

# Kap.11 Farbige und farblose Stoffe

---

Ein summarischer Blick in einen Chemikalienschrank zeigt eine, meist größere Anzahl, farbloser neben einer, meist geringeren, Anzahl farbiger Stoffe. Erstere erscheinen uns, da es sich meist um kleine Kriställchen oder Pulver handelt, als weiß. Eine Packung Speisesalz enthält ein weißes Kristallpulver, derselbe Stoff in einem größeren Kristall vereinigt ist klar durchscheinend. Dies gilt auch für ausgesprochene Weißpigmente. Deren häufigstes, Titandioxid ('Alpacaweiß'), stellt ein Nanopulver dar (s. Kap.10.3), d. h. es besteht aus kleinsten, allerdings zusammengebackenen, Teilchen von ca. 100 nm Durchmesser. Derselbe Stoff, kristallisiert als Rutil, häufig im Mineralienschrank des Sammlers zu finden, ist klar durchscheinend.

Die farbigen Stoffe, sofern sie der mineralischen Chemie angehören, sind dagegen in der Mehrzahl solche, denen ein Übergangsmetall zugrunde liegt. Woher rührt dieser Unterschied?

## 11.1 Farben und Wellenlängen, Spektren

Der Physiker Max Planck entwickelte um 1880 die Idee, dass ein Zusammenhang bestehen müsse zwischen der Farbe von Licht, diese wiederum verbunden mit einer diskreten Wellenlänge, und einer für dieses Licht spezifischen Energie

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (11.1)$$

Wo E die Energie (J), h das sog. Planck'sche Wirkungsquantum ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  J·s),  $\nu$  die Frequenz und  $\lambda$  die Wellenlänge (m), c die Lichtgeschwindigkeit (299 792 458 m/s) bedeuten. Die Quantentheorie interpretierte etwa 30 Jahre später Plancks Formel nun dahin, dass ein Stoff, resp. dessen Atome, in verschiedenen Anregungszuständen existieren können, denen jeweils eine bestimmte Energie zukommt, und dass beim Übergang von einem in den Anderen die Energiedifferenz dieser Zustände als Strahlung abgegeben oder aufgenommen werde und entsprechend Licht der zugehörigen Wellenlänge ausgesandt oder absorbiert werde. Die sichtbaren Farben der Stoffe kommen dadurch zustande, dass der Stoff eine Anzahl Farben aus dem einfallenden weißen Licht verschluckt (absorbiert) und dabei die Komplementärfarbe der absorbierten Farben als Körperfarbe erscheint. Absorbiert z.

B. ein Stoff violettes Licht ( $\lambda = 350 - 400$  nm), so erscheint er in der Körperfarbe orange. Ein Diagramm, in dem die absorbierte (oder emittierte) Wellenlänge gegen die Intensität (Menge) des Lichtes aufgetragen ist, heißt Spektrum.

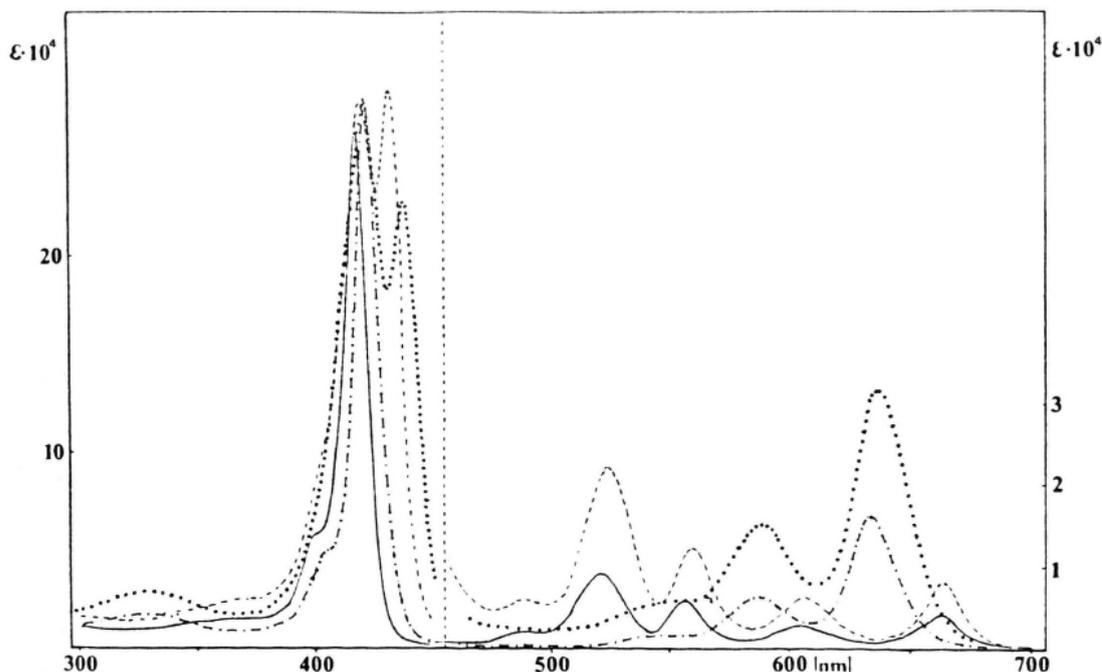


Abb. 1a. Elektronenspektren des (Phenyl)(porphyrinyl)methans **1d** (—), seines Kations (·-·-·) des 1,1-Diporphyrinylethans **3d** (----) und seines Kations (·-·-·) in  $\text{CHCl}_3$  bzw. in  $\text{CHCl}_3/2\%$  Trifluoressigsäure.

