

# Farbe der anorganischen Pigmente

## 1. Farbigkeit der Komplex-Ionen (Ligandenfeld-Theorie)

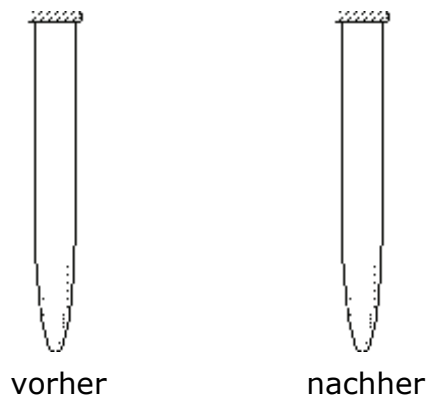
### Einführung

#### Versuch 1

Geben Sie einen halben Löffel festes Kupfersulfat in ein grosses Reagenzglas (RG) und erwärmen Sie es mit einem Bunsenbrenner. Schütteln Sie zwischen- durch den Inhalt des RGs und erwärmen Sie so lange, bis keine Veränderung mehr auftritt.

Verschliessen Sie das RG mit einem Gummistopfen und bewahren Sie das Pulver für die nächsten Versuche auf.

#### Beobachtung



#### Folgerung

Das verwendete Kupfersulfat muss Kristallwasser im Gitter enthalten

#### Schreibweise der Salzformel



## Definition

Komplexverbindungen sind chemische Verbindungen, bestehend aus einem **Zentralteilchen (Atom bzw. Ion)** und **Liganden** (*ligare (lat.) = binden*), die sich um das Zentralteilchen in einer **bestimmten geometrischen Form** anordnen. Die Anzahl der Liganden wird als die Koordinationszahl bezeichnet.

## Formeln der Komplexsalze

In der Formel der Komplexsalze schreibt man, wie bei allen anderen Salzen auch, immer zuerst das Kation und dann das Anion, ungeachtet dessen, welches davon das Komplex-Ion ist.

Das eigentliche Komplex-Ion wird in einer eckigen Klammer geschrieben, wobei zuerst das Zentral-Ion und nachher die Liganden geschrieben werden.

### Kupfersulfat

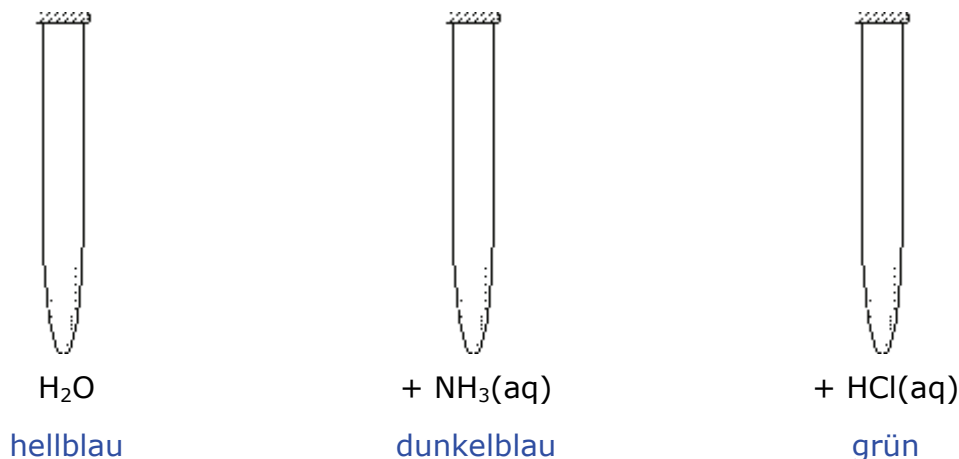
Alte Schreibweise:	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Komplex-Ion	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
Komplexsalz	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$

## Welche Farbe hat das Kupfer-Ion?

### Versuch 2

Teilen Sie das wasserfreie Kupfersulfat aus Versuch 1 in drei gleiche Portionen auf und überführen Sie diese Portionen in kleine RG. Geben Sie in die ersten beiden RG ein wenig Ionentauscherwasser hinein. Tropfen Sie anschliessend in das **zweite** RG konzentrierte Ammoniaklösung zu bis sich die anfängliche Fällung aufgelöst hat. Tropfen Sie in das dritte RG konzentrierte Salzsäure zu  $[\text{HCl}(\text{aq})]$ .

