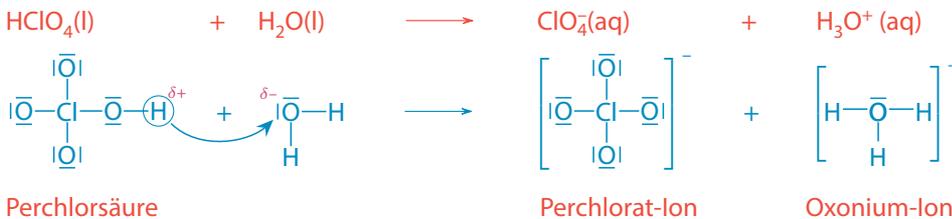


9.6 Exkurs: Salze mit Komplexionen

Komplexe aus Nichtmetallen

Reagiert Perchlorsäure (HClO_4) mit Wasser, so findet ein Protonenübergang von einem Säure- auf ein Wasser-Molekül statt (Abschnitt 14.1). Dies ist dann der Fall, wenn die Moleküle so zusammenstossen, dass die anziehenden Kräfte zwischen den entgegengesetzten Partialladungen der H- und O-Atome wirken können:



Die vier Sauerstoff-Atome bilden zusammen mit dem Chlor-Atom ein aus mehreren Atomen zusammengesetztes Ion, ein Komplexion ClO_4^- (lat. *complexus* = Umarmung). Die (Nichtmetall-)Atome sind darin durch bindende Elektronenpaare miteinander verknüpft, wobei sich die Sauerstoff-Atome, die Liganden (lat. *ligare* = binden), tetraedrisch um das Chlor-Atom, das Zentralteilchen des Komplexes, anordnen. Dadurch ist der Komplex symmetrisch und sehr stabil. Ersetzt man die H_3O^+ -Ionen durch Metallionen, z. B. Na^+ , und dampft die Lösung ein, so bildet sich das Komplexsalz Natriumperchlorat, NaClO_4 .

Ein Komplexion ist eine elektrisch geladene Atomgruppe. Das Zentralteilchen wird dabei von einer bestimmten Anzahl (Koordinationszahl, KZ) Liganden umgeben. Sind die Komplexionen ausschliesslich aus Nichtmetallatomen gebildet, werden sie auch als Molekülionen bezeichnet.

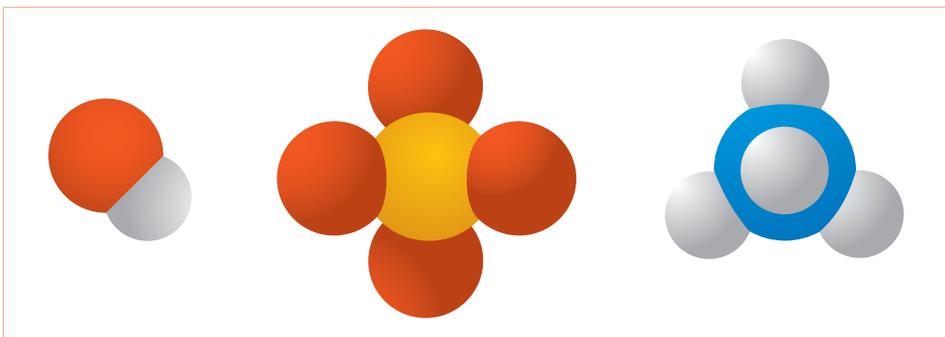


Abb. 9.18

Komplexionen: Hydroxid-Ion (OH^-), Sulfat-Ion (SO_4^{2-}) und Ammonium-Ion (NH_4^+); Klottenmodelle

Tabelle 9.8 Beispiele von Oxokomplexen (O-Atome als Liganden) verschiedener Nichtmetall-atome bzw. deren Salze

Formel	Name des Komplexions	Lewis-Formel des Moleküliions	Beispiel eines Komplexsalzes	Verhältnisformel
NO_3^-	Nitrat-Ion		Natriumnitrat	NaNO_3
PO_4^{3-}	Phosphat-Ion		Kaliumphosphat	K_2PO_4
CO_3^{2-}	Carbonat-Ion		Calciumcarbonat	CaCO_3
ClO_3^-	Chlorat-Ion		Magnesiumchlorat	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$
SO_4^{2-}	Sulfat-Ion		Kupfer(II)-sulfat	CuSO_4

