



# Wasser - Die Rolle als Komplex-Ligand und im Ionen-Gitter

Oliver Eberl, WS 04/05

## Gliederung

1	Aqua-Komplexe.....	1
2	Die Komplexbildungskonstante .....	2
3	Die Ligandenfeld-Theorie am Beispiel oktaedrischer Komplexe (z. B. Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat).....	3
4	Komplexe als Säuren: Der amphotere Charakter von Aluminiumhydroxid.....	5
5	Wasser im Ionen-Gitter .....	5
6	Versuche zum Bindungsstärke von Wasser als Ligand.....	6
6.1	Versuch 1: Liganden-Austausch.....	6
6.2	Versuch 2: Vollständiger Liganden-Austausch .....	7
6.3	Versuch 3: Liganden-Austausch.....	7

**Einstieg:** fehlt

## 1 Aqua-Komplexe

Wasser-Moleküle wirken als Liganden, indem sie durch eines der freien Elektronen-Paare am Sauerstoff-Atom an ein Metall-Ion koordiniert werden. Komplex gebundenes Wasser nennt man daher Koordinationswasser.

Die allgemeine Formel für Aqua-Komplexe lautet:



*Z= Zentral-Ion; n= Koordinationszahl; m= Ladung des Zentral-Ions*

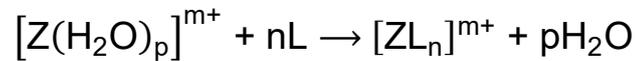
Beispiele für Aqua-Komplexe:

- Tetraeder
  - $[Be(H_2O)_4]^{2+}$
  - $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$
- Oktaeder:
  - $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
  - $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$
  - $[Co(H_2O)_6]^{3+}$

## 2 Die Komplexbildungskonstante

Die Komplexbildungskonstante gibt Auskunft über die Stabilität eines Komplexes, daher wird sie auch als Komplex-Stabilitätskonstante bezeichnet. Statt der Konstanten werden oft die  $pK_B$ -Werte angegeben.

$$pK_B = -\log K_B$$



$$K_B = \frac{[ZL_n]^{m+}}{[ZL(H_2O)]^{m+} * [L]^n}$$

L= Ligand

Je größer  $K_B$ , desto größer ist auch die thermodynamische Beständigkeit des Komplexes in Wasser.

In Tab. 1 wird ein Überblick über  $pK_B$ -Werte verschiedener Komplexe gegeben:

Komplex	log $K_B$
$CuCl_4^{2-}$	-3,6
$FeCl_4^{2-}$	-0,7
$AgCl_2^-$	5,4
$AlF_6^{3-}$	23,7
$Hg(CN)_4^{2-}$	39
$Ag(CN)_2^-$	21
$Fe(SCN)_6^{3-}$	9,1
$Co(NH_3)_4^{2+}$	5,5
$Cu(NH_3)_2^+$	10,8
$Cu(NH_3)_6^{2+}$	13,3

Tab. 1: Stabilitätskonstante „ $K_B$ “ einiger Komplexe in Wasser bei Raum-Temperatur [nach 1]

### 3 Die Ligandenfeld-Theorie am Beispiel oktaedrischer Komplexe (z. B. Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat)

Komplexe mit oktaedrischer Symmetrie treten bei Komplexen von Übergangsmetallen auf, die d-Orbitale geben die Symmetrie-Form vor. Ein wichtiger Aspekt ist dabei der Effekt, den das elektrische Feld der Liganden auf die d-Orbitale des zentralen Metall-Ions bewirkt. In einem isolierten Übergangsmetall-Ion sind alle fünf d-Orbitale entartet, d. h. sie haben die gleiche Energie. Wenn aber die Orbitale unter dem Einfluss von Liganden stehen, sind sie nicht mehr alle energetisch gleich. Die Orbitale  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  weisen mit den Bereichen höchster Elektronen-Dichte in Richtung auf die Liganden, während es bei den Orbitalen  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  die Richtung zwischen den Liganden ist. Daraus ergibt sich eine Aufspaltung der Orbitale in zwei Gruppen (siehe Abb. 1):

