

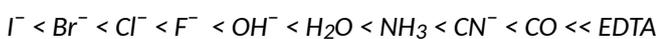
## 1. Ligandenaustauschreaktionen

Die Liganden von Komplexen sind gegen andere Liganden austauschbar. Dies zeigt sich beispielsweise, wenn man eine blaue Kupfer(II)-sulfat-Lösung ( $\text{CuSO}_4_{\text{aq}}$ ) mit Natriumchlorid versetzt. Die  $\text{Cl}^-$ -Ionen sind in der Lage die  $\text{H}_2\text{O}$ -

Moleküle aus der Ligandenhülle zu verdrängen und dabei selbst ihren Platz einzunehmen. Aus hydratisierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, also *Aquakomplexen*, entstehen Chloridkomplexe.

**1.1 Reaktionsgleichung, für den vollständigen Austausch. Annahme: Koordinationszahl (CN) = 6**

Ob und in welcher Richtung ein Ligandenaustausch erfolgt, hängt von der Stärke der Komplexbindung aber zusätzlich auch von den Konzentrationsverhältnissen ab. Für die Stärke der Komplexbindung bzw. der Stabilität der Komplexe gibt es hierbei folgende empirische Faustregel:



So können die  $\text{Cl}^-$ -Ionen bei ausreichend hoher Konzentration auch die  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden verdrängen, obwohl sie eine schwächere koordinative Bindung ausbilden. Verdünnt man die Lösung wieder, so ersetzt das  $\text{H}_2\text{O}$  wieder die nun schwächer konzentrierten  $\text{Cl}^-$ -Ionen als Ligand. Ligandenaustauschreaktionen sind also weitgehend reversibel. Dies ist ein großer Unterschied zu anderen Verbindungen mit Zentralteilchen, bei denen die anhängenden Bindungspartner („Liganden“) sehr stark und fest am

Zentralteilchen gebunden sind. Beispiele:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{MnO}_4^-$  aber auch  $\text{CO}_2$ .

Häufig geht der Austausch der Ligandenhülle mit einem Farbwechsel einher. Dies ist insbesondere bei Übergangsmetallen (d-Block-Elemente) der Fall. Durch die Absorption von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung kann die Ladungsdichte der koordinativen Bindungen in Richtung Zentralteilchen oder Ligand verschoben werden.

Eine charakteristische Farbänderungen ergibt sich beispielsweise, wenn man bei hydratisierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle gegen Ammoniak austauscht. Aus der hellblauen Lösung wird die tiefblaue Lösung des  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplex. Es handelt sich um eine spezifische Nachweisreaktion für Kupfer-Ionen.

## 2. Maskierung

$\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen bilden in wässriger alkalischer Lösung, wie fast alle anderen Metallionen, schwerlösliche Hydroxid-Niederschläge. Die Aqualiganden sind also relativ schwach und können das typische Verhalten der Eisen-Ionen nicht unterbinden.

**2.1 Reaktionsgleichung für die Fällung von Eisen(II)-hydroxid aus dem sechszähligen Aquakomplex heraus.**

Die Stärke einer koordinativen Bindung und die Stabilität eines Komplexes als Ganzes kann so groß werden, dass charakteristische Reaktionen des Metallions nicht mehr stattfinden. Liegen die Eisen-Ionen mit Cyanid-Ionen komplexiert vor, so ist der  $\text{CN}^-$ -Ligand so stark am Zentralteilchen gebunden, dass die Hydroxid-Bildung unterbleibt.

Auch wenn man zu einer Lösung mit Hexacyanidoferrat-Komplexen, also  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , Natronlauge gibt, fällt nicht  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aus. Die Zentralionen sind durch die Liganden **maskiert**, d.h. ihre charakteristische Reaktionen bleiben aus.