Komplexe können auch Metallionen enthalten

Versetzt man eine wässrige Lösung von Kupfersulfat $[\text{CuSO}_4(\text{aq})]$ mit konzentrierter Ammoniak-Lösung $[\text{NH}_3(\text{aq})]$, so schlägt die hellblaue Farbe nach Dunkelblau um.



hellblau



dunkelblau

Beim (vorsichtigen) Eindampfen der Lösung erhält man tiefblaue Kristalle, die beim Erhitzen Ammoniak abspalten. Dabei bleibt grauweisses Kupfersulfat zurück.



dunkelblau

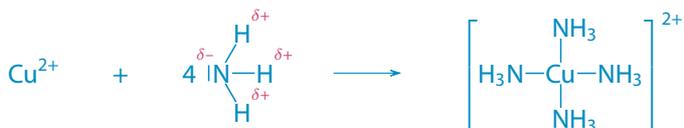


dunkelblau

grauweiss

Da in wässrigen Lösungen alle Ionen hydratisiert sind, werden beim Zugeben von Ammoniak die Wasser-Moleküle der Hydrathülle des Kupfer-Ions gegen Ammoniak-Moleküle ausgetauscht (Ligandenaustausch).

Das $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Ion ist ein Komplex mit einem Metallion als Zentralteilchen. Die NH_3 -Liganden sind an das Kupfer-Ion gebunden. Der Komplex heisst Tetramminkupfer(II)-Komplex («Ammin» von Ammoniak), das entsprechende Salz $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tetramminkupfer(II)-sulfat-Monohydrat.



Mögliche Liganden für Komplexe mit einem Metallion als Zentralteilchen sind Anionen (negativ, z. B. Cl^- , CN^-) oder Dipolmoleküle, die ein nicht bindendes Elektronenpaar besitzen (z. B. H_2O , NH_3). Im Komplex bilden sich dabei Elektronenpaarbindungen zwischen dem Zentralteilchen und den Liganden aus.

-
- Komplexe, zu denen auch die hydratisierten Ionen gehören, schreibt man in eckigen Klammern und mit hochgestellten Ladungen, wenn Formel und Anzahl der Liganden angegeben werden.
 - In Komplexen mit Metallionen als Zentralteilchen sind die Liganden durch Elektronenpaarbindung an das positive Ion gebunden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von koordinativer Bindung.
 - Die Gesamtladung eines Komplexions entspricht der Summe der Ladungen des Zentralteilchens und der Liganden.
-

Farbige Komplexe der Nebengruppenelemente

Viele Ionen von Nebengruppenelementen bilden farbige Komplexe. So färbt sich z. B. eine hellgelbe Lösung von Eisen(III)-chlorid (FeCl_3 ; Fe^{3+} - und Cl^- -Ionen), die aquatisierte Eisen-Ionen enthält, dunkelrot, wenn Kaliumthiocyanat-Lösung [$\text{KSCN}(\text{aq})$; K^+ - und SCN^- -Ionen] zugesetzt wird. Thiocyanat-Ionen verdrängen zwei Wasser-Moleküle aus dem Aqua-Komplex, es bildet sich ein Thiocyanato-Komplex:



Setzt man der dunkelroten Lösung des Thiocyanato-Komplexes Natriumfluorid (NaF) zu, so entfärbt sich die Lösung vollständig, weil sich der sehr stabile Hexafluoro-Komplex bildet:



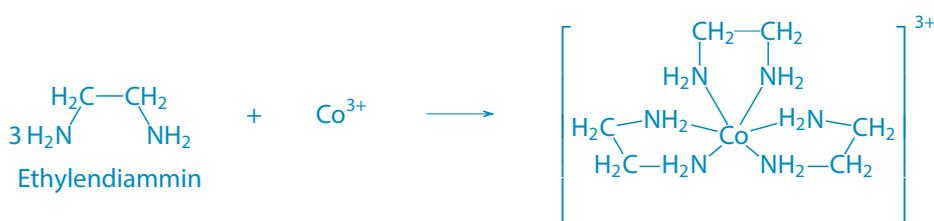
Abb. 9.19

Lösungen von Komplexsalzen: Eisenthiocyanato-, Tetramminkupfer-, Tetraquakupfer- und Hexaquacobalt(II)-Verbindungen: $[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

