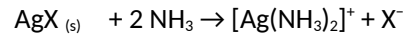


**1. Der Klassiker: Maskierung von Ag<sup>+</sup> als Diamminsilber(I): Nachweis von Chlorid-Ionen bzw. Silber-Ionen**

Der weiße AgCl-Niederschlag, der zum Nachweis von Ag<sup>+</sup> bzw. Cl<sup>-</sup> gefällt wird, ist relativ unspezifisch. Um sicher zu sein, dass es sich um einen silberhaltigen Niederschlag (AgX) handelt, tropft man konzentrierte Ammoniaklösung hinzu. Trotz alkalischer, also OH<sup>-</sup>-reicher Lösung, geht Ag<sup>+</sup> wieder farblos und komplex in Lösung.



Ag<sup>+</sup> zeigt im NH<sub>3</sub>-Komplex also *nicht* die charakteristischen Reaktionen (AgCl-Bildung, AgOH-Niederschlag). Es ist **maskiert**. Die Möglichkeit der **Maskierung** mit NH<sub>3</sub>, zusammen mit der Farblosigkeit, ist charakteristisch für Ag<sup>+</sup>

**2. Kryolith-Probe**

Um Al<sup>3+</sup>-Ionen nachzuweisen, wird die Probelösung alkalisch gemacht, d.h. die Konzentration an OH<sup>-</sup>-Ionen, c(OH<sup>-</sup>), stark erhöht. Wie fast alle Metallionen (außer Alkalimetallionen) fällt Aluminium als Hydroxid aus. Es entsteht also festes Aluminiumhydroxid Al(OH)<sub>3</sub>. Der Niederschlag wird abfiltriert und so lange mit H<sub>2</sub>O gewaschen, bis beim Hinzutropfen von Phenolphthalein, keine Rotfärbung entsteht. Der Niederschlag ist also nun nicht mehr alkalisch, enthält also keine freien OH<sup>-</sup>-Ionen mehr.

Jetzt wird festes Natriumfluorid (NaF) auf den Niederschlag gestreut. In einer **Ligandenaustauschreaktion** verdrängen die F<sup>-</sup>-Ionen die OH<sup>-</sup>-Ionen.

**Rktgl.:**

Wegen der Bildung von nun freien OH<sup>-</sup>-Ionen kommt es beim Hinzutropfen von Phenolphthalein wieder zu einer Rotfärbung. Das bei der Ligandenaustauschreaktion entstehende *Natriumhexafluoridoaluminat(III)* heißt auch Kryolith.

**3. Kupfer-Nachweis**

Wie fast alle Metallionen (außer Alkalimetallionen) fallen Cu<sup>2+</sup>-Ionen in alkalischer Umgebung als Hydroxid aus. Gibt man zu einer solchen Lösung ein Überschuss an Ammoniak, so geht das Kupfer als *Tetraamminkupfer(II)* wieder in Lösung.

**Rktgl.:**

Im Gegensatz zur hellblauen Farbe des Aquakomplex entsteht mit NH<sub>3</sub> als Ligand die tiefblauer Komplex. Diese Farbtintensivierung ist charakteristisch für Cu<sup>2+</sup>

**4. Blutlaugensalze, Berliner Blau und Eisennachweis**

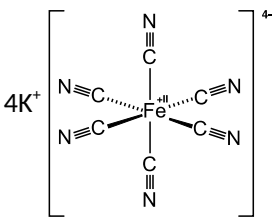
Eisenionen, sowohl Fe<sup>2+</sup> als auch Fe<sup>3+</sup> bilden extrem stabile oktaedrische Cyanido-Komplexe. Die Kaliumsalze dieser Komplex-Anionen werden **Blutlaugensalze** genannt, weil sie durch die Alchemisten von einigen Jahrhunderten ursprünglich in langwieriger Prozedur aus Tierblut gewonnen wurden. **Ergänzen Sie folgende Tabelle!**

Lebensmittelzusatzstoff, beispielsweise als *Rieselhilfe* im Speisesalz zugelassen, damit die NaCl-Körnchen nicht verklumpen.