## Absorptionsspektren verschiedener Porphyrine v

### 11.2 Welche Verbindungen sind farbig

#### 11.2.1 Farbe von Metallionen

Das menschliche Auge ist zur Wahrnehmung von Licht mit Wellenlängen zwischen 350 – 800 nm ausgerüstet. Außerhalb dieses Fensters ist es blind. Wegen der Planck'schen Formel, nach der die Energie der Wellenlänge umgekehrt proportional ist, entspricht das blaue, kurzwellige Licht der größeren und das gelbe, langwellige Licht der kleineren Energie bzw. Energiedifferenz.

Die Salze der s- und p-Elemente, der sog. Hauptgruppen des Periodensystems, sind aus Ionen aufgebaut, die 2, 8, 18 oder 36, 54 Elektronen aufweisen. Diese Elektronenzahlen markieren besonders stabile Zustände, die zu ihrer Anregung eine relativ große Energie benötigen. Die zugehörigen Wellenlängen liegen außerhalb des sichtbaren im ultravioletten (kurzwelligen) Spektralbereich, der Stoff erscheint farblos. Entsprechendes gilt für die Elektronenzahlen der Gruppe 10 mit 'Edelgaskonfiguration' und 10 Außenelektronen, z. B.  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  (sog.  $d^{10}$ -Ionen).

Die Übergangsmetallionen können dagegen auch eine nicht einem Edelgas entsprechende Elektronenzahl haben. Diese Elektronenkonfigurationen sind viel leichter (d. h. durch geringere Energie) anregbar, die zugehörigen Wellenlängen liegen im sichtbaren Spektralbereich, der Stoff erscheint farbig. Dass die Farbe spezifisch den Ionen, d. h. den Einzelbestandteilen der Salze, zukommt, lässt sich daran ablesen, dass z. B. alle Salze des zweiwertigen Kupfers, die also das Ion  $\text{Cu}^{2+}$  enthalten, in nicht zu konzentrierter wässriger Lö-

sung dieselbe blaue Farbe besitzen; die optischen Spektren sind identisch, da die edelgas-konfigurierten Anionen nichts zur Farbe beitragen.

Meistens zeigen diese Stoffe in ihren Spektren mehrere breite Absorptionsbanden, es werden verschiedenen Bereiche des sichtbaren Spektrums absorbiert. Die daraus resultierende Eigenfarbe ist deshalb nicht eine der klar leuchtenden Farben aus dem Farbkreis bzw. dem Regenbogen, sondern eine typische, mehr oder weniger gedämpfte Mischfarbe.

### 11.2.2 Charge-transfer-Farben

Nun gibt es eine Gruppe farbiger Verbindungen, die der obigen Erklärung in keiner Weise entsprechen. Das bekannteste und auch spektakulärste Beispiel ist das Permanganat-Ion,  $\text{MnO}_4^-$ . Die intensiv violette Permanganat-Lösung fehlt in keinem Chemieunterricht. Denkt man sich das Permanganat-Ion zusammengesetzt aus 4  $\text{O}^{2-}$  und einem  $\text{Mn}^{7+}$ -Ion, so kommt diesem als Element der 7. Gruppe des PSE als neutrales Atom die Elektronenzahl des davor stehenden Edelgases Ar (18 Elektronen) +7 weitere zu, d. h. aber  $\text{Mn}^{7+}$  hat die Elektronenzahl von Ar und sollte daher farblos sein. Auch entlang der Reihe der vor dem Mangan stehenden Übergangsmetalle, die alle in ihrer höchsten Oxidationsstufe die Elektronenzahl von Ar aufweisen, variiert die Farbe systematisch:

$\text{TiO}_2$ (Ti(IV)) farblos;  $\text{VO}_4^{3-}$  (V(V)) farblos oder schwach gelb;  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Cr(VI)) lebhaft gelb

In dieser Reihe zunehmender Oxidationsstufen wird das Metallion ein immer stärkeres Oxidationsmittel. Dies bedingt, dass ein Übergang negativer Ladung von den Oxid-Ionen ( $\text{O}^{2-}$ ) auf das Zentralatom immer weniger Energie benötigt. Stellt der Zustand des partiellen Ladungsübergangs einen angeregten Zustand des gesamten Oxoanions dar, so wird in der angegebenen Reihenfolge die Anregungsenergie sukzessive kleiner, die zugehörige Wellenlänge entsprechend größer. Diese Art von Anregung wird allgemein mit dem englischen Ausdruck 'charge-transfer' – Ladungsübergang – bezeichnet. Die spektralen Banden sind besonders breit, der Farbcharakter daher der einer Mischfarbe (man vergleiche z. B. die Farbe einer verdünnten Permanganat-Lösung mit der einer ebenfalls violett-roten Lösung eines  $\text{Co}^{2+}$ -Salzes).

Weitere Beispiele bietet die Reihe der Silberhalogenide:

$\text{AgCl}$  farblos,  $\text{AgBr}$  schwachgelb,  $\text{AgI}$  gelb.

Hier ist das  $\text{Ag}^+$ -Ion, mit  $36 + 10$  Elektronen eigentlich farblos, als oxidierendes Ion ( $E_0 = +0.8$  V) mit zunehmend stärker reduzierenden Anionen ( $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- +1.36$  V,  $\text{Br}_2/\text{Br}^- +0.92$  V,  $\text{I}_2/\text{I}^- +0.54$  V) verbunden, was in der angegebenen Reihenfolge den Ladungsübergang erleichtert. Auf dieselbe Weise lassen sich die Reihen  $\text{ZnS}$  farblos,  $\text{CdS}$  gelb (früheres Postgelb),  $\text{HgS}$  rot (Zinnober) oder auch  $\text{CdS}$  gelb,  $\text{CdSe}$  rot,  $\text{CdTe}$  schwarz deuten.

