

## 1. Von der Hydrathülle zur koordinativen Bindung

Schon bei der Besprechung der Ionenbindung haben wir erfahren, dass beim Lösevorgang von Salzen das Ionen-gitter zerstört wird. Die Ionen gehen einzeln und unabhängig voneinander in Lösung und umgeben sich dabei mit einer **Hydrathülle**.

Die bindende Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und den Ionen haben wir als elektrostatische Anziehung der Ionen mit den Partialladungen der Wassermoleküle beschrieben. Als Symbol haben wir das „aq“ gewählt und von der Hydrathülle gesprochen. Beispiele:  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Na}^+(\text{aq})$  oder  $\text{Cl}^-(\text{aq})$

Berechnungen an Metallionen die von einer Wassermolekül-Hülle umgeben sind zeigen, dass die Wechselwirkung zwischen ihnen bis zu einem gewissen Grad auch *Atombindungscharakter* hat. Das Ausmaß des Ionenbindungscharakters bzw. des Atombindungscharakters ist von der Art des Metallions abhängig. Zur Erklärung der Elektronenpaarbindung muss man annehmen, dass beide Bindungselektronen vom jeweiligen Wassermolekül stammen, denn die Metallionen besitzen in der Regel gar keine bindungsfähigen Außenelektronen mehr! Solche Elektronenpaarbindungen (Atombindungen), bei denen der eine Bindungspartner beide benötigte Bindungselektronen stellt, werden **koordinative Bindungen** oder **Komplexbindungen** genannt. Sehr häufig koordinieren an ein zentrales Metallion vier bis sechs Wassermoleküle. Um

eine Atombindung als koordinative Bindung zu kennzeichnen, stellt man sie häufig auch mit Pfeilspitze dar.

*Beispiel: Oktaedrisch koordiniertes  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion:*

Insbesondere die koordinative Anlagerung von Teilchen an *Übergangsmetallkationen (d-Block-Elemente)* führt häufig zu charakteristischen Farbänderungen.

Auch feste Salze können **Kristallwasser** enthalten. Es kann durch Erhitzen ausgetrieben werden. Dass auch im kristallwasserhaltigen Salz die Wassermoleküle zum Teil an ein Metallion *koordinativ* gebunden sind, zeigt sich durch den Farbwechsel. So ist kristallwasserfreies *Kupfer(II)-sulfat* ( $\text{CuSO}_4$ ) farblos. Das *Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat* ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) ist hingegen blau. Vier der fünf Wassermoleküle sind koordinativ um ein  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion gelagert. Man spricht hier von *Koordinationswasser*. Ein weiteres Wassermolekül ist locker über H-Brücken assoziiert und in die Kristallstruktur eingelagert. Man spricht dann von *Strukturwasser*.

**Kristallwasser von Salzen kann also weiter in Koordinationswasser und Strukturwasser unterteilt werden.**

## 2. Verallgemeinerung

Neben Wassermolekülen können auch viele andere Molekülsorten solche koordinative Bindungen ausbilden. Dazu gehören beispielsweise folgende Teilchensorten:  $\text{Cl}^-$ -Ionen,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-$ -Ionen,  $\text{NH}_3$ ,

**2.1 Welches Strukturmerkmal müssen solche Teilchen zwangsläufig besitzen?**

In der Regel umgeben dabei mehrere koordinierende Teilchen, man spricht von den **Liganden**, in einer bestimmten räumlich Anordnung ein **Zentralatom**. Die so entstehenden Aggregate aus dem Zentralatom und der **Liganden-hülle** werden als **Komplexe** oder **Koordinationsverbindungen** bezeichnet. Die Koordinationszahl gibt dabei die Anzahl der Liganden um das Zentralteilchen an. In den

weitaus meisten Fällen handelt es sich bei dem Zentralteilchen um ein Metallkation.