Beobachtung



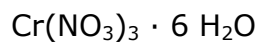
Folgerung

Welche Farbe hat nun das Kupfer-Ion?

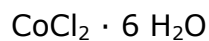
Die Farbe des Komplexions hängt von der Art des Liganden ab.

### Versuch 3

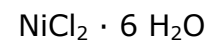
Füllen Sie drei kleine RGs etwa 3 cm hoch mit Ionentauscherwasser und lösen Sie darin die folgenden Salze auf:  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  im ersten RG,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  im zweiten RG und  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  im dritten RG.



grau-blau



violet



grün

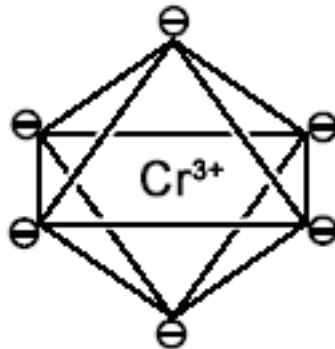
Betrachten Sie die Ergebnisse der Versuche 2 und 3 und überlegen Sie sich, welche Faktoren nun die Farbe der Komplex-Ionen beeinflussen.

1. Die Farbe des Komplexions hängt von der Art des Liganden ab.

2. Die Farbe des Komplexions hängt von der Art des Zentralatoms ab.

## Ursache der Farbigkeit von Komplex-Ionen

In vielen Komplex-Ionen, wie z.B. in  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  aus Versuch 3, ist das Zentral-Ion von sechs Liganden umgeben. Solche Komplex-Ionen mit der Koordinationszahl = 6 weisen häufig eine oktaedrische Gestalt auf. Im Folgenden wollen wir die Ursache der Farbigkeit der Komplex-Ionen am Beispiel eines oktaedrischen Komplexes erklären.



**Abb. 1** Oktaedrische Anordnung der Liganden um das positiv geladene Zentral-Ion  $\text{Cr}^{3+}$

Nehmen Sie das Periodensystem zur Hand und schreiben Sie zuerst die Elektronenanzahl eines neutralen Chromatoms in der Kästchenschreibweise auf. Bezeichnen Sie die Besetzung der ersten drei Schalen mit dem Atomsymbol für das Edelgas Argon.

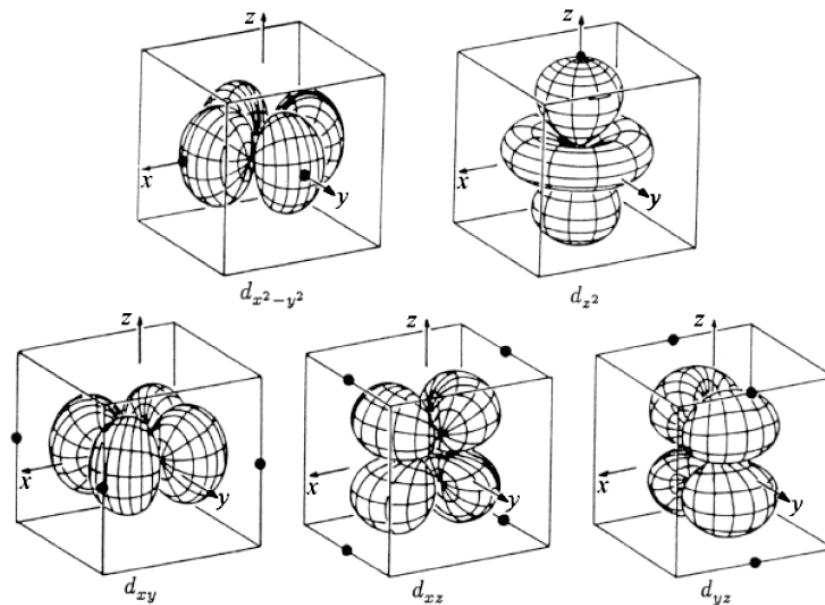


Schreiben Sie nun in der gleichen Weise die Elektronenanzahl für das  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion auf



Wir sehen, dass die d-Unterschale des Chrom-Ions teilweise mit Elektronen aufgefüllt ist. In dieser Unterschale befinden sich insgesamt fünf Orbitale, welche

höchstens zehn Elektronen beherbergen können. Die d-Orbitale weisen unterschiedliche Formen auf.



