kupferchlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 2-molare Salzsäure, 2-molare Natronlauge

Durchführung: In jedem Becherglas werden jeweils 6 g der drei Metallchloride in 60 mL Salzsäure gelöst. Anschließend gibt man in die drei klaren Lösungen vorsichtig 5-mL-Portionen von Natronlauge mit einer Messpipette hinzu. Beim Auftreten erster Niederschläge (bei etwa $V = 55$ mL) wird die Zugabe von Natronlauge gestoppt. Damit wird fortgefahren bis der Aluminiumhydroxid-Niederschlag vollständig gelöst ist (bei etwa $V = 120$ mL). Schließlich wird noch ein Überschuss an Natronlauge ($V = 40$ mL) in alle Bechergläser hinzugefügt.

Beobachtung: In allen drei Bechergläsern tritt nach der Zugabe von etwa 55 mL Natronlauge ein deutlicher Niederschlag auf. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge nimmt die Intensität der Niederschläge von Eisen- und Kupferhydroxid zu, während sich das Aluminiumhydroxid vollständig auflöst. Ein weiterer Überschuss an Natronlauge bewirkt keine Veränderungen.

Erklärung: Der weiße gelartige Niederschlag ist zunächst Aluminiumhydroxid, die weiteren Feststoffe sind Eisenhydroxid und Kupferhydroxid: $\text{Me}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_3(\text{s})$. Zur Ausfällung von Kupferhydroxid reagieren $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ -Ionen zu $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$.

Anschließend werden die Schüler und Schülerinnen aufgefordert, Hypothesen zu äußern, wie das Lösen des zuvor gefällten Aluminiumhydroxids zu erklären ist, welche klare Flüssigkeit zurück bleibt. Mit Hilfe der Lehrperson werden folgende Reaktionsgleichungen erarbeitet:



Hinweis: Es kann der Zusammenhang mit der industriellen Herstellung von Aluminiumhydroxid aus Bauxit angesprochen werden: man trennt das feste Aluminiumhydroxid von den Begleitsubstanzen des Bauxits ab, indem man es aus dem pulverisierten Mineral mit konzentrierter Natronlauge heraus löst. Das weiße Aluminiumhydroxid wird aus der Lösung wieder gefällt, abgetrennt und calciniert: bei großer Hitze zersetzt es sich und es bleibt Aluminiumoxid zurück. Dieses wird geschmolzen und der Schmelzflusselektrolyse unterworfen: Aluminium entsteht.

V23.2 pH-Titration zum Fällen und Lösen von Aluminiumhydroxid

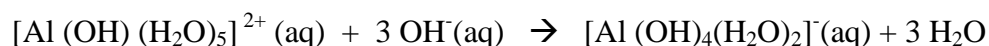
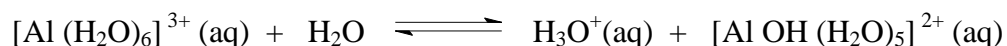
Problem: Zur Prüfung der Hypothesen bezüglich der Reaktionen des Niederschlags von Aluminiumhydroxid mit Natronlauge kann experimentell das Stoffmengenverhältnis von Aluminium-Ionen und Hydroxid-Ionen ermittelt werden. Sowohl für das Füllen des Aluminiumhydroxids als auch für das Lösen des Niederschlags wird Natronlauge umgesetzt. Verfolgt man die pH-Werte bei diesem Umsatz und notiert den Wert, bevor ein steiler pH-Wert-Anstieg beginnt, kann man abschätzen, welche Stoffmenge an Hydroxid-Ionen mit der vorgelegten Stoffmenge an Aluminium-Ionen reagiert hat. Diesbezüglich liegt eine Vernetzung mit den bekannten Säure-Base-Reaktionen vor.

Material: Becherglas (50 mL), Messpipette (10 mL), Bürette (25 mL), Magnetrührer und Rührfisch, pH-Meter; Aluminiumchlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2-molare Salzsäure, 2-molare Natronlauge

Durchführung: Es wird 1 g Aluminiumchlorid in 10 mL Salzsäure gelöst. Anschließend wird aus einer Bürette tropfenweise Natronlauge unter ständigem Rühren in diese Lösung hinzugefügt. Nach Zugabe von jeweils 0,5 mL Natronlauge wird jeweils der pH-Wert notiert, auch nach Lösen des Niederschlags werden portionsweise weitere 5 mL Natronlauge zugegeben und die entsprechenden pH-Werte gemessen.

