



Stex-Vorbereitung für Chemie- Lehramt nicht-vertieft studiert

Dr. Magdalena Rusan

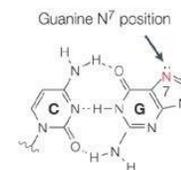
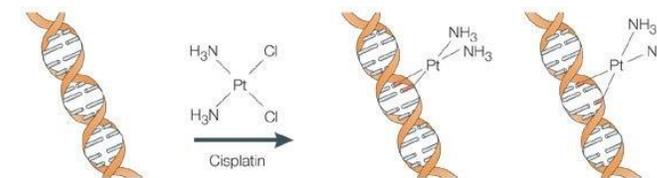
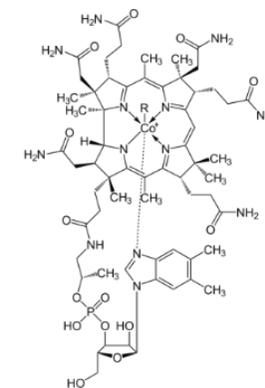
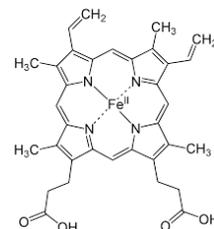
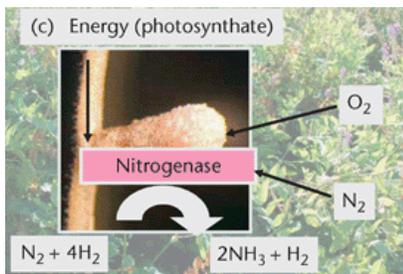
Wintersemester 2022/2023

AC/PC Teil

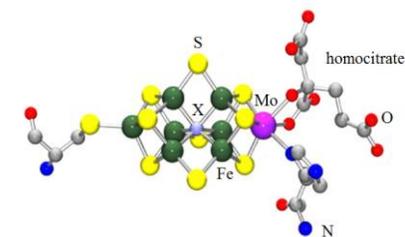
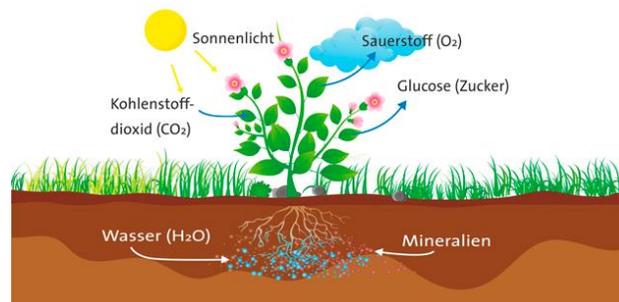
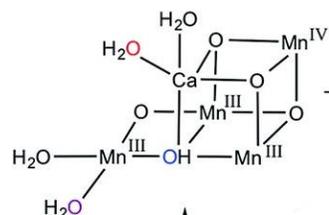
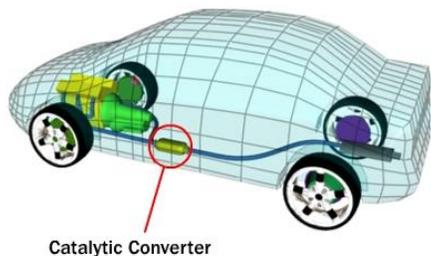
Koordinationschemie

Warum ist Koordinationschemie wichtig?

- Katalysatoren/Industrie
- Biologie
- Medizin
- ...
- Stex



Replication inhibition
Transcription inhibition
Cell-cycle arrest
DNA repair
Cell death





Definition

Ein **Komplex** ist eine chemische Verbindung, in der eine bestimmte Zahl von Bindungspartnern (**Liganden**) an ein **Zentralteilchen** gebunden ist und das *Zentralteilchen* mehr Bindungspartner bindet als dies nach seiner Ladung oder Stellung im PSE zu erwarten wäre.

