

Farbe der anorganischen Pigmente

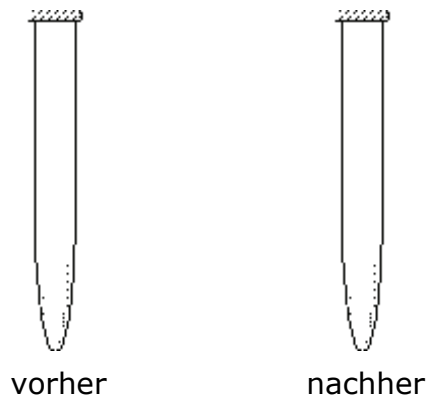
1. Farbigkeit der Komplex-Ionen (Ligandenfeld-Theorie)

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

Beobachtung



Folgerung

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



+ H_2O



+ $\text{NH}_3(\text{aq})$



+ $\text{HCl}(\text{aq})$

Folgerung

Welche Farbe hat nun das Kupfer-Ion?

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.

Beobachtung



$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

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

1.

2.

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.

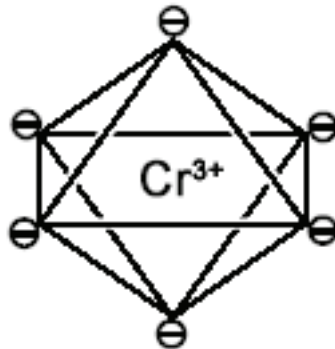


Abb. 1 Oktaedrische Anordnung der Liganden um das positiv geladene Zentral-Ion Cr^{3+}

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 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.

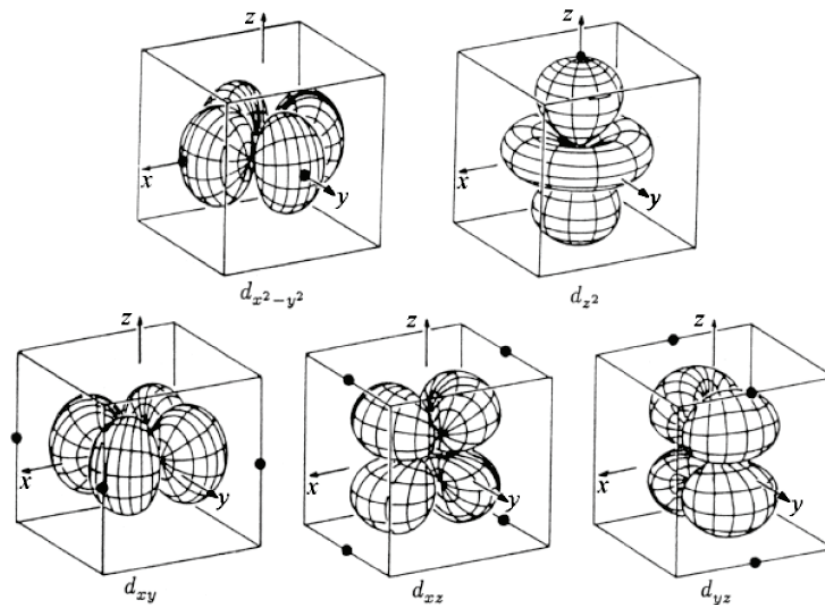
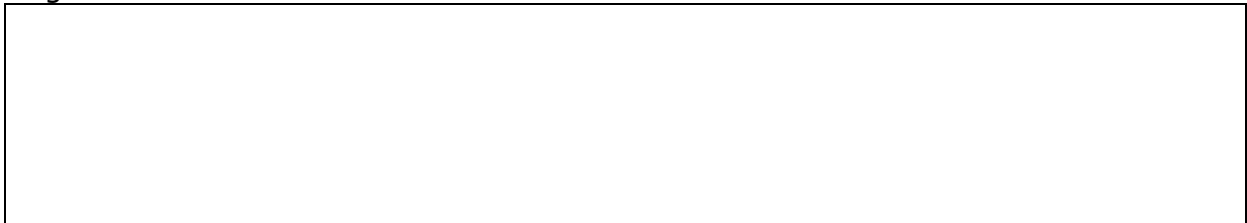


Abb. 2 Die Formen der d-Orbitale

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).

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 mit Elektronen besetzten d-Orbitalen des Zentral-Ions wirken.

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



Bei der Bildung des oktaedrischen Komplex-Ions $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nähern sich die sechs Wassermoleküle dem Zentral-Ion 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.