Beobachtung: Die Aluminiumchlorid-Lösung reagiert anfangs sauer (pH 4). Trotz Zugabe von Natronlauge bleibt der pH-Wert anfangs konstant und steigt dann nur sehr langsam an. Nach Neutralisation der vorgelegten Salzsäure durch 10 mL Natronlauge verbleibt der pH-Wert deutlich im sauren Bereich (pH \approx 4) und es kommt zur Ausfällung eines weißen Niederschlags. Nach der Zugabe von insgesamt 19,6 mL Natronlauge löst sich der Niederschlag vollkommen auf, gleichzeitig steigt der pH-Wert auf pH = 12 an.

Erklärung: Beim Lösen von Aluminiumchlorid findet sowohl eine Komplexbildung als auch eine Säure-Base-Reaktion statt, eine schwach saure Lösung entsteht:



Bei der Titration der sauren Aluminiumchlorid-Lösung kommt es zunächst deutlich sichtbar zur Hydroxidfällung (V23.1). In dem Moment, in dem sich bei weiterer Titration der weiße Hydroxideniederschlag vollständig aufgelöst hat, ist ein starker Anstieg des pH-Werts beobachtbar. Es wird damit deutlich, dass offensichtlich keine diesbezüglichen Reaktionen von OH^- -Ionen mehr stattfinden.

den: jede Zugabe von Natronlauge führt direkt zur Anhebung des pH-Werts. Die vorgelegte Masse von 1 g Aluminiumchlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) entspricht der Stoffmenge von 4,14 mmol. Die Beobachtungen zeigen, dass die zum Zeitpunkt der vollständigen Auflösung des Niederschlags zugegebene Menge an 2-molarer Natronlauge 19,6 mL beträgt:

Für die Neutralisation der vorgelegten 10 mL 2-molaren Salzsäure (20 mmol $\text{H}^+(\text{aq})$ -Ionen) wären 20 mmol $\text{OH}^-(\text{aq})$ -Ionen erforderlich gewesen. Daraus folgt, dass nach Abzug der für diese Neutralisation erforderlichen OH^- -Ionen noch folgende Stoffmenge zur Verfügung steht:

$$n(\text{OH}^-) = 39,2 \text{ mmol} - 20 \text{ mmol} = 19,2 \text{ mmol } \text{OH}^-\text{-Ionen.}$$

Zum Zeitpunkt der vollständigen Auflösung des Niederschlags wurde der pH-Wert 12 gemessen. Damit beträgt die Konzentration der $\text{OH}^-(\text{aq})$ -Ionen zum Zeitpunkt der vollständigen Auflösung des Niederschlags etwa $c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol/L}$. Aus diesen Angaben ist abzuschätzen, dass eine Reaktion von $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ - und $\text{OH}^-(\text{aq})$ -Ionen im Ionenverhältnis 1:4 stattfindet [1]:



Die Namensgebung von Komplexen wird angewendet: der Komplex heißt Tetrahydroxo-diaqua-aluminat(III)-Ion, die entsprechende Substanz Natrium-tetrahydroxo-aluminat.

V23.3 Quantitative Ermittlung einer Koordinationszahl

Problem: Die Farbigkeit verschiedener Komplexverbindungen ist geeignet, um experimentell zu zeigen, dass eine bestimmte Zahl von Liganden pro Zentralteilchen gebunden wird und nicht eine beliebige Zahl. Beispielsweise wird durch sukzessive Zugabe von Ammoniak-Lösung zu Kupfersulfat-Lösung über mehrere Farbstufen die tiefblaue Lösung des Tetraammin-kupfer-Komplexes erzeugt. Dabei ist durch Steigerung der Volumina an Ammoniak-Lösung zu demonstrieren, dass eine bestimmte Menge zur tiefen Blaufärbung durch den Amminkomplex führt, ein Überschuss aber nichts mehr an der Farbe ändert.

Material: Bechergläser, Reagenzglasständer und Gläser, Plastikpipetten, Messzylinder(100mL), Waage; Kupfersulfathydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$), 2-molare Salzsäure, konz. Ammoniak-Lösung (25%)

Durchführung: 1 g Kupfersulfat wird abgewogen, zu 40 mL Salzsäure gegeben und gelöst. Anschließend werden 10 Reagenzgläser von 1 bis 10 nummeriert und mit 3 mL dieser Lösung befüllt. Reagenzglas 1 bleibt unverändert und dient als Vergleich. Ein Wasser-Ammoniak-Gemisch wird im

Volumenverhältnis 50:1 hergestellt und in die Reagenzgläser 2-9 gegeben. Man beginnt mit der Zugabe von 0,5 mL dieser Lösung in Reagenzglas 2 und steigert dieses Volumen jeweils um 0,5 mL je Reagenzglas. Reagenzglas 10 dient zur positiven Kontrolle, indem ein Überschuss an verdünnter Ammoniak-Lösung hinzu gegeben wird. Schließlich wird das Füllvolumen aller Reagenzgläser mit Wasser angeglichen.