Ein sehr eindrückliches Beispiel für eine farbige charge-transfer-Verbindung ist das Bleiodid,  $\text{PbI}_2$ . Man fällt es aus einer farblosen  $\text{Pb(II)}$ -Lösung ( $\text{Pb(NO}_3)_2$ ) mit ebenfalls farblosen  $\text{I}^-$ -Ionen als leuchtend gelber Niederschlag. Nun haben die  $\text{Pb(II)}$ -Halogenide eine

stark temperaturabhängige Löslichkeit in Wasser. Entsprechend löst sich  $\text{PbI}_2$  in heißem Wasser vollständig. Verblüffenderweise ist diese Lösung aber völlig klar, farblos. Beim Abkühlen fällt das schwerlöslich  $\text{PbI}_2$  in Form goldgelber, glänzender Schuppen wieder aus (Goldregen). Im festen Salz sind das schwach oxidierende  $\text{Pb(II)}$  und das schwach reduzierende  $\text{I}^-$  miteinander verbunden, es kann Ladungsübergang stattfinden, im gelösten Zustand liegen die Ionen getrennt vor und haben ihre Eigenfarbe, für beide Ionensorten farblos.

Ein solcher partieller Ladungsübergang ist auch für die große Zahl farbiger Verbindungen aus der ('organischen') Kohlenstoffchemie wirksam, die wir als Farbstoffe kennen und verwenden. Hier stehen eine ladungsabstoßende und eine ladungsanziehende Gruppe im selben Molekül so in Wechselwirkung, dass Ladung von der einen auf die andere übertragen werden kann (push-pull-Effekt). Schließlich treten intensive charge-transfer Farben bei einigen 'gemischtvalenten' Verbindungen auf. Das sind meist Festkörper, die eine Ionensorte in zwei verschiedenen Wertigkeiten auf äquivalenten oder nahezu äquivalenten Gitterplätzen aufweisen. Das bekannteste Beispiel ist das Berlinerblau, welches unten vorgestellt wird (Kap. 11.4).

### 11.3 Übergangsmetallsalze

Recht übersichtlich gestaltet sich das Farbenspiel beim Eisen. Die einfachen wasserlöslichen Salze, Chloride, Sulfate Nitrate, treten stets in zwei Farbvarianten auf, blassgrün und gelb-orange:

blassgrün	gelborange
$\text{FeCl}_2$	$\text{FeCl}_3$
$\text{FeSO}_4$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
$\text{FeCO}_3$	$\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$
$\text{Fe(II)}$	$\text{Fe(III)}$

Offenbar gehört die grüne Farbe dem zweiwertigen, die gelbe bis braune Farbe dem dreiwertigen Eisen an. Grünes Flaschenglas ist durch  $\text{Fe(II)}$ , braunes durch  $\text{Fe(III)}$  gefärbt (mit allen Übergängen). Grüne Eisenminerale treten in der Natur als Olivin,  $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$ , Serpentin, Chlorit und Epidot auf. Braune bis gelbbraune Eisenverbindungen sind Hämatit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Limonit  $\text{FeO(OH)}$ , Ankerit u. v. a. Wenn in einem Gestein die Farbvariante gelb bis dunkelbraun auftritt, so ist das farbgebende Metall zu allermeist  $\text{Fe(III)}$ , in wenigen Fällen Mangan. An serpentinhaltigem Gestein, sog. Serpentiniten, mitunter schön kristallisiert und von durchsichtig-flaschengrüner Farbe, (z. B. Gaispfadmasse im Binntal und Col de Neire im Val d'Hérens, Wallis) kann man beobachten, dass die im frischen Anbruch grünen Gesteinsbrocken sich allmählich mit einer braunen Schicht überziehen. Witterungsbedingt wird das zweiwertige zum dreiwertigen

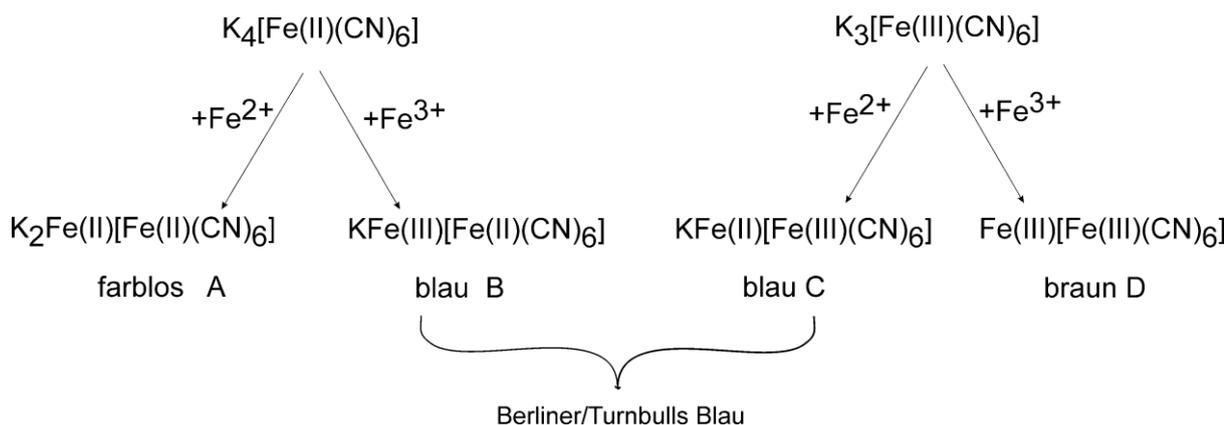
Eisen oxidiert. Etwas generalisiert kann man sagen, dass das in tieferen Gesteinsschichten gebildete zweiwertige Eisen näher an der Erdoberfläche in dreiwertiges Eisen übergeht.