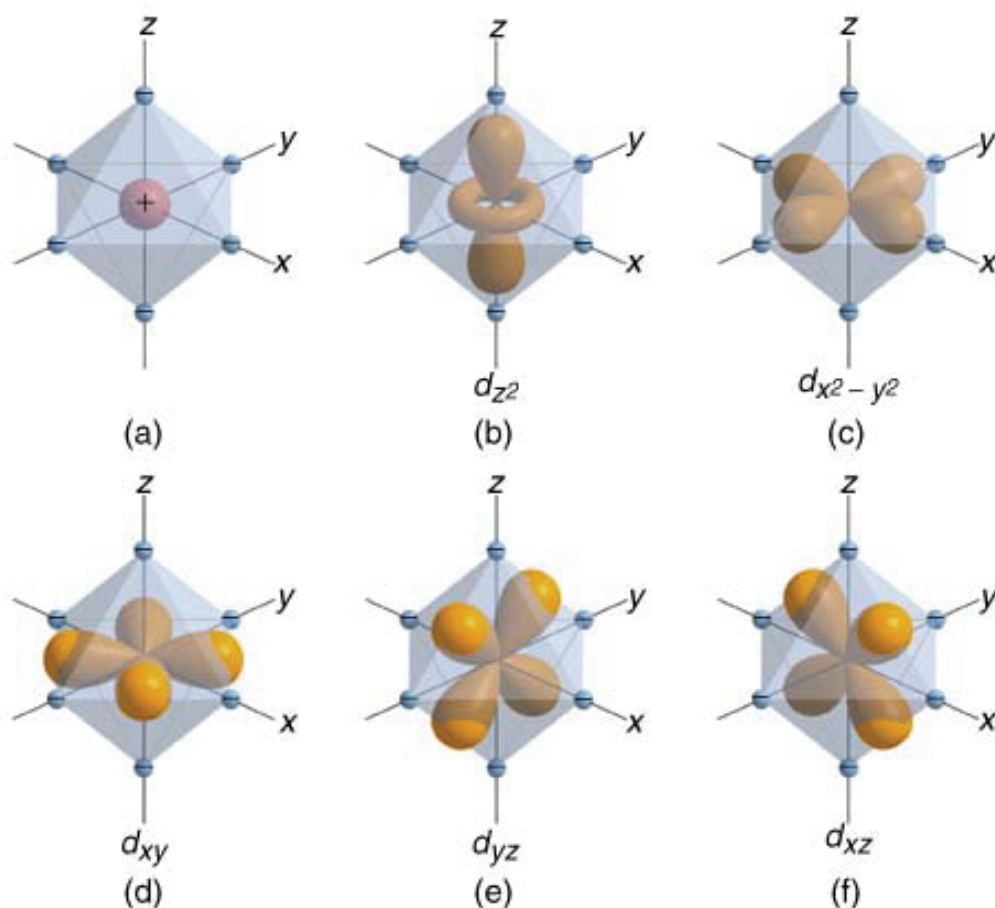


Abb. 3 Die Lage der d-Orbitale relativ zu der Position der oktaedrisch angeordneten Liganden

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

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

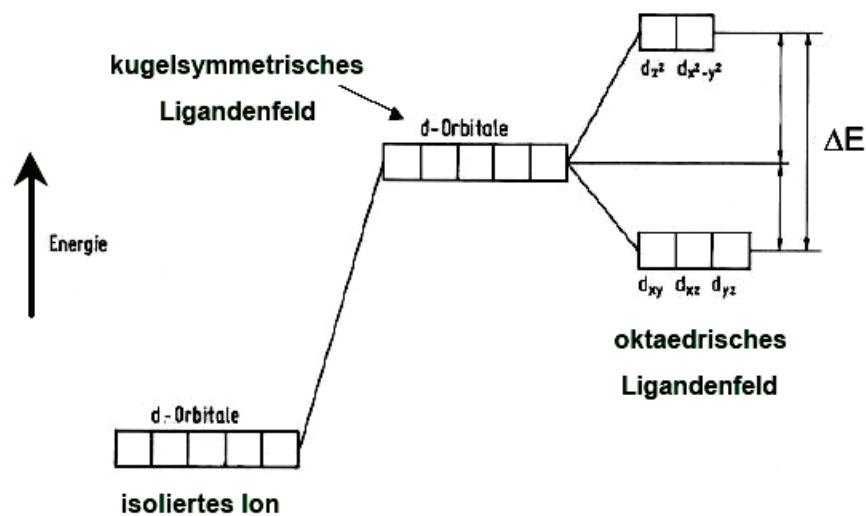


Abb. 4 Die Aufspaltung der Energiezustände in einem Oktaederfeld

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 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