- $t_{2g}$ -Orbitale:  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$
- $e_g$ -Orbitale:  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$

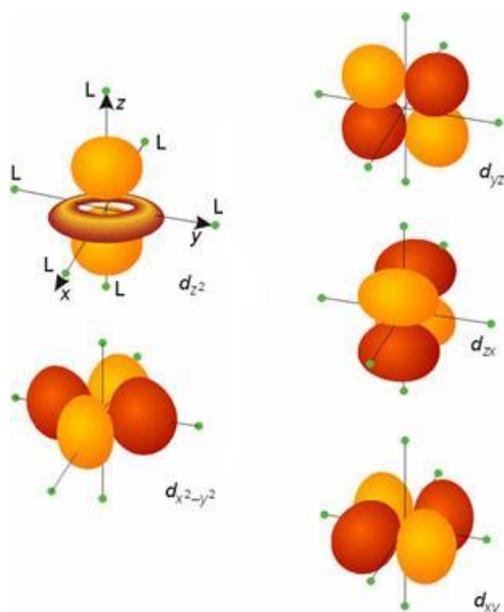


Abb. 1: räumliche Ausdehnung der d-Orbitale [2]

Ein Elektron in einem d-Orbital des Metall-Ions, das auf die Liganden ausgerichtet ist, hat wegen der elektrostatischen Abstoßung eine höhere Energie als ein Elektron in einem Orbital, das zwischen den Liganden ausgerichtet ist. Daher sind  $e_g$ -Orbitale energetisch höher als die  $t_{2g}$ -Orbitale. Durch einen Elektronen-Übergang zwischen den im Ligandenfeld abgesenkten und angehobenen d-Orbitalen erfolgt eine Absorption bestimmter Frequenzen des eingestrahlten Lichtes. Die Ligandenfeld-Aufspaltung liegt in einem solchen Bereich, dass die meisten Komplexe im Sichtbaren absorbieren, so auch bei den in den Versuchen gezeigten Komplexen. In Abb. 2 wird die energetische Aufspaltung von d-Orbitalen durch zwei Ligandenfelder unterschiedlicher Geometrie gezeigt:

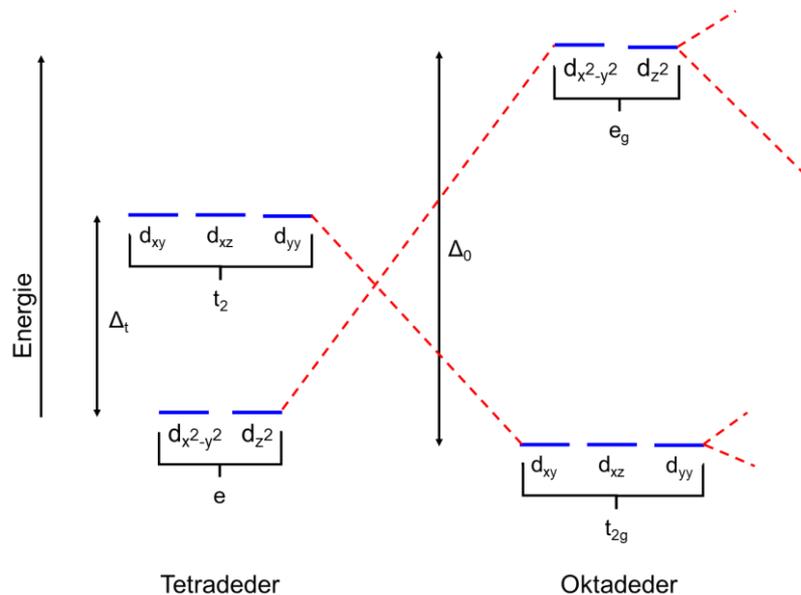


Abb. 2: Aufspaltung der d-Orbitale im Ligandenfeld eines Tetraeders und eines Oktaeders [nach 3]