Braunes Eisenoxid ist ein beliebtes Farbpigment und kommt unter dem Namen Englischrot als solches in den Handel. Die rotbraunen Holzhäuser Skandinaviens sind alle mit diesem Pigment angestrichen. Durch Variation der Korngröße und wechselnden Wassergehalt (vgl. die Formeln  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeO}(\text{OH}) = \text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ ) werden Farbtöne zwischen gelb und dunkelrot bis braun erzielt. Solche Mineralfarben sind besonders 'lichtecht'. Unter der Einwirkung des Sonnenlichtes verblasst die Farbe nicht, wie das bei Pflanzenfarben, z. B. Krapprot, immer der Fall ist.

#### 11.4 Cyano-Komplexe, Berliner Blau

Neben den einfachen Salzen des zwei- und dreiwertigen Eisens spielen einige sog. Komplexverbindungen eine Rolle. Komplexverbindungen oder kurz Komplexe sind zunächst eine Art von Salzen, die mehr vom Anionenteil (in vielen Fällen auch ein neutrales Molekül) enthalten, als der neutralen Salzformel entspricht. Dadurch entsteht ein komplexes Anion, das wiederum mit weiterem Kation ein neutrales Salz bildet. Ein verbreiteter solcher Komplexligand ist das Cyanid-Ion,  $\text{CN}^-$ , ( $\text{C}\equiv\text{N}^-$ ), das sich z. B. bei starkem Erhitzen von stickstoffhaltiger organischer Substanz bildet. Die wasserlöslichen Cyanide  $\text{NaCN}$  und  $\text{KCN}$  sind sehr starke Gifte (tödliche Dosis ca. 100 mg). Die zugrunde liegende Säure  $\text{HCN}$ , Blausäure genannt, ist ein Gas und diente in den nationalsozialistischen Vernichtungslagern (Auschwitz/Birkenau) unter dem Namen Cyclon B zur massenhaften Vergiftung der deportierten Juden.

Sowohl das dreiwertige, als auch das zweiwertige Eisen bildet einen Komplex mit Cyanid der Zusammensetzung  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]^{4-}$  bzw.  $[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]^{3-}$  (im Gegensatz zu den einfachen Salzen wie etwa  $\text{Fe}(\text{CN})_2$ ), was man leicht mithilfe der einzelnen Ionenladungen nachrechnet. Wird getrocknetes Blut stark erhitzt, so bildet sich aus dem Eiweißteil (Stickstoff des Eiweiß) Cyanid, welches das im Blut vorhandene Eisen 'komplexiert', d. h. sich anlagert und zwar je 6 Cyanid-Ionen an ein Eisenion. Als weiteres Kation tritt das ebenfalls im Blutserum vorhandene Kalium ein, es entstehen die Kaliumsalze  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]$ , 'gelbes Blutlaugensalz' und  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]$ , 'rotes Blutlaugensalz', als blaßgelbe bzw. braunrote, gut wasserlösliche Kristalle. Diese Verbindungen, die man auf dem geschilderten Weg erhält, kennt man bereits seit dem 18. Jhd. In den Komplexen ist das Cyanid so fest an das Eisen gebunden, dass keine Giftwirkung mehr eintritt. Interessante Verhältnisse ergeben sich nun, wenn das Kalium durch Eisen ersetzt wird. Vier verschiedene Fälle sind hier denkbar: Von den vier unlöslichen Kombinationen sind die Verbindungen B und C beide tiefblau, die Verbindung A ist farblos, durch Luftzutritt immer etwas blaßblau gefärbt, Verbindung D ist braun. Die blauen Komplexe bilden sich offenbar dann, wenn zwei verschiedene Oxidationsstufen (Wertigkeiten) des Eisens in einer Verbindung zusammentreffen. Sie sind unter den Namen 'Berliner Blau' (auch 'Turnbulls Blau', 'Pariser Blau', 'Miloriblau') ebenfalls seit Beginn des 18. Jhds. bekannt und wurden schon damals als Färbemittel (für blaue Militäruniformen) verwendet. Erste Strukturuntersuchungen an Pulvern in den 1940er Jahren (Keggin und Miles) haben gezeigt, dass die beiden blauen Verbindungen identisch sind, d. h. es macht keinen Unterschied welche Oxidationsstufe vor und welche in der Klammer steht.



Der Aufbau stellt ein dreidimensionales kubisches Netz dar, in dem jedes Eisen über 6 Cyanid

mit Nachbareisen verknüpft ist, wobei die Cyanid-Ionen so angeordnet sind, dass wesentlich C- und N-koodinierte Gitterplätze für die Eisen-Ionen entstehen.