Beobachtung: Von Reagenzglas 2 bis Reagenzglas 5 ist ein Farbübergang der Lösungen von grün nach dunkelblau zu sehen. Dabei nimmt die Intensität der dunkelblauen Farbe bis zum Reagenzglas 5 zu und bleibt dann bis zum Reagenzglas 9 konstant. Die Lösung des Reagenzglases 10 zeigt die gleiche intensive Färbung wie die der vorherigen fünf Reagenzgläser.

Erklärung: Es kann zunächst sicher geschlossen werden, dass das zentrale Kupfer-Ion nicht in der Lage ist, unbegrenzt viele NH_3 -Moleküle an sich zu binden. Eine quantitative Untersuchung führt weiter, wenn ein Photometer eingesetzt wird. Äquimolare Lösungen von Kupfersulfat und Ammoniak werden zusammen gegeben, dabei steigern sich die Stoffmengen an NH_3 -Molekülen bis zum Verhältnis 1 : 7 - gemessen an vorgelegten Stoffmengen von Kupfer-Ionen. Die gemessenen Extinktionen der Lösungen erreichen ein Maximum beim Stoffmengenverhältnis 1 : 4, dieses Maximum bleibt für alle höheren Konzentrationen an Ammoniak konstant. Damit erweist sich die Koordinationszahl 4 für die Zahl der NH_3 -Moleküle pro Kupfer-Ion. Der Komplex wird beschrieben als Tetraammin-kupfer(II)-Ion (siehe auch Abb. 23.9):

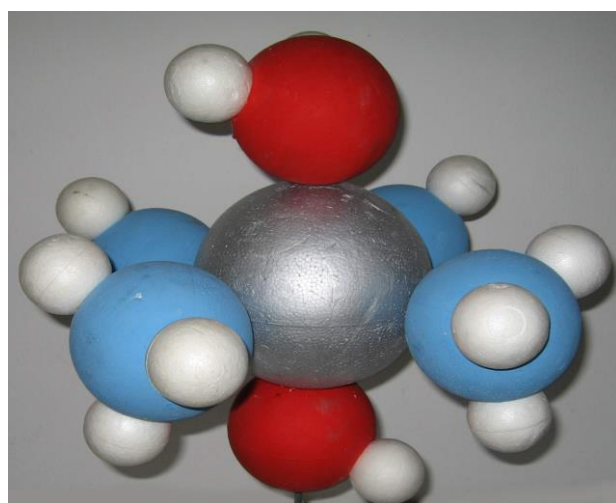
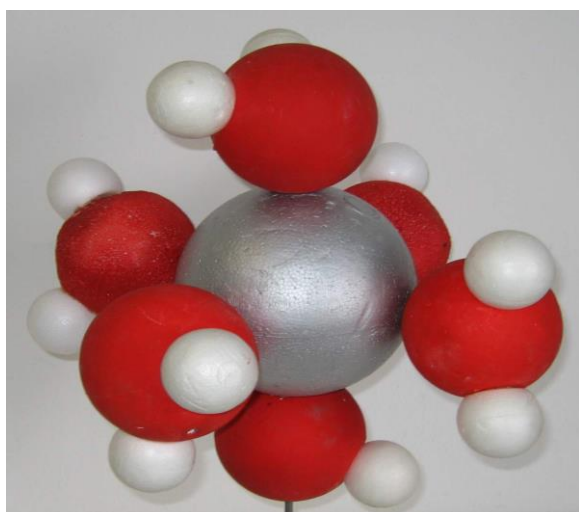
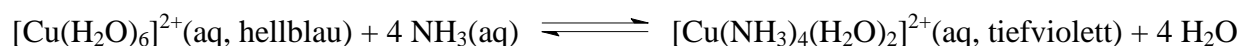


Abb. 23.9: Magnetmodelle für den Hexaaqua-kupfer- und für den Tetraammin-kupfer-Komplex (Fotos: Ulrike Henkel, Universität Münster)