## 3. Chelatkomplexe

Einige Ligandenmoleküle können mit unterschiedlichen Atomen mehrere koordinative Bindungen zum Zentralteilchen ausbilden. Dabei entstehen Chelatkomplexe. Solche Chelatkomplexe sind besonders stabil und können bei ihrer Bildung alle anderen Liganden verdrängen (**Chelateffekt**). Der bekannteste **Chelatbildner** ist die

**Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)**. EDTA-Moleküle können bis zu sechs Komplexbindungen ausbilden, sie sind also bis zu sechszählige Liganden. Sie können spinnenartig mit Metall-Ionen 1:1-Komplexe bilden, mit nahezu perfekter oktaedrischer Geometrie:

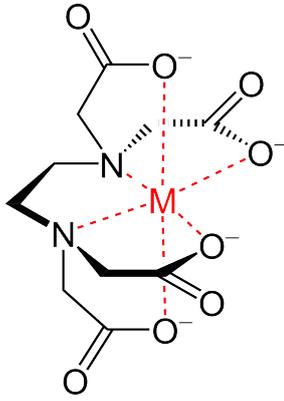


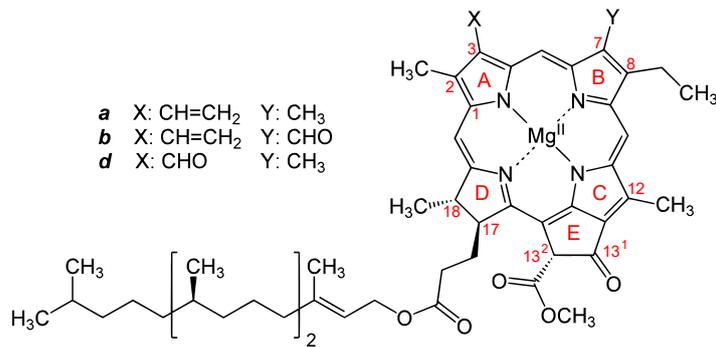
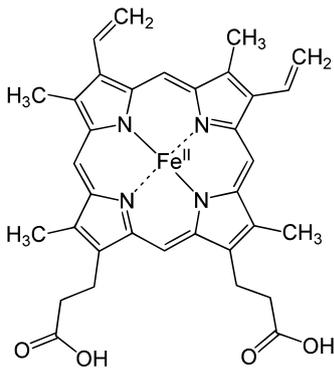
Abb. 3.1 EDTA-Metall-Komplex (Q: wikicommons)

Strukturformel des EDTA-Moleküls (aus dem Bild links herleiten)

Diese EDTA-Metallion-Komplexe sind besonders stark, wenn das Metallionen mehrfach positiv geladen ist. Die Chelatkomplexe sind so stabil, dass man von einer vollständigen Maskierung des Zentralteilchens ausgehen kann. Bei der Komplexbildung können sie praktisch alle anderen Liganden verdrängen. Auch können Metallionenhaltige Niederschläge, beispielsweise  $PbSO_4$  bei Behandlung mit EDTA wieder in Lösung gehen.

3.1 Reaktionsgleichung von  $PbSO_4$  und  $EDTA^{4-}$  :

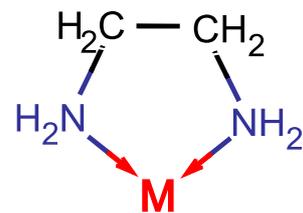
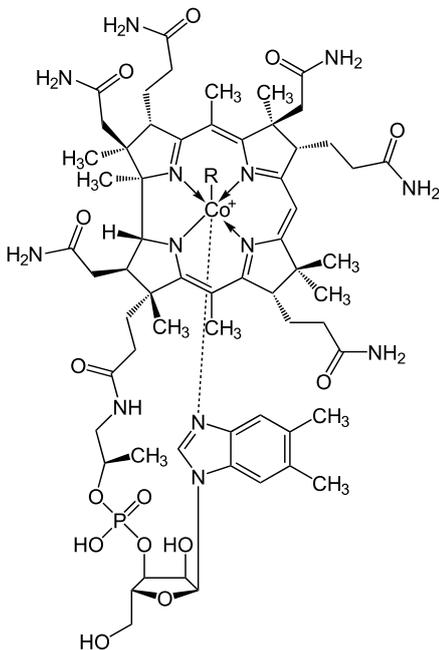
Beispiele für Chelatkomplexe und Chelatliganden (Q aller Abbildungen: wikicommons)



- a X: CH=CH<sub>2</sub> Y: CH<sub>3</sub>
- b X: CH=CH<sub>2</sub> Y: CHO
- d X: CHO Y: CH<sub>3</sub>

Strukturformel des Häms in Hämoglobin, dem roten Blutfarbstoff

Grundstruktur der Chlorophylle, der grünen Blattfarbstoffe.



Ein einzelnes Ethylendiamin-Molekül (en) ist ein zweizähniger Ligand.

Beispiel für einen Komplex:  $[Fe(en)_3]^{2+}$

Struktur von Vitamin B12