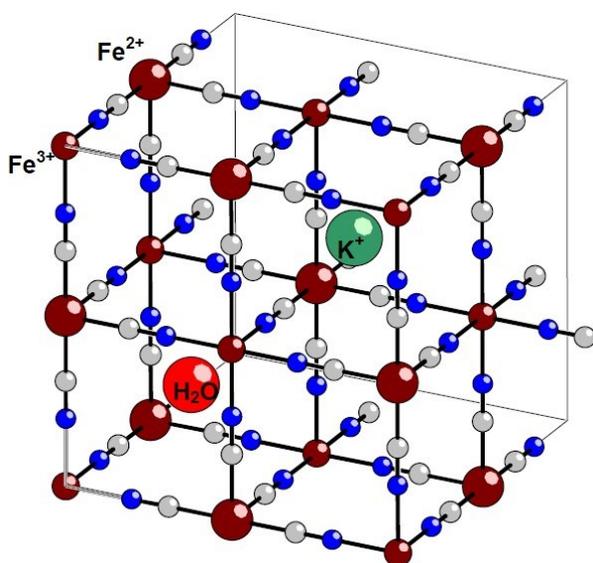


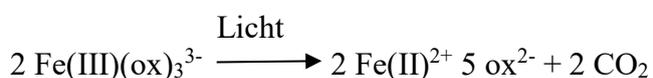
Abb. 11.2 Struktur von Berliner Blau

Werden die blauen Verbindungen wie oben hergestellt, so erhält man zunächst tiefblaue scheinbare 'Lösungen', aus denen nach einiger Zeit blaue Flocken ausfallen. Als sog. 'Koordinationspolymere' (d. i. ausgedehnte kovalente Festkörper im Sinne von Kap. 1) sind die Berliner Blaus wasserunlöslich, fallen aber zunächst als Kolloide an, d. h. die Teilchen sind so klein (im nm-Bereich), dass ihre Aufschlammung in Wasser völlig transparent erscheint. Erst wenn sie zu größeren Aggregaten zusammen treten, flocken sie aus Wasser aus. Durch verschiedene Anteile von dreiwertigem und zweiwertigem Eisen, jeweils durch Kalium neutralisiert, entstehen Farben zwischen Grün, Türkis und Blau (sog. Preussisch Blau). Die feine Verteilung bedingt eine hohe Leuchtkraft und Lasurfähigkeit, d. h. die Farbe bleibt durchscheinend, so dass die Berliner Blaus ab etwa 1730 auf den Farbpaletten der Maler zu finden sind. Da die Verbindungen nicht nur stabil, sondern auch sehr lichtecht sind, werden sie heute vielfältig zum Färben von Textilien und Kunststoffen und als Druckfarben eingesetzt.

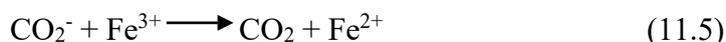
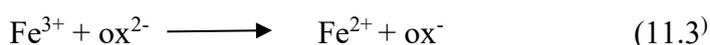
Durch die Anordnung der Cyanid-Ionen zu N- und C-koordinierten Gitterplätzen für die Eisen-Ionen entstehen Koordinationsplätze für Fe(II) (C) und Fe(III) (N). Ohne Atomverschiebung können die Oxidationsstufen ihre Plätze wechseln durch Elektronenübergang. Deshalb sind die Verbindungen elektrische Halbleiter. Da die verschiedenen Besetzungen leicht unterschiedlichen Energien entsprechen, treten charakteristischen Absorptionsbanden im langwelligen Spektralbereich auf.

### 11.5 Chemie der Blaupause

Auf Komplexverbindungen des Eisens baut auch die früher häufig verwendete 'Blaupause' auf. Hierbei wurde eine Vorlage mit dunklen Linien auf ein speziell präpariertes Papier abgelichtet, wobei schließlich eine blaue Durchzeichnung entstand. Es war dies eine unkomplizierte Art, Reproduktionen im Maßstab 1:1, vor allem von großen Formaten, herzustellen und wurde für technische Zeichnungen und Baupläne verwendet. Das zu belichtende Papier war mit einem Eisenkomplex der Oxalsäure, HOCCOOH (oxH<sub>2</sub>), imprägniert. Da die Oxalsäure zwei Carboxy-Funktionen enthält, kann sie zwei Koordinationsstellen an einem Metall besetzen. Mit Fe(III)-Ionen entsteht Fe(ox)<sub>3</sub><sup>3-</sup>, welches z. B. als K-Salz in Form von grüngelben Kristallen K<sub>3</sub>Fe(ox)<sub>3</sub> kristallisiert. Dieser Komplex ist lichtempfindlich und erleidet unter Lichteinwirkung eine innere Redoxreaktion: Fe(III) wird durch das Oxalat-Ion ox<sup>2-</sup> zu Fe(II) reduziert, das oxidierte Oxalat ox<sup>-</sup> zerfällt. Die Gesamtreaktion ist



Dabei kann man sich den Vorgang im Einzelnen durch die Redoxfolge



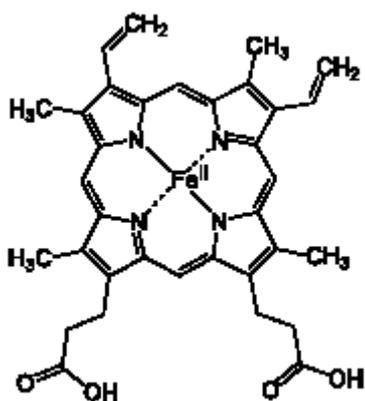
klar machen. Der Oxalatkomplex des zweiwertigen Eisen ist nicht stabil und zerfällt in die Bestandteile. Wird das belichtete Papier jetzt mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, besprüht, entsteht an den unbelichteten Stellen, wo noch der Fe(III)-Komplex vorhanden ist, Berliner Blau.