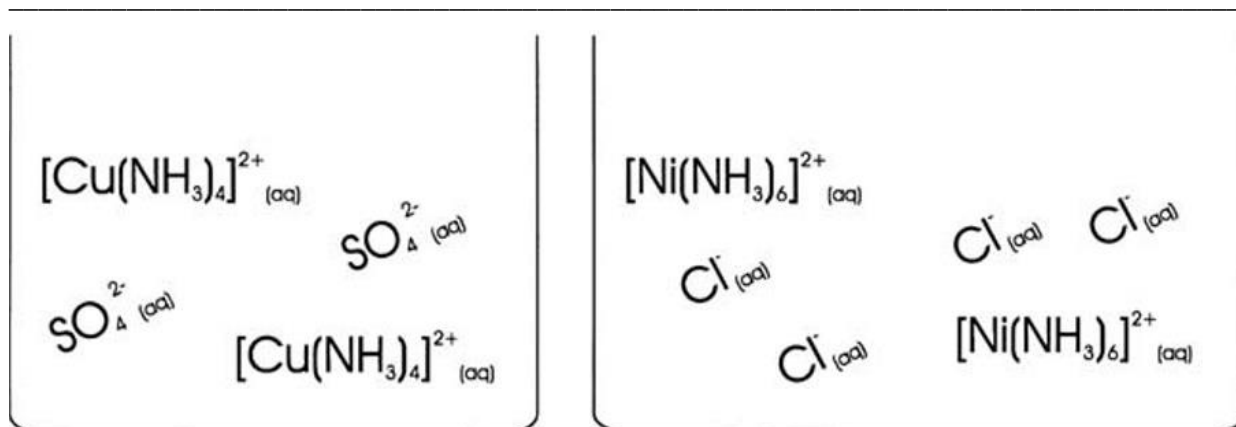


Abb. 23.10: Modellvorstellungen für Kupfer- und Nickel-Komplexe in Lösung

Es ist in der Fachliteratur auch üblich, die H_2O -Moleküle als Liganden im Amminkomplex wegzulassen. Es ist Lernenden anschaulich zu machen, dass die Komplex-Teilchen frei bewegliche Ionen sind, die von entsprechend vielen Sulfat-Ionen kompensiert werden (vgl. Abb. 22.10).

V23.4 Reaktionen zu Nickelamminkomplexen

Problem: Die bisher diskutierten Kupferaquakomplexe lassen sich nicht eindeutig beschreiben: es gibt vier H_2O -Liganden in planarer Anordnung um das zentrale Kupfer-Ion, mit etwas größerem Abstand zwei weitere Liganden, deren O-Atome zusammen mit denen der erstgenannten vier Liganden die Ecken eines verzerrten Oktaeders bilden [13]. Deshalb wird der Aquakomplex üblicherweise mit der Koordinationszahl 4 beschrieben, er kann auch mit der Koordinationszahl 6 gekennzeichnet werden[13]. Um eine eindeutige und reguläre Oktaederstruktur vorzustellen und später entsprechende oktaedrische Strukturmodelle zu bauen (V22.5), wird der Hexaamminnickel-Komplex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{aq})$ demonstriert.

Material: Reagenzgläser; Nickel(II)-chlorid-hydrat $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, verdünnte Ammoniak-Lösung, verdünnte Natronlauge

Durchführung: Zu grünfarbener Nickelchlorid-Lösung wird portionsweise Ammoniak-Lösung gegeben. In die violettfarbene Lösung wird Natronlauge getropft, zum Vergleich ebenfalls zur Ausgangslösung.

Beobachtung: Die Farbe der Lösung wechselt von grün über mehrere Mischfarben nach violett. Aus der violetten Lösung fällt nach Zugabe von Natronlauge kein Niederschlag, jedoch aus der grünen Nickelsalz-Lösung.

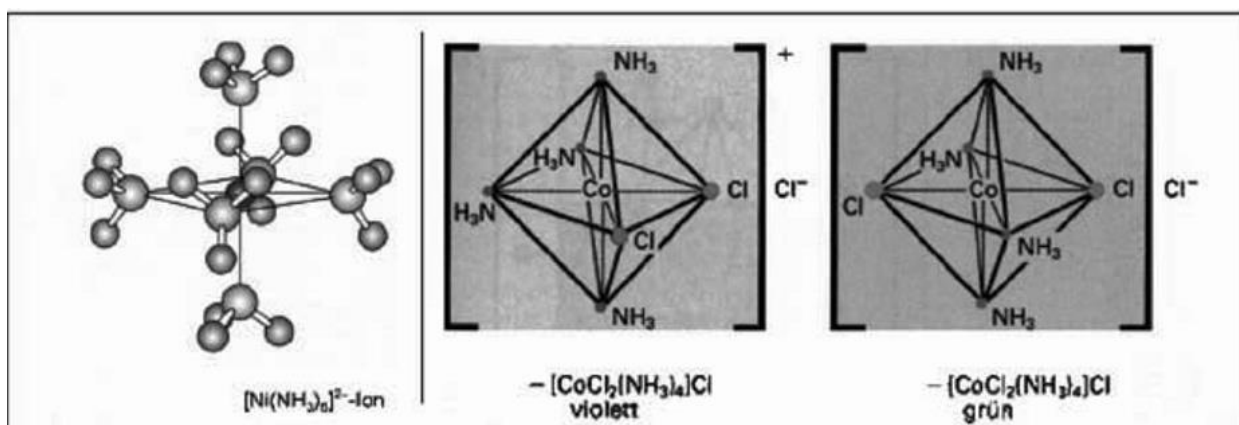


Abb. 23.11: Strukturen von Nickel- und Cobalt-Komplexen [14]