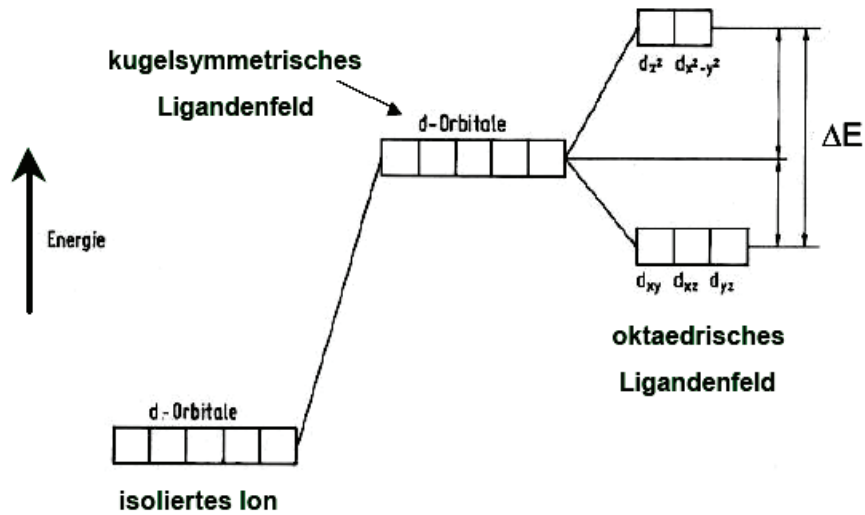
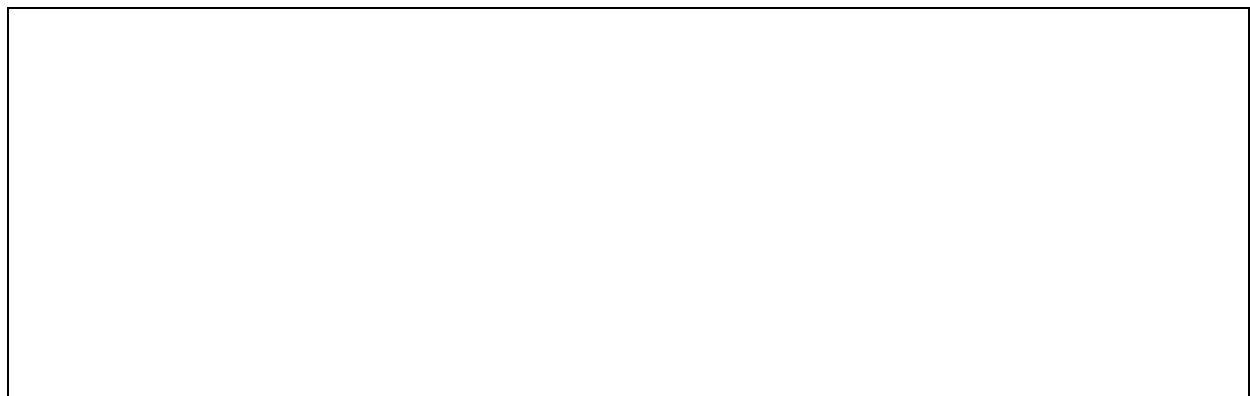


Abb. 5 Die Aufspaltung der Energiezustände für das Cr^{3+} -Ion



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 Fe^{2+} - als auch Fe^{3+} -Ion. Diese negativ geladenen Komplex-Ionen liegen im Ionengitter zusammen mit den positiv geladenen Fe^{3+} -Ionen vor.

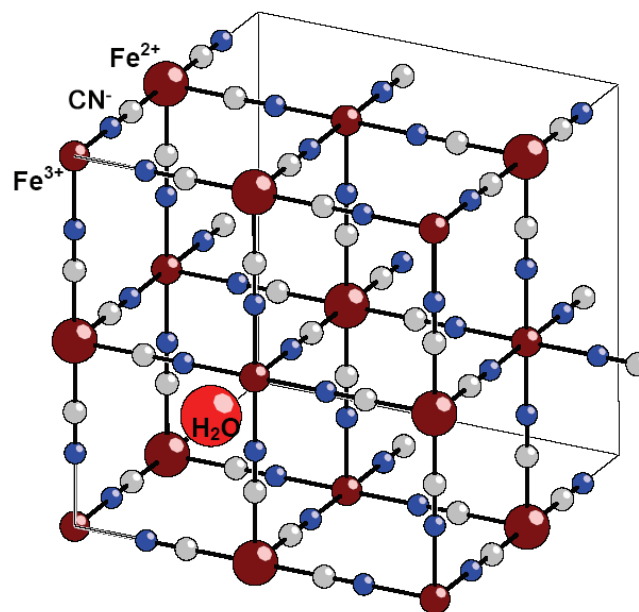


Abb. 6 Die Kristallstruktur des Berliner Blau

Die Elektronenstrichformel des 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 Fe^{2+} Ions und das Andere auf der Seite des Fe^{3+} -Ions.

Es ist nun durch Zufuhr von Lichtenergie möglich, ein Elektron vom Fe^{2+} Ion auf das 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.