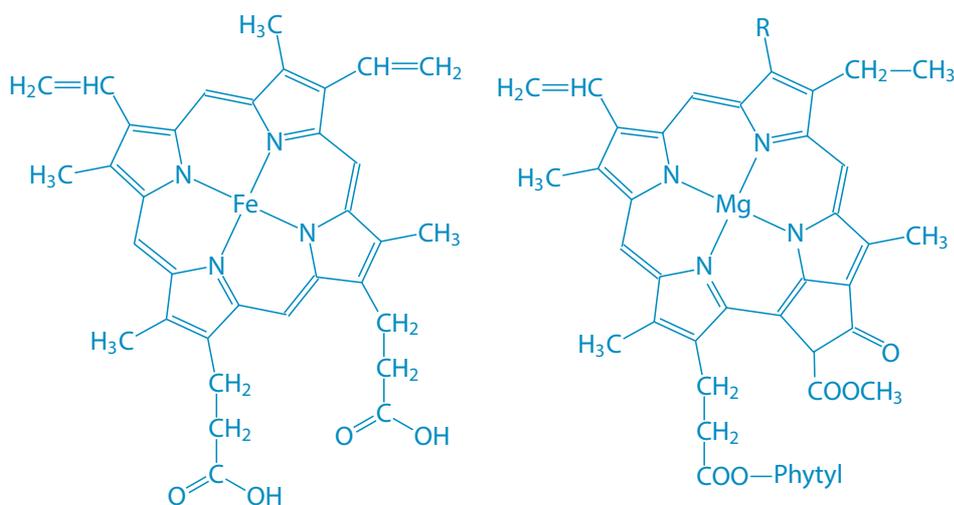


Chelatkomplexe

Moleküle, die mehr als ein nicht bindendes Elektronenpaar besitzen, können als Liganden gleichzeitig mehrere Bindungen mit einem Zentralteilchen eingehen, wenn die Elektronenpaare genügend weit auseinanderliegen. Auf diese Weise entstehen mehrzählige Komplexe oder «Chelate» (gr. *chele* = Krebszähne). Ein einfaches Beispiel dafür ist der Komplex von Kobalt(III)-Ionen (Co^{3+}) mit Ethylendiammin (Diaminoethan):



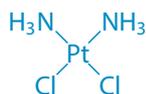
Chelatliganden spielen in der analytischen Chemie zur Fällung oder quantitativen Bestimmung von Ionen eine wichtige Rolle. Chelatkomplexe sind oft besonders stabil. Auch wichtige biologische Substanzen gehören zu den Chelatkomplexen: Chlorophyll, ein Magnesiumkomplex, und Häm (roter Blutfarbstoff), ein Eisenkomplex, der an ein Protein gebunden ist.

**Abb. 9.20**

Häm (rechts) und Chlorophyll (links). Die Ringmoleküle werden aus C-Atomen gebildet; jede Ecke entspricht einem C-Atom.

R = CH₃ : Chlorophyll A
 R = CHO : Chlorophyll B
 Phytlyl: C₂₀H₃₇

Platin-Komplexe werden in der Medizin verwendet, u. a. in der Krebstherapie. Ein Beispiel dafür ist das elektrisch neutrale Diammindichlorplatin(II) (Pt²⁺, 2 Cl⁻, 2 NH₃), das auf körpereigene Zellen toxisch wirkt und damit auch das Zellwachstum eines Tumors hemmt.