In Abb. 3 wird ein oktaedrischer Komplex von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  räumlich dargestellt. Die Schwefel-Atome sind die gelben Kugeln, die roten Kugeln die Sauerstoff-Atome und die weißen Kugeln stellen die Wasserstoff-Atome dar. Das Zentral-Kation  $\text{Cu}^{2+}$  ist als blaue Kugel dargestellt. Die grauen durchgezogenen oder gestrichelten Linien stehen für die Wechselwirkungen zum Zentral-Kation. Die Zahlen geben die Anzahl der Wasser-Moleküle an.

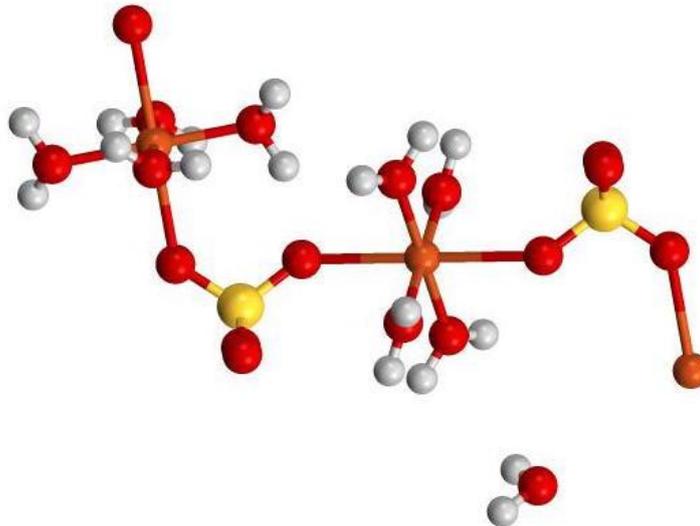
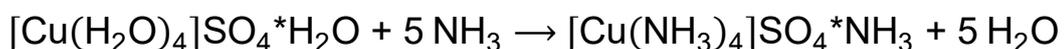


Abb. 3: Räumliche Darstellung eines einzelnen Kupfer-Ions (hypothetisch!) mit 5 Wasser-Molekülen, wovon 4 an des Kupfer-Ion koordiniert sind, sowie 2 Sulfat-Anionen. Die Farbe eines Komplexes hängt also von der Art der Liganden und der Zentral-Ionen ab. Bei gleichem Zentral-Ion und unterschiedlichen Liganden lässt sich die spektrochemische Reihe aufstellen: [5]



Mit jedem Liganden-Wechsel ändert sich die Farbe.

Beispiel: Der Austausch aller 5 Wasser-Moleküle im Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat-Kristall durch 5 Ammoniak-Moleküle, ändert die Färbung von hellblau zu dunkelblau.

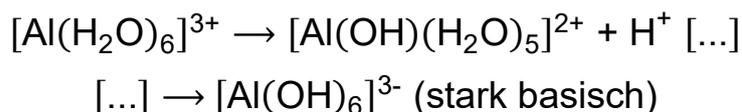


## 4 Komplexe als Säuren: Der amphotere Charakter von Aluminiumhydroxid

Löst man das Aluminium-Salz  $AlX_3$  einer starken Säure (Aluminium-Halogenid, -Sulfat, -perchlorat) in Wasser, so bildet sich das oktaedrisch gebaute Hexaaquaaluminium-Ion  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  das als schwache Kationen-Säure wirkt. ( $pK_s = 4,97$ )



Als Folge der Säure-Wirkung von  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  unterliegen Aluminium-Salze schwacher Säuren (Aluminiumsulfid, -carbonat, -cyanid, -acetat usw.) der Hydrolyse. Bei sehr kleinen Konzentrationen (ca.  $10^{-5}$  molar) lässt sich die Kationen-Säure  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  durch Zugabe von Alkali bis zum stark basischen Hexahydroxoaluminat-Ion  $[Al(OH)_6]^{3-}$  deprotonieren.