Die Anlagerung von Liganden an ein Zentralteilchen wird auch in der chemischen Formel ausgedrückt. *Komplexe* werden hierbei in eckigen Klammern dargestellt. Zuerst das Zentralteilchen, dann die Liganden folgend. Beispiele:

- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = \text{„Ni}^{2+}(\text{aq})\text{“}$  Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Ligandenhülle eines **Aquakomplex** um ein Zentralteilchen wird auch **Hydrathülle** genannt.
- $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  Es können auch verschiedene Ligandenarten an einem Zentralteilchen gebunden sein
- $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$  Die Ladung des Gesamtkomplexes ergibt sich als Summe der Ladungen des Zentralteilchens (Oxidationszahl) und der Liganden!

Aber auch Teilchen wie  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{MnO}_4^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$  können im *Grenzfall* als Komplexe aufgefasst werden, bei


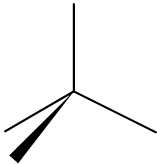

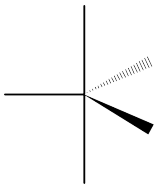
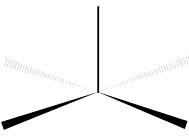

denen ein Zentralteilchen von Liganden umgeben ist. Ob jeweils beide Bindungselektronen ursprünglich von den Liganden stammen, ist letzten Endes gleichgültig, denn es handelt sich in jedem Fall um eine Elektronenpaarbindung, mit ± polaren/ionischen Anteilen. Bei diesen Teilchen ist die Bindung zwischen dem Zentralatom und den peripheren Atomen jedoch so stark, dass sie kaum gebrochen werden kann. In der Regel spricht man nur dann von

einem Komplex, wenn die Bindung von Zentralteilchen zum Ligand noch so schwach ist, dass sie in chemischen Reaktionen gelöst werden kann. Wie Sie wissen, schreibt man für das für das Sulfat-Ion auch nicht  $[S(O)_4]^{2-}$  sondern  $SO_4^{2-}$ . Das zeigt schon, dass hier die Ligandenhülle eher als fester und unveränderlicher Bestandteil des Zentralatoms betrachtet wird. Sie kann hier beispielsweise nicht durch andere Liganden in einfachen Reaktionen ersetzt werden.

**3. Geometrie des Ligandenfelds**

Je nach Koordinationszahl besitzt das Ligandenfeld eines Komplex unterschiedliche Geometrie. Die Koordinationspolyeder sind weitgehend identisch mit denen des VSEPR-Modells (EPA-Modell), denn auch Liganden stoßen sich jeweils ab.

**3.1** Füllen Sie folgende Tabelle zur geometrischen Anordnung der Liganden aus. Geben Sie in der letzten Spalte jeweils die Ladung des Zentralteilchens (Oxidationszahl) der als Beispiel aufgeführten Komplexe an.

Koordinationszahl	Anordnung der Liganden	Beispiele	Ladung des Zentralteilchens
2 (selten)		linear	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>[Ag(NH_3)_2]^{2+}</math></li> <li>• <math>[CuCl_2]^-</math></li> </ul>
(häufig)		tetraedrisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>[CoCl_4]^{2-}</math></li> <li>• <math>SO_4^{2-} = [SO_4]^{2-}</math></li> <li>• <math>[Al(OH)_4]^-</math></li> </ul>
		planar quadratisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>[Pt(NH_3)_4]^{2+}</math></li> <li>• <math>[Ni(CN)_4]^{2-}</math></li> </ul>
(selten)			<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>[SnCl_5]^-</math></li> <li>• <math>[Fe(CO)_5]</math></li> </ul>
			<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>[SbCl_5]^{2-}</math></li> </ul>
(sehr häufig)		oktaedrisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>[Cr(NH_3)_6]^{3+}</math></li> <li>• <math>[Co(H_2O)_6]^{2+}</math></li> <li>• <math>[Fe(CN)_6]^{3-}</math></li> <li>• „<math>[SF_6]</math>“ = <math>SF_6</math></li> <li>• <math>[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}</math></li> </ul>