**Abb. 2** Die Formen der d-Orbitale

Wie verhalten sich die Energien der fünf d-Orbitale zueinander? Zur Beantwortung dieser Frage können Sie das Energieschema der Orbitale konsultieren, welches wir bei der Besetzung der Orbitale mit Elektronen besprochen haben (Aufbauprinzip).

Die energetische Lage aller d-Orbitale ist identisch.

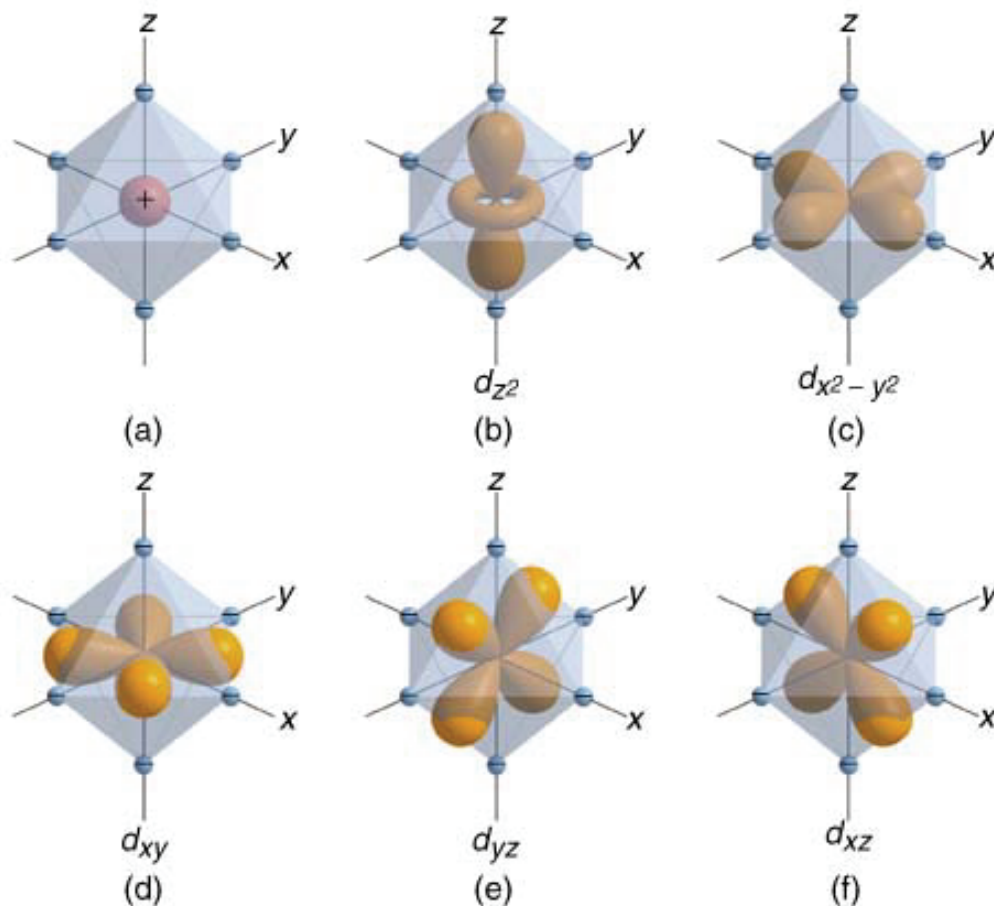
Bei der Bildung eines Komplex-Ions nähern sich nun die Liganden mit ihren nicht bindenden Elektronen Paaren dem Zentral-Ion, da sie ja vom positiv geladenen Atomrumpf des Zentral-Ions angezogen werden. Überlegen Sie sich, welche Kräfte dabei zwischen den nicht bindenden Orbitalen der Liganden und den mit Elektronen besetzten d-Orbitalen des Zentral-Ions wirken.

Die nichtbindenden Orbitale der Liganden (z. B. des Wassermoleküls) werden von den besetzten d-Orbitalen des Zentralions abgestossen.

Was geschieht demzufolge mit der Energie der d-Orbitale bei der Annäherung der Liganden?

Die Energie der d-Orbitale wird durch diese Abstossung erhöht.

Bei der Bildung des oktaedrischen Komplex-Ions  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  nähern sich die sechs Wassermoleküle dem Zentral-Ion  $\text{Cr}^{3+}$  aus Richtungen, die durch die Ecken eines Oktaeders gegeben sind. Dies bedeutet, dass nicht alle d-Orbitale gleichermassen durch die Annäherung der Liganden betroffen werden.