**Tabelle 9.9** Häufig vorkommende Liganden

F ⁻	Fluoro-	O ²⁻	Oxo-
Cl ⁻	Chloro-	S ²⁻	Thio-
CN ⁻	Cyano-		
SCN ⁻	Thiocyanato- (Rhodano-)	H ₂ O	Aqua-
OH ⁻	Hydroxo-	NH ₃	Ammin-

Benennung von Komplexen

Die Chemie der Metallkomplexe wurde besonders vom Schweizer Chemiker und Nobelpreisträger Alfred Werner (1866–1919) eingehend untersucht. Werner klärte die Struktur zahlreicher Komplexe auf und vermochte viele vorher unverständliche Eigenschaften komplexbildender Ionen zu erklären. Von ihm stammt auch der Begriff der Koordinationszahl, der zuerst nur zur Angabe der Anzahl Liganden diente. Bei der Bezeichnung von Komplexverbindungen fügt man seit Werner dem Namen des Kations den Namen des Anions an, wobei Letzteres die Endung -at erhält. Um die Bestandteile des Komplexions zu nennen, gibt man zuerst die Zahl, dann die Art der Liganden (Tabelle 9.9) und schliesslich das Zentralteilchen selbst an. Die römischen Zahlen im Namen entsprechen der Ladung des Zentralteilchens.

Beispiele

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Diamminsilber-Ion
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Tetramminkupfer(II)-sulfat-Monohydrat
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	Natriumtetrahydrozinkat
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Kaliumhexacyanoferrat(II)

Aus historischen Gründen werden Sauerstoff-Komplexe gewöhnlich nicht als Oxokomplexe bezeichnet, sondern führen Trivialnamen. Dazu gehören die bereits erwähnten Komplexionen von Nichtmetallen oder Komplexe mit einem Metallion als Zentralteilchen.

Beispiele

MnO_4^-	Permanganat-Ion
CrO_4^{2-}	Chromat-Ion
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Dichromat-Ion
OH^-	Hydroxid-Ion

In manchen Fällen bilden Nichtmetallatome als Zentralteilchen in Oxokomplexen verschiedene Komplexanionen mit unterschiedlicher Koordinationszahl. Um sie zu unterscheiden, benützt man verschiedene Endungen.

Beispiele

SO_4^{2-}	Sulfat-Ion
SO_3^{2-}	Sulfit-Ion
NO_3^-	Nitrat-Ion
NO_2^-	Nitrit-Ion
ClO_4^-	Perchlorat-Ion
ClO_3^-	Chlorat-Ion
ClO_2^-	Chlorit-Ion
ClO^-	Hypochlorit-Ion

Zentrale Begriffe zum Exkurs 9.6

- › Komplexion
- › Zentralteilchen
- › Liganden
- › Koordinationszahl
- › Komplexsalz
- › Molekülion
- › Ligandenaustausch
- › Chelatkomplex

Aufgaben zum Exkurs 9.6

- 9.18** Warum sind Kaliumsulfat (K_2SO_4), Lithiumhydroxid ($LiOH$), Natriumchlorat ($NaClO_3$) gut löslich, jedoch nicht verdampfbar (sie zersetzen sich beim Verdampfen)?
- 9.19** Wie heißen folgende Salze: KOH , Na_2SO_4 , $CaCO_3$, $FePO_4$, $Ba(NO_3)_2$?
- 9.20** Welche Ladungen haben die Komplexeionen (Molekülionen) in folgenden Salzen: KOH , Na_2SO_4 , $CaCO_3$, $Ba(NO_3)_2$?

Lösungen zum Exkurs 9.6

- 9.18** Die Atome in den mehratomigen Ionen (Komplexeionen; SO_4^{2-} , OH^- und ClO_3^-) sind durch Elektronenpaarbindungen miteinander verknüpft, die bei erhöhten Temperaturen gespalten werden.
- 9.19** KOH : Kaliumhydroxid; Na_2SO_4 : Natriumsulfat; $CaCO_3$: Calciumcarbonat; $FePO_4$: Eisen(III)-phosphat; $Ba(NO_3)_2$: Bariumnitrat
- 9.20** KOH : K^+ , OH^- ; Na_2SO_4 : Na^+ , SO_4^{2-} ; $CaCO_3$: Ca^{2+} , CO_3^{2-} ; $Ba(NO_3)_2$: Ba^{2+} , NO_3^-