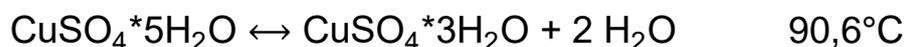


## 5 Wasser im Ionen-Gitter

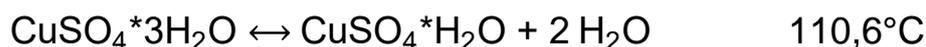
Wasser kann im Ionen-Gitter als Gitter-Wasser bzw. Koordinationswasser gebunden sein. Mit einer DTA-Apparatur kann eine sog. Differenz-Thermo-Analyse durchgeführt werden. Zwischen einer Probe (hier: Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat) und einer Referenz-Probe wird eine Temperatur-Differenz als Funktion der Temperatur gemessen. Beide Proben befinden sich in einem Ofen, der eine temperaturgeregelte Umgebung darstellt. Wenn man die Temperatur langsam erhöht, kann man die Wasser-Moleküle verdampfen und diese Dehydratationsschritte anhand eines Schreibers dokumentieren.

Die Abspaltung von Wasser findet in zwei bzw. drei Schritten statt:

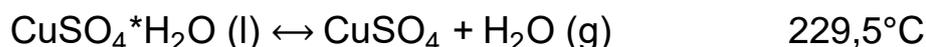
1. Schritt:



2. Schritt:



3. Schritt



Auf dem Schreiber-Ausdruck werden mindestens 2 Peaks angezeigt, die die ersten zwei Dehydratationsschritte zeigen sollen. Wenn man über  $230^\circ C$  Temperatur mit dem Heizer erreicht, kann man noch den dritten Schritt dokumentieren. Dabei handelt es sich um ein Wasser-Molekül, das nicht an das Kupfer-Ion koordiniert ist, sondern an einen Sauerstoff-Liganden des Sulfates.

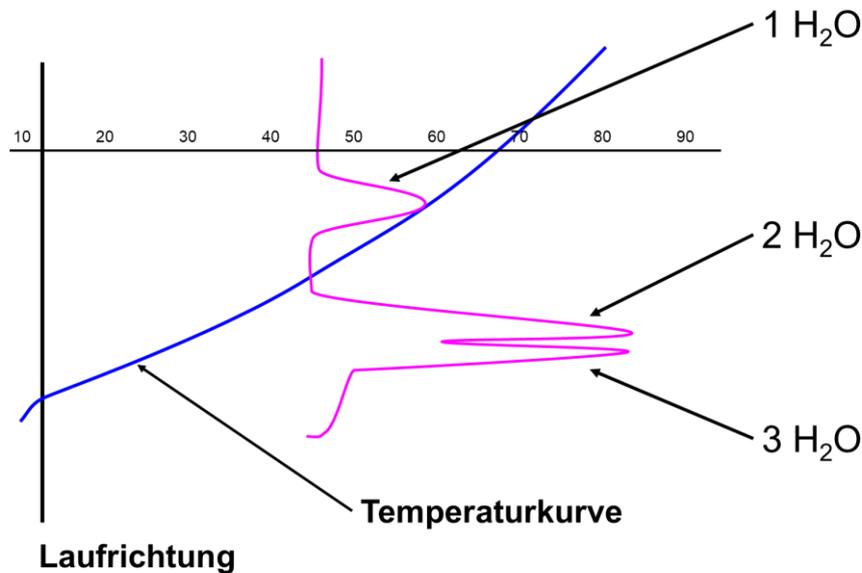


Abb. 4: Dokumentation der Dehydratationsschritte

## 6 Versuche zum Bindungsstärke von Wasser als Ligand

### 6.1 Versuch 1: Liganden-Austausch

bei  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{OH}^-$  durch verd.  $\text{NaOH}$

**Zeit:** 5 Minuten

**Material:**

- Reagenzglas
- Pipette

**Chemikalien:**

- **Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat**

CAS-Nr.: 7758-99-8



Achtung

H302, H315, H318, H410

- **Natronlauge**

c= 2mol/L

CAS-Nr.: 1310-73-2



Gefahr

H290, H314

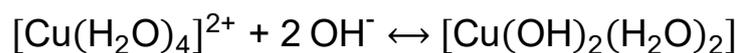
P280, P305+P351+P338, P308+310

**Durchführung:** Mit einer Pipette wird die Natronlauge in ein mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung gefülltes Reagenzglas getropft.

