



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Bildung von komplexen Ionen

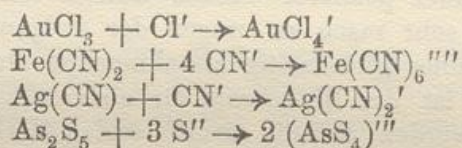
[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Phosphor (15) kann bis dreiwertig negativ und bis fünfwertig positiv werden. Schwefel (16) bis zweiwertig negativ und bis sechswertig positiv und Chlor (17) einwertig negativ und bis siebenwertig positiv.

Bildung von komplexen Ionen.

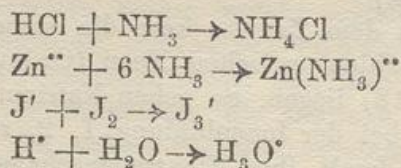
Die Deutung der Elektrovalenzen nach W. Kossel macht es ohne weiteres verständlich, daß ein Ion eines Neutralmoleküls sehr wohl befähigt sein kann:

a) weitere Ionen durch sein elektrisches Feld anzuziehen und zur Bildung eines komplexen Ions anzulagern. Zum Beispiel:



Der Umstand, daß die angelagerten Ionen in der wässrigen Lösung nicht wieder abdissoziieren, sondern daß vielmehr die gebildeten Komplexe neue, zum Teil äußerst beständige Ionen darstellen, liegt jedenfalls begründet in der Art, wie die Ionen an den Neutralteil des Komplexes angelagert sind. Die Bindung ist offenbar derart, daß äußere elektrische Kräfte keinen merklichen Einfluß darauf auszuüben vermögen. Eine solche Bindung wird als homöopolar, unpolar oder unitarisch bezeichnet. Es fällt auf, daß vor allem die schwachen Anionen zur Anlagerung unter Komplexbildung befähigt sind. Man hat zur Erklärung der unpolaren Bindung angenommen, daß die Elektronenschalen benachbarter Kerne teilweise ineinander tauchen, derart, daß beide Kerne von einzelnen Elektronen umkreist werden. Auf diese Weise könnte man sich das Zustandekommen einer festen Bindung mit geringer elektrischer Wirkung nach außen vorstellen.

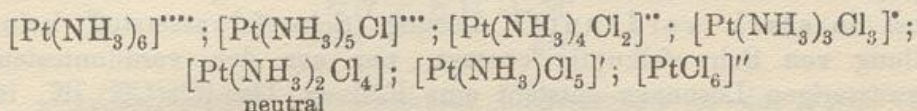
b) Ein Ion oder ein Neutralmolekül kann auch zur Anlagerung eines weiteren Neutralmoleküls befähigt sein. Zum Beispiel:



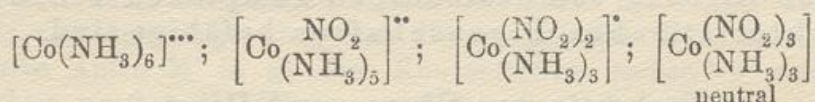
Neutralmoleküle ohne Salzcharakter neigen zur Anlagerung an Ionen oder Salze, wenn sie vom elektrischen Felde merklich beeinflußt werden. Das ist der Fall, wenn die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen der Verbindung nicht zusammenfallen. Debye bezeichnet solche Stoffe als Dipolsubstanzen.

Die elektrische Polarisierbarkeit einer Verbindung wird durch ihr elektrisches Moment gemessen. Die Zahl der an gelagerten Dipolmoleküle wählt das Ion durch Bildung einer Anordnung von optimaler Stabilität aus, manchmal wohl auch durch Bildung der dichtesten Packung um das zentrale Ion herum.

Sehr schön zeigen sich diese Verhältnisse bei den von Werner untersuchten Ammoniakverbindungen des vierwertigen Platins:



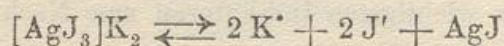
Wie man sieht, ist die totale Sättigungskapazität des Pt-Ions 6. Das neutrale Ammoniak spielt sozusagen die Rolle eines Füllmaterials, während sich die Valenz des resultierenden Komplexes aus der Differenz der vier positiven Platinvalenzen und negativen Chlorvalenzen ergibt. Ein ganz analoges Verhalten zeigt die Reihe:



Die Sättigungskapazität 6 wird sehr häufig bei komplexen Ionen angetroffen; sie ist auch für viele Salze die maximale Zahl der addierbaren Moleküle Kristallwasser.

Wenn ein Ion irgend eine Dipolsubstanz addiert, so wird dadurch sein elektrischer Charakter nicht verändert, wohl aber zeigt sich eine veränderte Bindefestigkeit der Valenzelektronen. Das erkennt man z. B. an dem Einfluß, welchen die Dipolsubstanzen auf die elektrolytische Abscheidung der Ionen ausüben.

Die Beständigkeit der komplexen Ionen ist sehr verschieden. Viele dissoziieren beim Verdünnen ihrer konzentrierten, wässrigen Lösung weitgehend in ihre Komponenten. So zerfällt z. B. das komplexe Salz, das beim Auflösen von Jodsilber in überschüssiger Jodkaliumlösung entsteht $[\text{AgJ}_3]\text{K}_2$, beim Verdünnen der konzentrierten Lösung mit Wasser vollständig nach der Gleichung



in Jodkalium und Jodsilber, das ausfällt.

In der konzentrierten Lösung sind nun äußerst wenig Silberionen vorhanden, das komplexe Ion dissoziiert nur spurenweise im Sinne der Gleichung,