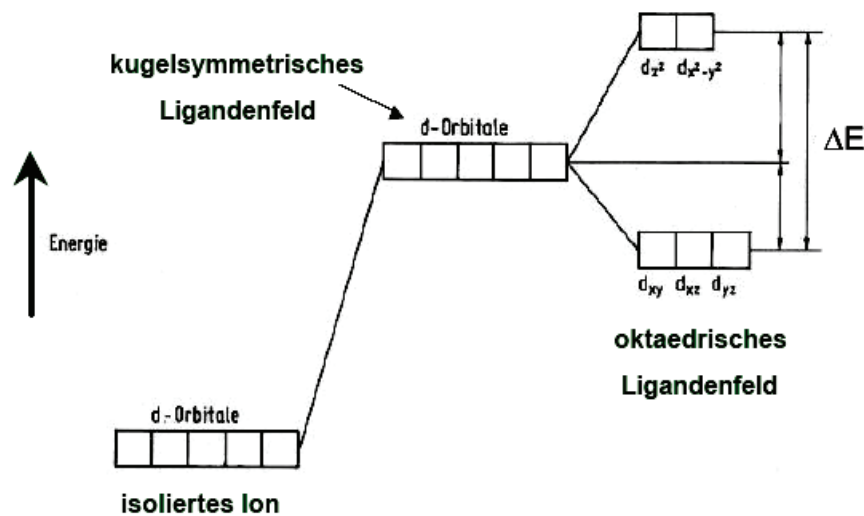
**Abb. 3** Die Lage der d-Orbitale relativ zu der Position der oktaedrisch angeordneten Liganden

Welche d-Orbitale werden stärker durch die Annäherung der Liganden betroffen?

Die beiden Orbitale  $d_z^2$  und  $d_{x^2-y^2}$

Was folgern Sie aus den obigen Tatsachen für die Energien der fünf d-Orbitale?

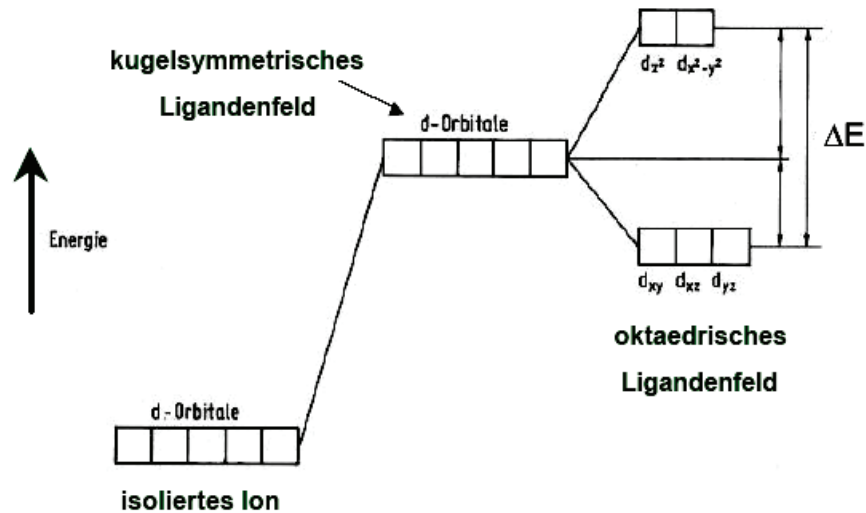
Alle fünf d-Orbitale werden in Anwesenheit der Liganden höhere Energien aufweisen, die Energie der beiden Orbitale  $d_z^2$  und  $d_{x^2-y^2}$  wird jedoch wegen der stärkeren Abstoßung durch die Liganden stärker ansteigen als diejenige der restlichen drei d-Orbitale.



**Abb. 4** Die Aufspaltung der Energiezustände in einem Oktaederfeld

Die theoretische Beschreibung dieser Wechselwirkung des Zentral-Ions eines Komplexes mit seinen Liganden wird als die **Ligandenfeld-Theorie** bezeichnet.

Füllen Sie nun die Elektronen in die d-Orbitale ein und erklären Sie nun die Farbigkeit des Komplex-Ions  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



**Abb. 5** Die Aufspaltung der Energiezustände für das  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion

Die drei unteren Orbitale des  $\text{Cr}^{3+}$ -Ions werden nach der Hundschen Regel einzeln mit Elektronen aufgefüllt, die beiden oberen d-Orbitale bleiben hingegen leer. Durch Zufuhr von Lichtenergie können jedoch die Elektronen in den unteren Orbitalen angeregt werden, was zur Lichtabsorption und somit auch zur Farbigkeit führt.