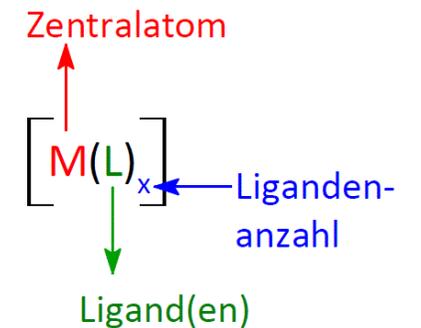
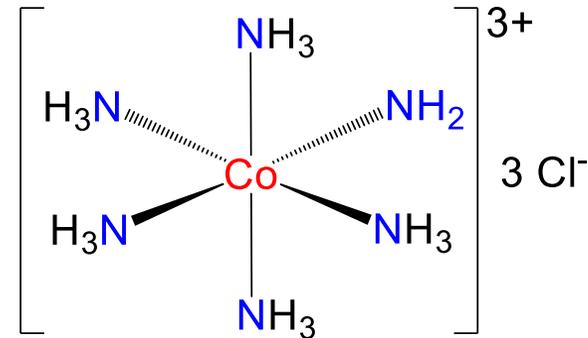
Beispiele: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{BF}_4]^-$

Zentralteilchen: Zentralatom, Zentralion

Liganden: an das Zentralatom/Zentralion gebundene Teilchen

Koordinationszahl: Zahl der Liganden

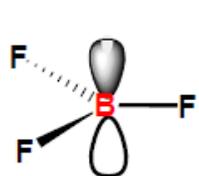
Koordinationspolyeder: räumlich geometrische Anordnung der Liganden um das Zentralatom/Zentralion



Koordinationschemie

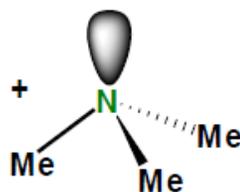
Dative Bindung

Die koordinative (dative) Bindung ist das Produkt einer Lewis Säure-Base Reaktion!



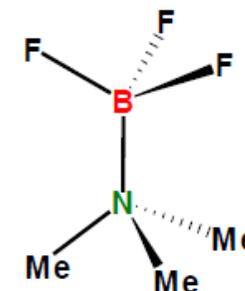
Lewis-Säure
(Elektronen-
parakzeptor)

+



Lewis-Base
(Elektronen-
paardonator)

→

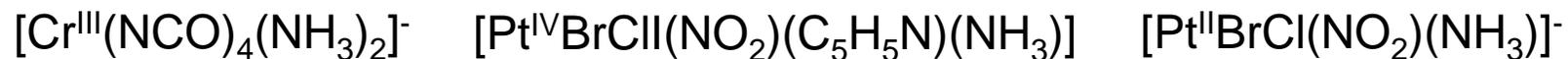




IUPAC-Regeln für die Aufstellung von Komplexformeln

1. Koordinationseinheit in eckige Klammern, Ladung als Exponent
2. Zentralatom/ion vor den Liganden
3. Erst anionogene, dann neutrale Liganden
4. Alphabetische Reihenfolge innerhalb einer Ligandenklasse (sowohl Abkürzungen als auch Formeln)
5. Mehratomige Liganden sowie Abkürzungen in runde Klammern
6. Oxidationszahl als Exponent hinter dem Zentralatom/ion

Beispiele



Koordinationschemie

IUPAC-Regeln für die Benennung von Komplexen

Wichtigste Abweichungen von den Regeln für die *Aufstellung* von Formeln sind die *Nennung zuerst der Liganden und dann des Zentralatoms* und die strenge Einhaltung der *alphabetischen Reihenfolge* bei der Aufzählung der Liganden *unabhängig von der Ladung*.