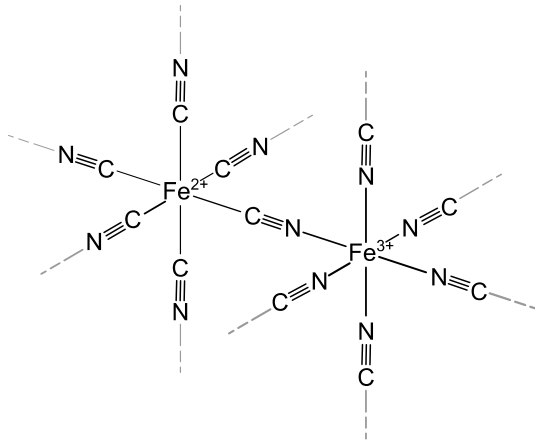
Bei unsachgemäßem Umgang kann sich aus dem roten Blutlaugensalz, *Kaliumhexacyanidoferrat(III)*, durch Abspaltung die sehr giftige Blausäure (*Cyanwasserstoff*, HCN) bilden. Diese Gefahr ist besonders mit starken Säuren gegeben. Dies liegt daran, dass Kaliumhexacyanidoferrat(III) im Gegensatz zu Kaliumhexacyanidoferrat(II) unter solchen Bedingungen einen Ligandenaustausch von Wasser und Cyanid zeigt.

Interessanterweise sind die Zentralionen durch die Cyanidligandenhülle nicht vollständig maskiert. So kann das Fe<sup>2+</sup> zu Fe<sup>3+</sup> oxidiert werden, beispielsweise durch *Wasserstoffperoxid*, unter Beibehaltung der Ligandenhülle.

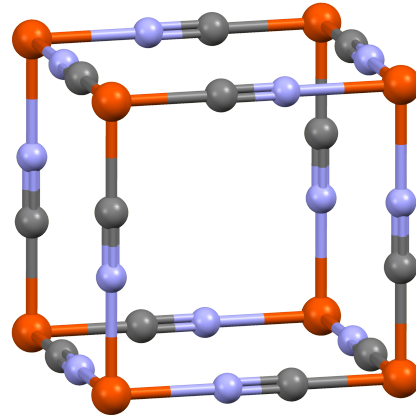
**Berliner Blau** ist ein komplexe Gitterstruktur mit alternierenden *Hexacyanidoferrat(II)*-Komplexen, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, und *Hexacyanidoferrat(III)*-Komplexen, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. Das Gitter wird über die Cyanidliganden, die hier alle verbrückend wirken, zusammengehalten. Anders als in den Blutlaugensalzen, wirken hier also auch die N-Atome der Cyanidliganden koordinierend! Insgesamt entsteht ein regelmäßiges dreidimensionales Gitter:

Formel, Trivialname und systematischer Name	Strukturformel (Ionenschreibweise)
gelbes Blutlaugensalz	
rotes Blutlaugensalz	

Insgesamt ist die koordinative Bindung beim gelben Blutlaugensalz etwas stabiler. Selbst unter drastischen chemischen Bedingungen werden die hochgiftigen Cyanidionen nicht freigesetzt. Gelbes Blutlaugensalz ist sogar als



Q: wikicommons. A: NadirSH



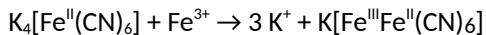
Q: wikicommons. A: Ben Mills

**Abb. 4.1 Struktur und Aufbau des polymeren Komplexes von Berliner Blau.** Die Abbildung rechts ist ein Ausschnitt einer regelmäßig wiederkehrenden Baueinheit von Berliner Blau. Jede gedachte Ecke steht für ein Fe-Teilchen (alternierend: Fe<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup>). Die CN-Liganden sind alle verbrückend und liegen auf den gedachten Kanten. Verknüpft man identische Baueinheiten miteinander in jede Raumrichtung, kommt man zur räumlichen Gitterstruktur des Komplexes.