Erklärung: Durch Zugabe von Ammoniaklösung entsteht der violettfärbende Nickelammin-Komplex. Er ist sehr stabil und enthält wenig freie $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ -Ionen: bei der Zugabe von Natronlauge entsteht kein Niederschlag, während aus der Ausgangslösung grünes Nickelhydroxid ausfällt. Die Analyse der Koordinationszahl führt zur Zahl 6, der Komplex hat deshalb den Namen Hexaammin-nickel(II)-Ion: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{aq})$. Diese Ionen sind wiederum Teilchen in der wässrigen violett gefärbten Nickelsalz-Lösung, die von Chlorid-Ionen kompensiert werden - eine schematische Modellzeichnung mag das veranschaulichen (vgl. Abb. 23.10). Die sechs NH_3 -Moleküle umgeben das zentrale Nickel-Ion oktaedrisch, die N-Atome sind an den Ecken eines regulären Oktaeders positioniert (vgl. Abb. 23.11).

V23.5 Synthese des Hexammin-cobalt(III)-chlorid

Problem: Um auch eine feste Substanz in Händen zu haben, die einen regulär oktaedrischen Komplex aufweist, wird aus rosa gefärbten Kristallen des Cobalt(II)-chlorid-hydrats der gelbfarbene Amminkomplex des Cobalt(III)-Ions gebildet: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Dazu muss allerdings das Cobalt(II)-chlorid mit Wasserstoffperoxid oxidiert werden.

Materialien: Becherglas (250 mL), Rundkolben (100 mL), Messzylinder (50 mL), Waage, Heizplatte, Büchnertrichter, Absaugstutzen, Wasserstrahlpumpe; Cobalt(II)-chlorid ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Ammoniumchlorid (NH_4Cl), konzentrierte Ammoniak-Lösung (25%), Wasserstoffperoxid (30%), Ethanol (Brennspiritus)

Durchführung: 4 g Cobaltchlorid und 3 g Ammoniumchlorid werden in dem Becherglas in 5 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 1 g Aktivkohle und 20 mL Ammoniak-Lösung, zu dieser Suspension langsam 5 mL Wasserstoffperoxid-Lösung. Die dabei stark aufschäumende Lösung wird anschließend für fünf Minuten bis zum Sieden erhitzt. Über einen temperierten Büchnertrich-

ter, der zuvor im Trockenschrank bei 100°C einige Minuten gelagert wurde, wird die heiße Suspension abfiltriert. Das im Rundkolben aufgefangene Filtrat wird in den Kühlschrank gestellt, bis es zur Auskristallisation von gelben Kristallen kommt. Sie werden von der Lösung abfiltriert und zunächst mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch (2:1) und anschließend nochmals mit reinem Ethanol gewaschen. Einige Kristalle werden in Wasser gelöst.

Beobachtung: Es entstehen gelbe Kristalle, auch die Lösung bleibt gelblich.

Erklärung: Behandelt man die rosafarbene Lösung des Cobalt(II)-chlorid mit Wasserstoffperoxid, so wird das Co^{2+} -Ion oxidiert zum Co^{3+} -Ion und das gelb-kristalline Hexaammin-cobalt(III)-chlorid bildet sich. Dieser Komplex weist wiederum die reguläre Oktaeder-Struktur aus (vgl. Abb. 23.11). Das Hexaammin-cobalt-Ion ist ein Baustein des Kristallgitters. Löst man es in Wasser, so bleibt das Komplex-Ion erhalten:

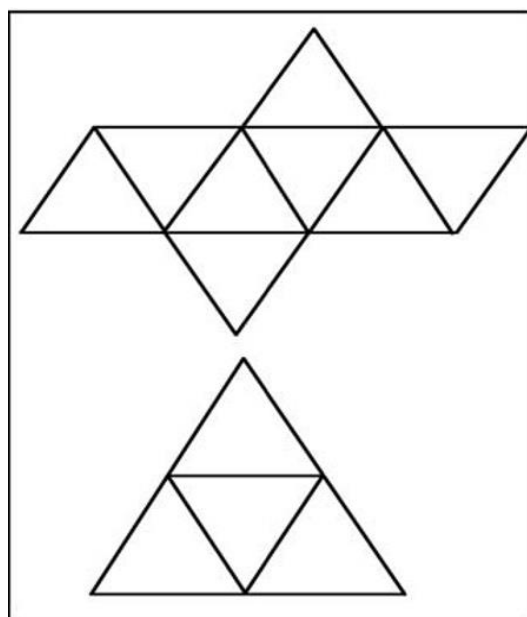


Hinweis: Präpariert man zusätzlich den Dichloro-tetraammin-cobalt(III)-Komplex, so kann man eine violette Substanz oder eine grüne erhalten: es gibt zwei Isomere dieser Struktur (vgl. Abb. 23.11): in der cis-Form liegen die beiden Chlorid-Liganden des Komplexes benachbart vor, in der trans-Form diametral gegenüber. Dieses Beispiel soll – analog der Bedeutung von Isomeren der Organischen Chemie – die Struktur-Eigenschafts-Zusammenhänge bei Komplex-Ionen hervorheben und den Weg aufzeigen, auf dem WERNER seine neue Theorie bestätigen konnte.