**Beobachtung:** Es bildet sich in der hellblauen Lösung ein flockiger Niederschlag.

**Deutung:** Zwei der vier Wasser-Moleküle, die am Kupfer-Ion koordiniert sind, werden ausgetauscht.

**Gleichung:**



**Quelle:** PdN 5/82, S.144 - 147

## 6.2 Versuch 2: Vollständiger Liganden-Austausch

bei  $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{OH}^-$  durch konz.  $\text{NaOH}$

Zeit: 5 Minuten

Material:

- Reagenzglas
- Pipette

Chemikalien:

- **Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat**

CAS-Nr.: 7758-99-8



Achtung

H302, H315, H318, H410

- **Natronlauge**

w= 30%

CAS-Nr.: 1310-73-2



Gefahr

H290, H314

P280, P308+P310, P303+P361+P353,  
P305+P351+P338

**Durchführung:** Mit einer Pipette wird die Natronlauge in ein mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung gefülltes Reagenzglas getropft.

**Beobachtung:** Der Niederschlag löst sich und eine tiefblaue Farbe stellt sich ein (Bremer Blau).

**Deutung:** Alle am Kupfer-Ion gebundenen Wasser-Moleküle werden ausgetauscht und durch Hydroxid-Ionen ersetzt.

**Gleichung:**



Quelle: PdN 5/82, S. 144 - 147

## 6.3 Versuch 3: Liganden-Austausch

bei  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NH}_3$  durch konz.  $\text{NH}_3$

Zeit: 5 Minuten

Material:

- Reagenzglas
- Pipette

Chemikalien:

- **Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat**

CAS-Nr.: 7758-99-8



Achtung

H302, H315, H318, H410

- **Ammoniak-Lösung**

w= 25% (konz.)

CAS-Nr.: 1336-21-6



Gefahr

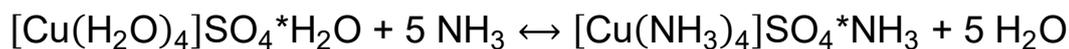
H290, H314, H335, H400

P260, P273, P280, P301+P330+P331,  
P303+P361+P353, P305+P351+P338

**Durchführung:** Mit einer Pipette wird Ammoniak-Lösung in ein mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung gefülltes Reagenzglas getropft.

**Beobachtung:** Eine kornblumenblaue Färbung stellt sich ein.

**Deutung:** Alle am Kupfer-Ion gebundenen Wasser-Moleküle werden durch  $\text{NH}_3$ -Moleküle ersetzt.

**Gleichung:**

**Quelle:** PdN 5/82, S. 144 – 147

**Zusammenfassung:** fehlt

**Abschluss:** fehlt

**Quellen:**

1. Holleman, A.F.; Wiberg E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, de Gruyter Verlag. Berlin, 1995., S. 1220, Tab. 100
2. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/47/Orbitalesd.JPG>; Urheber: J3D3; Lizenz: [Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International](#), [3.0 Unported](#), [2.5 Generic](#), [2.0 Generic](#) and [1.0 Generic](#) license.
3. verändert aus Mortimer, S. 522, Abb. 28.15
4. Demuth, R.; Kober, F.: Grundlagen der Komplexchemie, 2. Auflage, Otto Salle Verlag GmbH & Co, Frankfurt am Main, 1992
5. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CuSO4\\_\(5aq\).jpg?uselang=de](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CuSO4_(5aq).jpg?uselang=de); Urheber: [Smokefoot](#); Lizenz: [„Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 international“](#); 23.03.2021