Insgesamt liegt ein anionisches Gitters vor. Jeder (!) CN-Ligand (vgl. Struktur) verbrückt zwischen einem Fe<sup>II</sup> und einem Fe<sup>III</sup>-Zentralteilchen. Da an jedem Fe-Ion dabei 6 Liganden koordinieren, kann man Formel des Gitters angeben: [Fe<sup>III</sup>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

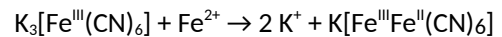
Sind die Gegenionen dieses polymeren Komplex-Anions Alkalimetallionen, so liegt im wässrigen ein kolloidal verteilter Feststoff vor, der eine echte Lösung vortäuscht. Man spricht dann auch vom **löslichen Berliner Blau**. Eine solche Lösung entsteht durch Mischen von.....

- a) gelbem Blutlaugensalz-Lösung mit Fe<sup>3+</sup> :



ODER

- b) rotem Blutlaugensalz-Lösung mit Fe<sup>2+</sup>:

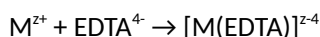


**Diese Tiefblaufärbung kann man in der analytischen Chemie zum Fe<sup>2+</sup> bzw. Fe<sup>3+</sup>-Nachweis nutzen.**

Trifft das polymere kolloidal gelöste Komplex-Anion auf freie Fe<sup>3+</sup>-Ionen, so entsteht sofort ein unlösliches Komplexsalz vor, das **unlösliche Berliner Blau**. Es besitzt die Summenformel: Fe[Fe<sup>III</sup>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·15 H<sub>2</sub>O. Diese tiefblaue, anhaltend farbecht und gut deckende Farbpigment wird als nicht nur in der Kunst, sondern auch zur Textil- und Papierfärbung genutzt.

5. Chelatometrie: Volumetrie mit EDTA

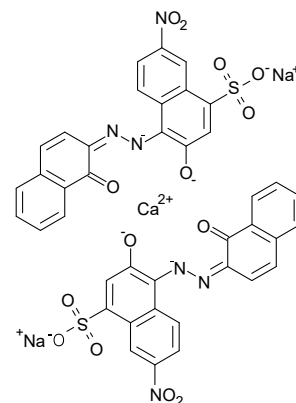
Alle mehrfach geladenen Metallionen bilden besonders stabile käfigartige **1:1-Chelat-Komplexe** mit EDTA. Prinzip:



Das kann man analytisch nutzen: Tropft man bei einer Titration mit einer Bürette EDTA-Maßlösung mit genau bekanntem Gehalt zu einer Probelösung, so kann man aus dem Verbrauch an EDTA bis zum Umschlagpunkt auf die Stoffmenge an Metallionen schließen.

Um zu erkennen, wann die Reaktion gerade zu 100% abgelaufen ist, also der Äquivalenzpunkt gerade erreicht wurde, muss man bei Titrationsbeginn kleinste Mengen eines **Metallindikators (Redoxindikators)** zusetzen. Dabei handelt es sich selbst um einen schwachen (!) Komplexbildner, der sich selbst an die noch freien Metallionen koordinativ anhängt. Als Ligand wird er erst ganz am Ende von EDTA verdrängt, wenn für letzteres keine anderen freien Metallionen mehr vorhanden sind. Es kommt dann erst zum **Ligandenaustausch**. Der Metallindikator wird dann an diese allerletzten Metallionen, die noch nicht

EDTA gebunden haben, durch den stärkeren EDTA-Ligand ersetzt (**stärkerer Chelateffekt des EDTA**). Mit dem letzten benötigten Tropfen EDTA entstehen also jetzt freie Metallindikator-Moleküle. Sie haben eine andere Farbe als die als koordinativ gebundenen Moleküle. Die Farbe schlägt am also Äquivalenzpunkt um, wenn exakt dieselbe Stoffmenge EDTA zugesetzt wurde, wie M<sup>z+</sup> vorhanden ist. Ein Beispiel für einen solchen Metallindikator ist **Eriochromschwarz T**.



Eriochromschwarz T - Komplex , purpur