V23.6 Strukturmodelle für Metallkomplexe

Problem: Um die Anschaulichkeit zur Diskussion der Komplexstrukturen zu erhöhen und zu zutreffenden Modellvorstellungen gelangen zu können, sollen zusätzlich zu den Kugelmodellen (vgl. Abb. 23.9) Pappmodelle für den Oktaeder und für den Tetraeder dienen. Sie werden von den Lernenden möglichst perspektivisch gezeichnet.

Materialien: Bastelkarton und Kleber, Styroporkugel ($d = 10 \text{ cm}$) und Styroporkleber, 6 kleine Magnete, Phywe-Molekülbaukasten



Durchführung: Netze zum Bau von Oktaeder und Tetraeder (Bild) werden auf Bastelkarton so vergrößert, dass die Kantenlänge etwa 10 cm entspricht. Beide Körper werden zusammengeklebt, mit dem zutreffenden Namen benannt und perspektivisch gezeichnet.

In die große Styroporkugel werden an Positionen eines Oktaeders Löcher heraus geschnitten und kleine Magneten hinein geklebt. Sechs Modelle für NH_3 -Moleküle werden mit den Kugeln des Phywe-Baukastens gebaut und an die Magnete geheftet (vgl. Abb. 23.9).

Beobachtung: Die Modelle zeigen, dass sechs Liganden die Oktaederstruktur bilden. Komplexe der Koordinationszahl 4 realisieren die Tetraederstruktur.

V23.7 Ligandenaustausch-Gleichgewichte

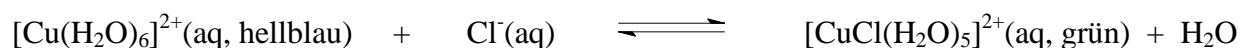
Problem: Die Reaktionen zum Austausch von Liganden sind immer Gleichgewichtsreaktionen – auch wenn im Falle stabiler Amminkomplexe das Gleichgewicht sehr weit auf der Seite der Komplexe liegt. Um im Experiment Gleichgewichte zu demonstrieren und je nach Zusatz von Substanzen zu verschieben, ist das Gleichgewicht zwischen wenig stabilen Chloro- und Aquakupfer-Komplexen geeignet.

Materialien: Reagenzgläser; Kupfer(II)-chlorid-hydrat, Kupfersulfat-hydrat, konz. Salzsäure

Durchführung: Zu grünfarbener Kupferchlorid-Lösung wird portionsweise Wasser gegeben, zur entstandenen Lösung tropft man Salzsäure, schließlich gibt man wieder Wasser hinzu.

Beobachtung: Die Farbe der Lösung wechselt von grün nach hellblau, wieder nach grün, schließlich wieder nach hellblau.

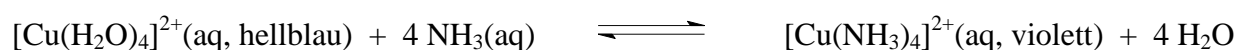
Erklärung: Verdünnt man eine grünfarbene Kupferchlorid-Lösung mit Wasser, so wird sie hellblau, versetzt man sie wiederum mit konzentrierter Salzsäure, kehrt die grüne Farbe zurück – es liegt ein chemisches Gleichgewicht vor:



Die Struktur beider Komplex-Ionen entspricht wieder der Oktaederstruktur. Man kennzeichnet das Kupfer-Ion allerdings auch mit $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, weil der Aquakomplex eine so geringe Stabilität aufweist, dass andere Liganden wie Cl^- -Ionen oder NH_3 -Moleküle sofort eingebaut werden. Ebenfalls üblich ist die Formulierung des Tetraaquakupfer-Komplexes $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}(\text{aq})$, weil vier Liganden besonders symmetrisch planar um das Cu^{2+} -Ion herum angeordnet sind und man zwei weitere Liganden mit Sonderstellung weglässt, die aber mit größerem Abstand unter Bildung des tetragonal verzerrten

Oktaeders $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bzw. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ angelagert werden [13]. Im festen Kupfersulfat-pentahydrat liegt in der Tat das $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Ion vor (vgl. Abb. 23.1).