### 11.6 Biologische Eisenkomplexe

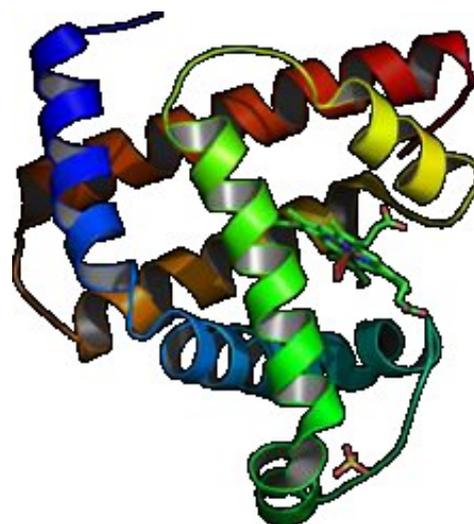
In allen Warmblütlern und vielen anderen tierischen Organismen geschieht der Sauerstofftransport im Blut durch den roten Blutfarbstoff Hämoglobin, einen Eisenkomplex. (Manche Würmer, z. B. der Regenwurm, benutzen einen einfacheren Eisenkomplex, das Hämerythrin.) Hämoglobin besteht aus einem Eiweißanteil, dem Globin, und dem eigentlichen Eisenkomplex, dem Hämin. Hier ist das Eisen in einem kompliziert aufgebauten Stickstoff-Lig-

anden, dem Porphyrin, gebunden. Ähnlich aufgebaut wie Porphyrin ist auch das Chlorophyll, der Blattfarbstoff der grünen Pflanzen, wobei hier Magnesium anstelle von Eisen das Zentralmetall ist. Zweiwertiges Eisen tritt im Eisen-Porphyrin-Komplex an die Stelle zweier Wasserstoffe im Porphyrin, so dass der Fe(II)-Komplex ein Neutramolekül darstellt. Von den sechs Koordinationsstellen des Eisens (vgl. den Aufbau von Berliner Blau, oben) werden in quadratischer (äquatorialer) Anordnung vier durch das Porphyrin (s. Formel) besetzt, zwei weitere (axiale, nicht gezeichnet) durch den Stickstoff der Aminosäure Histidin, die dem Globin angehört, und durch Wasser. Bei der Sauerstoffbeladung wird das Wasser durch Sauerstoff, und zwar durch  $O_2$ , ersetzt.

Hämin lässt sich relativ leicht aus Blut rein isolieren, doch das isolierte Hämin bindet keinen Sauerstoff, es ist biochemisch inaktiv. Das kommt daher, dass es mit dem Luftsauerstoff sofort zu einem sauerstoffverbrückten Dimer kondensiert, in welchem das Eisen jetzt dreiwertig ist. Für den aktiven und reversiblen Sauerstofftransport muss das Eisen in der zweiwertigen Stufe verbleiben, was durch die Einbettung des Porphyrinkomplexes in die Globinmatrix gewährleistet wird. Es ist gelungen



Eisenporphyrin (Häm)



Hämoglobin mit 4 Untereinheiten

(J. Collman), synthetische Modellkomplexe (Picketfence Porphyrine) herzustellen, in denen die axialen Positionen des Komplexes durch Liganden geschützt sind und es konnte gezeigt werden, dass diese Komplexe Sauerstoff reversibel binden. Für den Sauerstofftransport benutzt die Natur eine Verbindung des chemisch beweglichen zweiwertigen Eisens, dessen besondere Einbettung die sonst durch den Sauerstoff stets erfolgende Oxidation zum dreiwertigen Eisen verhindert.

Es finden sich nun in verschiedenen Organismen zwei Arten von Eisenporphyrinen, Hämoglobin und Myoglobin, letzteres z. B. im Blut der Wale. Studiert man nun die Sauerstoffbeladung dieser Blutfarbstoffe in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt (Partialdruck in der Lunge bzw. in der Zelle), so zeigt sich, dass der Verlauf im Myoglobin dem einer rein chemisch gesteuerten Beladung (Langmuir Kurve) ähnelt, wohingegen die des Hämoglobins stark

davon abweicht indem die Beladung langsamer mit dem Sauerstoffpartialdruck ansteigt,

was für den Organismus günstiger ist. Die flachere Beladungskurve hat nämlich zu Folge, dass bei geringerem Absinken des Sauerstoffgehaltes bereits mehr Sauerstoff abgegeben wird. Es scheint so zu sein, als ob die anfängliche Sauerstoffbeladung die weitere Aufnahme von Sauerstoff begünstigt. Der chemische Unterschied zwischen Hämoglobin und Myoglobin besteht darin, dass dieses der einfache Porphyrin-Eiweiß-Komplex ist während jenes aus vier Myoglobin-Untereinheiten aufgebaut ist. Das Verhalten bei der Sauerstoffaufnahme/abgabe zeigt nun, dass diese Untereinheiten nicht unabhängig voneinander arbeiten sondern kooperieren. Die Vorstellung der Biochemiker geht dahin, dass die Sauerstoffbeladung einer Untereinheit durch Wechselwirkung über das Proteingerüst die Koordinationsstellen der anderen Untereinheiten für weitere Sauerstoffaufnahme freilegt.

Hämoglobin und Myoglobin werden im Knochenmark der Warmblütler im Zuge der Bildung der roten Blutkörperchen synthetisiert. Hierzu braucht der Organismus Eisen. Dieses wird in einem 'Ferritinspeicher' in der Leber bereitgehalten. Ein solcher Ferritinspeicher ist eine Art molekulares Säckchen aus Protein, welches mit Eisenhydroxid,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , angefüllt ist.

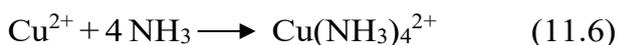
In der Leber findet dann auch der Abbau der roten Blutkörperchen statt, die nur eine Lebensdauer von 3 – 4 Wochen haben. Dabei wird das Eisen weitgehend dem Ferritinspeicher wieder zugeführt, wohingegen die Abbauprodukte des Porphyrins den grünen bis gelben Gallensaft bilden, der zur Emulgation der Fette im Darm gebraucht wird. Die braune Farbe der Exkremeinte rührt hauptsächlich von den durch Porphyrinabbau gebildeten Farbstoffen her.