1. Liganden in alphabetischer Reihenfolge vor dem Namen des Zentralatoms/ions
2. Angabe der Oxidationszahl (römische Ziffer) des Zentralatoms/ions oder der Ladungszahl der Koordinationseinheit (arabische Ziffer + Ladung) in runden Klammern hinter dem Namen des Zentralatoms/ions
3. Namen anionogener Liganden enden auf „o“, neutrale und formal kationogene Liganden ohne den Ladungszustand bezeichnende Endung.
4. Neutralliganden werden in runde Klammern eingeschlossen.
Ausnahmen: Ammin, Aqua, Carbonyl, Nitrosyl

Präfixe:

Di- (2), *Tri-* (3), *Tetra-* (4), *Penta-* (5), *Hexa-* (6), *Hepta-* (7) u.s.w.

Bei komplizierten Ligandennamen mit Zahlen: z.B. Triphenylphosphin

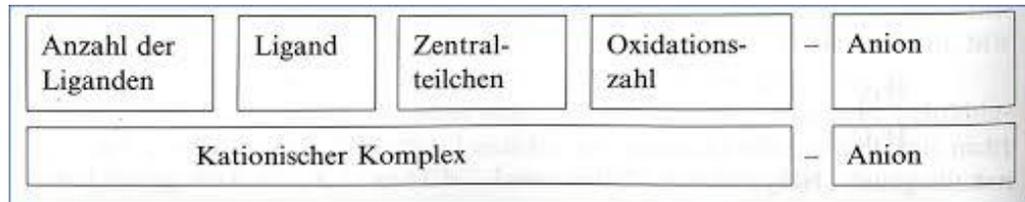
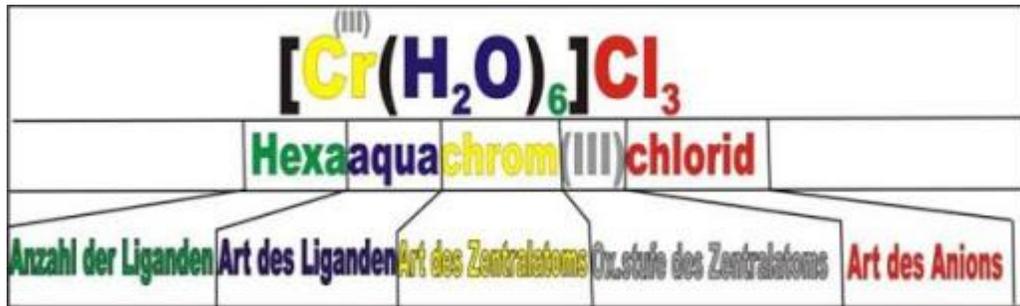
Bis- (2), *Tris-* (3), *Tetrakis-* (4), *Pentakis-* (5) u.s.w.

Koordinationschemie

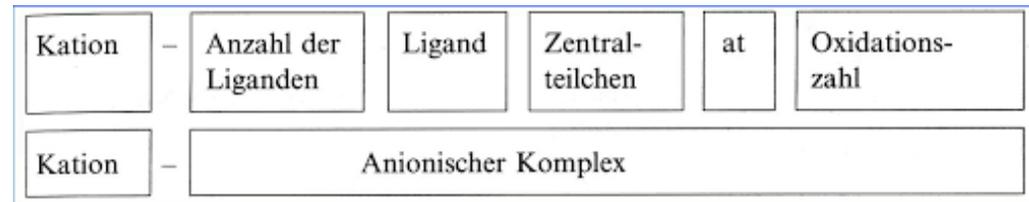


Nomenklatur von Komplexverbindungen

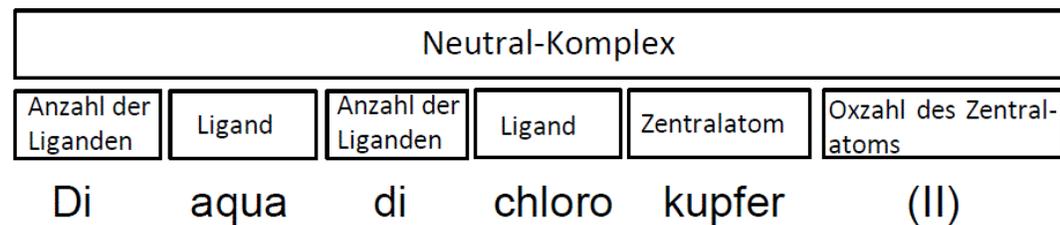
Kationische Komplexe:



Anionische Komplexe:



Neutrale Komplexe:



Koordinationschemie

Überblick über verschiedene Bindungskonzepte

- 18-Elektronenregel
- VB-Theorie
- Kristallfeldtheorie/Ligandenfeldtheorie
- Molekülorbitaltheorie

Begründung
der Koordinationslehre



Alfred Werner
1866 – 1919

Die erste Komplex-
bindungstheorie

1913 Nobelpreis für Chemie

Archiv

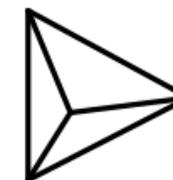
Bindungsmodell soll erklären:

1. Zusammensetzung und Oxidationsstufe des Metalls
 $\text{Ni}(\text{CO})_4$: Tetracarbonylnickel(0)

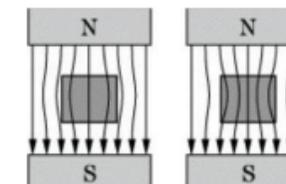
2. Farbigkeit der Komplexe



3. Struktur der Komplexe



4. Magnetismus der Komplexe



Archiv

Koordinationschemie



Wichtig: d-Elektronenkonfiguration bestimmen können!

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
				+7 (d ⁰)					
			+6 (d ⁰)	+6 (d ¹)	+6 (d ²)				
		+5 (d ⁰)	+5 (d ¹)	+5 (d ²)	+5 (d ³)	+5 (d ⁴)			
	+4 (d ⁰)	+4 (d ¹)	+4 (d ²)	+4 (d ³)	+4 (d ⁴)	+4 (d ⁵)	+4 (d ⁶)		
+3 (d ⁰)	+3 (d ¹)	+3 (d ²)	+3 (d ³)	+3 (d ⁴)	+3 (d ⁵)	+3 (d ⁶)	+3 (d ⁷)	+3 (d ⁸)	
	+2 (d ²)	+2 (d ³)	+2 (d ⁴)	+2 (d ⁵)	+2 (d ⁶)	+2 (d ⁷)	+2 (d ⁸)	+2 (d ⁹)	+2 (d ¹⁰)
		+1 (d ⁴)	+1 (d ⁵)	+1 (d ⁶)	+1 (d ⁷)	+1 (d ⁸)	+1 (d ⁹)	+1 (d ¹⁰)	
	0 (d ⁴)	0 (d ⁵)	0 (d ⁶)	0 (d ⁷)	0 (d ⁸)	0 (d ⁹)	0 (d ¹⁰)		
		-1 (d ⁶)	-1 (d ⁷)	-1 (d ⁸)		-1 (d ¹⁰)			
			-2 (d ⁸)	-2 (d ⁹)	-2 (d ¹⁰)				
				-3 (d ¹⁰)					
			-4 (d ¹⁰)						

Häufige Oxidationsstufen

Koordinationschemie

Elektronenkonfigurationen der
3d-Elemente

Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$
Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
V	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$
Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$
Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$
Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$
Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$
Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

Cr + Cu fallen aus der Reihe

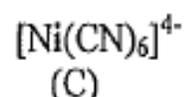
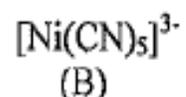
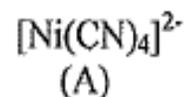
Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

4. Komplexchemie

Gegeben sind die drei folgenden Nickel-Komplexe:



a) Welcher Komplex entspricht der 18-Elektronen-Regel? (Rechnung!)

b) Geben Sie Struktur, Hybridisierung und magnetische Eigenschaften (mit Anzahl ungepaarter Elektronen) von Komplex (A) an. Warum wird hier nicht eine alternative Molekülgestalt (welche?) beobachtet?

c) Komplex (B) tritt, je nach Kation, in zwei unterschiedlichen geometrischen Formen auf. Geben Sie jeweils Hybridisierung und Molekülgestalt an!

b) Welche Koordinationspolyeder und welche magnetischen Eigenschaften erwarten Sie für folgende Komplexe: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$? Begründen Sie jeden Fall!