Der entsprechende Tetraaquakomplex liegt also als Baustein des Kristallgitters im Kupfersulfat vor und verleiht dem Salz dieselbe hellblaue Farbe wie der wässrigen Lösung. Wird das Wasser durch starkes Erhitzen ausgetrieben und der Komplex im Kristallgitter zerstört, so verliert das Salz die hellblaue Farbe und wird zum weißen wasserfreien Kupfersulfat (V23.8). Versetzt man die hellblaue Kupfersulfat-Lösung mit Ammoniak, dann wird die Lösung tiefblau gefärbt: es findet ebenfalls ein Ligandenaustausch statt, allerdings resultiert ein so stabiler Komplex, dass das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Amminkomplexes liegt. Die Farbe der Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser erhalten, der Amminkomplex wird dabei nicht zerstört, mit Natronlauge fällt auch kein Kupferhydroxid aus der violetten Lösung aus:



V23.8 Erhitzen des blauen Kupfersulfats

Problem: Da die hellblaue Farbe des festen Kupfersulfat-hydrats identisch ist mit der Farbe der wässrigen Lösung, liegt es nahe, sie auf den beiden Substanzen gemeinsamen Aquakomplex zurückzuführen (vgl. Abb. 23.1). Der Komplex kann in der Lösung durch Ligandenaustausch, etwa mit Ammoniak-Molekülen, zerstört werden: die Farbe wechselt nach tiefblau. Zur Zerstörung des Komplexes kann der Feststoff auch so lange erhitzt werden, bis durch Wasserabgabe das Kupfersulfat-hydrat zum wasserfreien Kupfersulfat reagiert: die Farbe wechselt dann von hellblau nach weiß.

Materialien: Reagenzgläser, Brenner; Kupfersulfat-hydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Durchführung: Ein Reagenzglas wird mit einigen Spatelspitzen Kupfersulfat gefüllt und so schräg eingespannt, dass die Öffnung des Reagenzglases nach unten zeigt. Das Salz wird kräftig erhitzt. Nach Abkühlen des weißen Salzes werden einige Tropfen Wasser hinzu gegeben.

Beobachtung: Die Farbe des Kupfersalzes wechselt von hellblau nach weiß, während des Erhitzens bilden sich Wassertropfen, die aus dem Reagenzglas heraus tropfen. Bei erneuter Zugabe von Wasser wechselt die Farbe des Salzes wieder zu hellblau, dabei erwärmt sich der Inhalt des Glases stark.

Hinweis: Wird das Experiment durch Wiegen der Stoffportionen vorher und nachher quantitativ durchgeführt, so kommt man sehr nahe an einen Messwert, der den Gehalt von 5 mol Wassermolekülen pro mol Kupfersulfat-hydrat anzeigt und damit das Pentahydrat nachweist.

V23.9 Komplexgleichgewicht und Temperatur

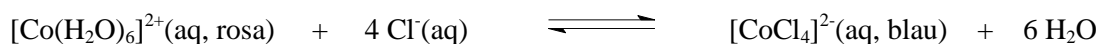
Problem: Um den Gleichgewichtsgedanken und die Abhängigkeit der Gleichgewichte von der Temperatur zu vertiefen, werden Cobaltkomplexe demonstriert: bei vorgelegtem Gemisch aus H_2O -Molekülen und $\text{Cl}^-(\text{aq})$ -Ionen als Liganden für Cobaltkomplexe erweist sich in der Hitze der blau-färbende Tetrachloro-cobalt-Komplex als stabil, in der Kälte der rosafärbende Hexaaqua-cobalt-Komplex bzw. die entsprechenden Aqua-Chloro-Zwischenstufen der Komplexreihe.

Materialien: Reagenzgläser, Brenner; Cobalt(II)-chlorid-hydrat, konzentrierte Salzsäure, Natriumchlorid

Durchführung: Zu rosafarbener Cobaltchlorid-Lösung wird portionsweise Salzsäure gegeben, die blaue Lösung wiederum mit Wasser verdünnt. Erneut wird Cobaltchlorid-Lösung in ein Reagenzglas gegeben, dieses Mal mit einigen Spatelspitzen Natriumchlorid versetzt und durch Schütteln gelöst. Die Lösung wird mit dem Brenner erhitzt, die entstandene blaue Lösung in Leitungswasser abgekühlt, erneut erhitzt.

Beobachtung: Die Farbe der Lösung wechselt bei Zugabe von Salzsäure von rosa nach blau, bei Verdünnen mit Wasser kehrt die rosa Farbe zurück. Beim Erhitzen der zweiten Lösung tritt die blaue Farbe in der Hitze auf, wechselt aber wieder zu rosa beim Abkühlen der Lösung. Der Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden.