Einen ähnlichen Bau wie das Hämoglobin, d. h. ebenfalls ein Eisenporphyrin, aber andere Funktionen im Stoffwechsel, weisen eine Anzahl von Eisenenzymen auf, die in der Biochemie unter dem Namen Cytochrome bekannt sind. Es handelt sich hier um Redoxenzyme, die insbesondere bei der Entgiftung durch oxidativen Abbau von Zellgiften tätig werden. Eine andere Gruppe eisenhaltiger Redoxenzyme, die Ferredoxine, werden im Kap.4 bei Schwefel besprochen.

## 11.7 Weitere Metallkomplexe

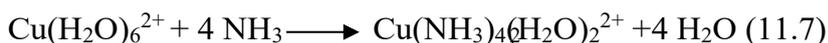
In Abschnitt 11.4 wurden salzartiger Verbindungen vorgestellt, bei denen mehr Anionen mit dem Metallkation verbunden sind als der Ladung entspricht. Wird z. B. das Salz  $\text{FeCl}_3$  in Wasser gelöst und anschließend Salzsäure zugegeben, so beobachtet man eine Aufhellung der Farbe nach heller gelb, die dem Komplex-Ion  $\text{FeCl}_4^-$  angehört. Gibt man nun Kaliumthiocyanat,  $\text{KSCN}$ , zu dieser Lösung, entsteht eine Anzahl Verbindungen, alle von intensiv braunroter Farbe, eine Mischung der Komplexe  $\text{FeCl}_2(\text{NCS})_2^-$ ,  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$  und  $\text{Fe}(\text{NCS})_4^-$ . Vor allem die Anionen schwacher Säuren treten häufig als 'Komplexbildner' auf, was am Beispiel des Cyanidions  $\text{CN}^-$ , dem Anion der sehr schwachen Blausäure,  $\text{HCN}$ , das mit Eisen die Blutlaugensalze bildet, erläutert wurde.

Nun bilden aber nicht nur Anionen, sondern auch neutrale Moleküle solche Komplexe mit Metallionen. Eine hellblaue Lösung von Kupfersulfat wird bei Zugabe von etwas Ammoniak intensiv violettblau, es hat sich ein Kupfer-Ammin-Komplex gebildet



Dieser ist nur ein Beispiel von zahllosen Amminokomplexen. Das Zink, welches in Lösung geht wenn einem Leclanché-Element Strom entnommen wird (Kap. 13.3.1), wird durch den Elektrolyten Ammonchlorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , auch im alkalischen Milieu als  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  in Lösung gehalten und scheidet sich nicht als unlöslicher Belag auf dem Zn-Blech ab.

Was aber Ammoniak recht ist, ist Wasser billig. Sind keine stärkeren Komplexbildner zugegen, so liegen die Metallkationen in wässriger Lösung als Wasserkomplexe vor. Die obige Komplexierung sollte also genauer als



formuliert werden. Wie fest dieses Wasser an das Metallion gebunden ist, ist bei den einzelnen Metallionen sehr unterschiedlich. Mit der  $^{17}\text{O}$ -NMR Spektroskopie (Kap.2.3) kann man zwischen dem metallgebundenen Wasser und dem Wasser, in dem alles gelöst ist (Lösungswasser), unterscheiden. Beim Kupfer-Ion tauschen die beiden Wassersorten ihre Positionen viele hunderttausend Mal pro Sekunde, das Wasser ist also nur locker an das Metall gebunden. Der stabilste bekannte Wasserkomplex,  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , braucht Jahre um Koordinationswasser gegen Lösungswasser zu tauschen (A. Merbach).

Den Austausch von Wasser gegen einen anionischen Liganden und umgekehrt kann man sehr schön bei Chrom(III)-Salzen verfolgen. Chromsulfat,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , in Wasser gelöst ergibt zunächst eine grüne Lösung. Ist diese nicht zu konzentriert, hat sich die Farbe nach einem Tag nach violett verändert. Das ist die Farbe des Wasserkomplexes  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Die grüne Farbe rührt von einem Sulfato-Komplex  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4^+$ . In der Lösung wird, beim Chrom langsam, Sulfat gegen Wasser ausgetauscht, was sich in der Farbänderung bemerkbar macht. Beim Erhitzen tritt die grüne Farbe wieder auf weil sich Sulfat wieder anlagert. Ebenfalls violett sind die schönen oktaedrischen Kristalle von Chromalaun der Zusammensetzung  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Von den 12 Wassermolekülen im Kristall koordinieren 6 das Chrom, das damit violett ist, und 6 weitere die Sulfationen.

## 11.8 Farben unterschiedlicher Oxidationsstufen

Besonders vielfältig gestaltet sich das Farbenspiel beim Mangan. Salze des zweiwertigen Mangans, sind blassrosa gefärbt, wobei die Farbe so schwach ist, dass Lösungen praktisch farblos erscheinen. In der Natur tritt Mangan als Oxid,  $\text{MnO}_2$ , sog. Braunstein, als Mineral

'Pyrolysit', von brauner bis schwarzer Farbe auf. Dieser Braunstein ist, zusammen mit dem Oxid des dreiwertigen Mangan, ein Bestandteil des Léclanché Elementes, der normalen Taschenlampenbatterie (Kap.14). Er bildet hier die Anode, (den-Pol einer Batterie, stets der Pol, bei dem die Elektronen von der Lösungsphase in den Festkörper fließen.

Im Labor ist das intensiv violette Kalimpermanganat,  $\text{KMnO}_4$  mit siebenwertigem Mangan ein beliebtes Reagens, insbesondere ein starkes Oxidationsmittel. In stark alkalischer Lösung oder Salsschmelze entsteht grünes  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  mit Mn(VI) und mit festem Hydroxid blaues  $\text{K}_3\text{MnO}_4$  mit Mn(V). Auch dreiwertiges Mangan ist bekannt von roter bis pinkrosa Farbe.