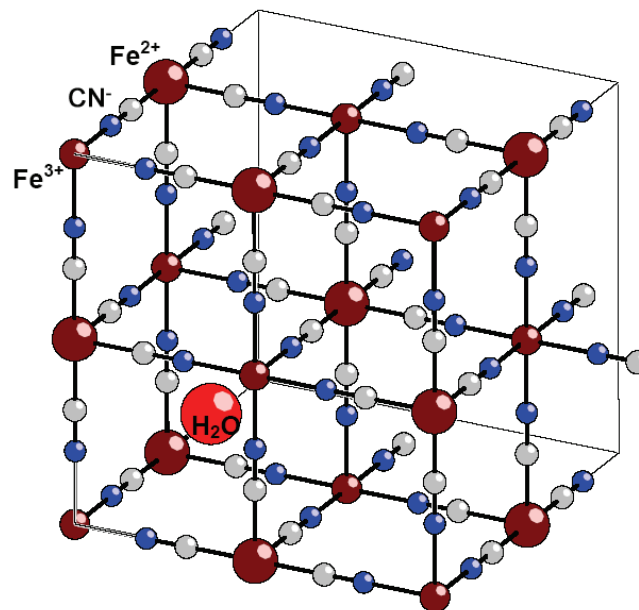


## 2. Farbigkeit von *Berliner Blau*

(charge transfer innerhalb des Komplex-Ions)

Der Name des bereits 1704 entdeckten Farbstoffs geht auf die Tatsache zurück, dass die blauen Uniformen der preussischen Armee mit Berliner Blau gefärbt waren.

Die Formel dieses Komplexsalzes ist  $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ . Das negativ geladene Komplex-Ion  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^-$  enthält sowohl das  $\text{Fe}^{2+}$ - als auch  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion. Diese negativ geladenen Komplex-Ionen liegen im Ionengitter zusammen mit den positiv geladenen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen vor.



**Abb. 6** Die Kristallstruktur des Berliner Blau

Die Elektronenstrichformel des  $\text{CN}^-$ -Ions sieht folgendermassen aus:  $(\text{C}\equiv\text{N})^-$ . Überlegen Sie sich, auf welcher Seite das C-Atom, bzw. das N-Atom in der obigen Struktur liegen müssen. Das eine der beiden Atome liegt auf der Seite des  $\text{Fe}^{2+}$  Ions und das Andere auf der Seite des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions.



Begründung: Das C-Atom im  $\text{CN}^-$ -Ion hat eine tiefere Elektronegativität als das N-Atom, deshalb trägt es eine positive Teilladung, das N-Atom ist hingegen teilweise negativ geladen und zieht sich stärker mit dem höher geladenem  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion an.

Es ist nun durch Zufuhr von Lichtenergie möglich, ein Elektron vom  $\text{Fe}^{2+}$  Ion auf das  $\text{Fe}^{3+}$  Ion zu übertragen. Die benötigte Energie liegt im sichtbaren Bereich des Spektrums und verursacht somit die Farbigkeit des Berliner Blau. Solche Elektronenübergänge innerhalb eines Kristalls werden als **charge transfer** (engl. für *Ladungsübertragung*) bezeichnet.

### **3. Farbigkeit von Pariser Gelb (Chromgelb)** (charge transfer vom Anion zum Kation)

In einigen Salzen sind die positiv geladenen Metall-Ionen in der Lage die Orbitale der negativ geladenen Ionen zu verformen. Unter diesen Umständen ist es durch Zufuhr von Lichtenergie möglich, ein Elektron vom negativ geladenen Ion (z.B.  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$  oder  $I^-$ ) an das positiv geladene Metall-Ion zu übertragen. Dies entspricht also wiederum einer Ladungsübertragung (charge transfer). Natürlich kehrt das Elektron nach Bruchteilen von Sekunden in seinen ursprünglichen Zustand zurück

Die Farbigkeit von Pigmenten wie Chromgelb ( $PbCrO_4$ ), Cadmiumgelb ( $CdS$ ) oder Zinnober ( $HgS$ ) kann auf solche Effekte zurückgeführt werden.