Erklärung: Ein Gleichgewicht hinsichtlich zweier Cobalt-Komplexe zeigt zum einen den Wechsel der Struktur bzw. der Koordinationszahl, zum anderen lässt sich das Gleichgewicht als temperaturabhängig demonstrieren. Wird eine rosafarbene Cobalt(II)-chlorid-Lösung mit Salzsäure versetzt, so färbt sich die Lösung durch den Chlorokomplex blau. Verdünnt man die Lösung wieder mit Wasser, kehrt die rosa Farbe zurück:



Gibt man in die rosafarbene Lösung genügend festes Natriumchlorid, bleibt die Farbe der Lösung zunächst bestehen. Erwärmt man die Lösung, wechselt die Farbe zu blau: die Reaktion zum Chlorokomplex ist endotherm, das Gleichgewicht weicht zugunsten der Bildung dieses Komplexes dem Zwang aus. Nach Abkühlen der Lösung kehrt die rosa Farbe zurück.

Bei der Reaktion wechselt der Aquakomplex mit oktaederischer Struktur und der Koordinationszahl 6 zum Chlorokomplex, der eine Tetraederstruktur aufweist und damit die Koordinationszahl 4 erklärt. Eine Struktur oder Koordinationszahl ist nicht für immer als Konstante für ein Metallkation zu sehen, je nach Größe, Ladung und Platzbedarf des Liganden kann die Koordinationszahl

wechseln, sie beträgt meistens 2, 4 oder 6. Der einschlägigen Fachliteratur sind diesbezügliche weitere Daten zu entnehmen.

Hinweis: Der Hexacyano-ferrat(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ verdient noch eine besondere Erwähnung. Oftmals ist beim käuflichen Tafelsalz unter „Zutaten“ zu finden: „Natriumferrocyanid“ (Salzsorte „SEL mit Jod“). Gemeint ist der oben genannte Komplex, der mit Natrium-Ionen die Verbindung $(\text{Na}^+)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ bildet: Dieser Komplex ist so stabil und hält die Cyanid-Ionen so fest gebunden, dass man selbst bei dessen Verzehr nicht an einer Cyanid-Vergiftung stirbt!

23.4 Schluss

„Das ist ja wunderbar, dass Sie Komplexreaktionen für meine Klasse 12 an Ihrer Universität anbieten – in meinen Stoffplan passen sie nicht hinein“. Diese Äußerung eines Chemielehrers zu unserem Projekt „Komplexreaktionen für die Sekundarstufe II“ zeigt, dass diese Thematik nur marginal Eingang in den üblichen Chemieunterricht findet. Um so eher scheint sie geeignet zu sein, bei der Suche nach Projektthemen berücksichtigt zu werden – zumal es bei den Experimenten meist um schöne gefärbte Lösungen geht. Insbesondere vermag das Thema den Ionenbegriff zu vertiefen, der erfahrungsgemäß nicht immer sachgemäß dort verwendet wird, wo er verwendet werden sollte!

Literatur

- [1] Bäuerle, F., Krasenbrink, M.: Komplexchemie – Unterricht zwischen historischen und aktuellen Modellvorstellungen. Staatsexamensarbeit. Münster 2005
- [2] Asselborn, W., u.a.: Chemie heute, Sekundarbereich II. Hannover 2003 (Schroedel)
- [3] Kopp, H.: Geschichte der Chemie. Bände 1 und 2. Braunschweig 1843.
- [4] Thenard, L.J.: Annales de Chimie et de Physique 42 (1803), 210
- [5] Gade, L.H.: Alfred Werners Koordinationstheorien, ChiuZ 36 (2002), 168
- [6] Kauffman, G.B.: Werner – Founder of Coordination Chemistry. Berlin 1966
- [7] www. Wikipedia.de (2013)
- [8] Kober, F.: 1893: Alfred Werner legt den Grundstein moderner Komplexchemie. MNU 46 (1993), 157
- [9] Werner, A.: Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie. 2. Auflage. Braunschweig 1909
- [10] Miolati, A.; Werner, A.: Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen, II. Abhandlung, Z. Physik. Ch. 14 (1894), 506
- [11] Brock, W.H.: Viewegs Geschichte der Chemie. Braunschweig 1997 (Vieweg)
- [12] Mäueler, G.: Zum Wandel von Theorien, Nomenklatur und Formelsprache der Koordinationsverbindungen, PdN-Chemie 33 (1984), 104
- [13] Barke, H.-D.: Chemiedidaktik. Diagnose und Korrektur von Schülervorstellungen. Berlin, Heidelberg 2006 (Springer)
- [14] Amann, W., u.a.: elemente chemie II. Stuttgart 1998 (Klett)
- [15] Barke, H.-D.: Strukturorientierter Chemieunterricht. In: Barke, H.-D., Harsch, G.: Chemiedidaktik Heute. Heidelberg 2001 (Springer)