Also:

Mn(II)	blassrosa
Mn(III)	rot bis pink
Mn(IV)	braun
Mn(V)	blau
Mn(VI)	grün
Mn(VII)	violett

Die Farbe des dreiwertigen Mangans, eine eher seltene Oxidationsstufe in der Salzchemie, findet sich in der Natur im weit verbreiteten Kalifeldspat,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ . Obwohl dieses Mineral, Bestandteil vieler Granite, der Formel nach keine farbigen Metallionen enthält, ist es meist braunrot gefärbt (Schwedische und finnische Ostseeküste). Die Färbung rührt von hauchdünnen Schichten von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , die entlang bestimmten Kristallflächen des Feldspatkristalls so eingelagert sind, dass die Struktur nicht gestört wird, das an sich farblose Mineral aber lebhaft gefärbt erscheint.

Ein weiteres solches 'vielfarbiges' Metall ist das Vanadin (Anorganisches Chamäleon). Die höchste Wertigkeitsstufe von Vanadin ist 5, entsprechend dem Oxid  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Dieses braune Pulver findet heute ausgiebig Verwendung als Katalysator (in der technischen Sprache 'Kontakt') bei der Herstellung von Schwefelsäure. Wird das Gemisch von Schwefeldioxid und Luft bei  $450^\circ\text{C}$  über den Vanadinoxidkontakt geleitet, so verbindet sich  $\text{SO}_2$  mit mehr Sauerstoff zu  $\text{SO}_3$ , das dann mit Wasser Schwefelsäure ergibt (s. Kap.4.3.4)

In Natronlauge löst sich das braune Pulver zu einer gelben bis farblosen Lösung von Na-Vanadat,  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ .



Versetzt man eine solche Vanadatlösung mit Zn und Schwefelsäure, so schlägt die Farbe nach einiger Zeit in ein helles Blau um, es ist 'Vanadylsulfat',  $\text{VOSO}_4$ , mit vierwertigem Vanadium entstanden. Bei weiterer Reduktion wird die Lösung grün und enthält dann  $\text{V}^{3+}$ -Ionen. Unter Luftausschluss kann man schließlich noch zum violetten  $\text{V}^{2+}$  gelangen.

Von den Chromverbindungen finden die gelben Chromate in der Chromgerberei und in der galvanischen Verchromung Verwendung. Auch hier gibt es einen charakteristischen Farbwechsel zwischen gelb und orange. Dieser ist allerdings nicht mit einem Wechsel der Oxidationsstufe, sondern mit einer Kondensation verbunden und zwar von Chromat zu Dichromat



Intensiv gelbes Bleichromat,  $\text{PbCrO}_4$ , wurde lange Zeit als Farbpigment verwendet, ist jetzt wegen seiner Giftigkeit außer Gebrauch gekommen.

Die Verbindungen des dreiwertigen Chroms sind meist grün, so auch das Oxid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , das als Chromgrün auf keiner Malerpalette fehlen darf. Das blaue Cobaltoxid  $\text{CoO}$  hat dem etwas ins rötliche spielenden intensiven Blau den Namen Cobaltblau aufgeprägt. Es wird als Farbpigment in der Kunstmalerei, bei Wandanstrichen und z. B. auch zum Einfärben blau glasierter Dachziegel verwendet. Als Glasfarbe findet man es die Jahrhunderte hindurch in den Kirchenfenstern. Die gemischten Oxide mit Spinellstruktur  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , Thénards Blau und  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , Rinnmanns Grün, sind klassische Farbpigmente, wobei im ersten Falle allein das Cobalt, im zweiten allein das Chrom farbbegebend ist.

### 11.9 Die Farben von Edelsteinen

Wo der Metallgehalt in feinsten Form in die Sphäre der Silikate eindringt entstehen die farbigen Edelsteine. Viele von ihnen bestehen aus einer farblosen Grundsubstanz, z. B. dem Korund,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oder dem Quarz,  $\text{SiO}_2$ , die kleine Mengen eines farbbegebenden Metalls enthält. Dass hier das Mineral und seine Farbigkeit sozusagen frei zusammenwirken, ist schon in der Tatsache gegeben, dass viele Edelsteine in unterschiedlichen Farbvarietäten auftreten. Folgende Zusammenstellung mag dies verdeutlichen

Edelstein	Grundmineral	Farbbegebendes Metall	Farbe(n)
Citrin	Quarz, $\text{SiO}_2$	Eisen	hellgelb-orangegelb
Amethyst	Quarz	Eisen	violett
Rubin	Korund, $\text{Al}_2\text{O}_3$	Chrom	rot
Saphir	Korund	Eisen, Vanadin, Nickel, Cobalt, Titan	
Smaragd	Beryll	Chrom	grün
	Beryll	Mangan	Rot (Morganit)
		Eisen	Orange (Goldberyll)
Chrysoberyll		Vanadin	blaugrün
Tansanit	Zoisit	Vanadin	violettblau

Ein chromhaltiger Korund ergibt den Edelstein Rubin. Weil das Korundgitter den Chrom(III)-Ionen etwas weniger Platz bietet als ihnen in den Chromsalzen zur Verfügung steht, wird das grüne zu rotem Chrom 'zusammengedrückt'. Rubine werden heute in größerer Menge künstlich hergestellt, da sie als Lasermaterial in CD/DVD-Geräten und Pointern vielfach Verwendung finden (Rubinlaser). Dabei kann das Mischungsverhältnis Al:Cr beliebig eingestellt werden und man erhält Steine, deren Farbe durch steigenden Chromgehalt kontinuierlich von rot nach grün übergeht.