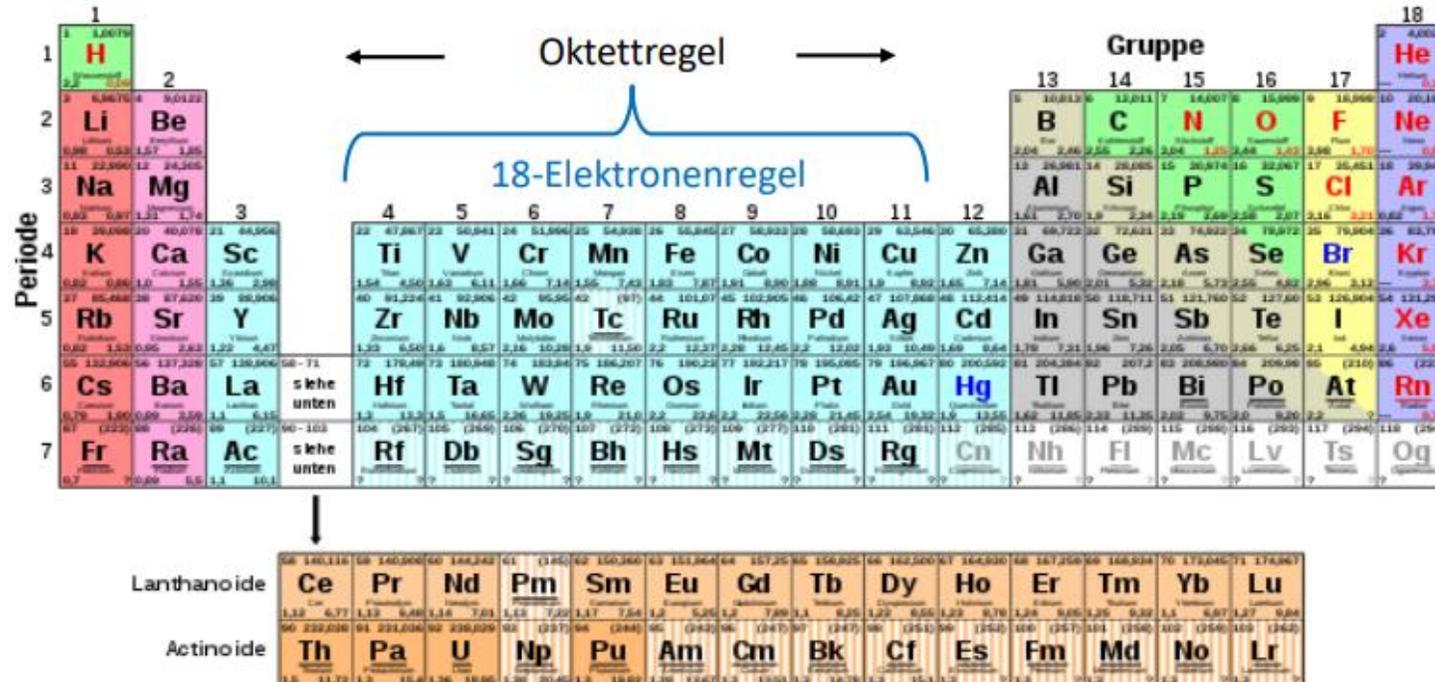
↳ Komplex mit 5 Liganden?

c) Die Komplexverbindung $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ist ein starkes Oxidationsmittel. Ihre wässrige Lösung vermag sogar metallisches Silber aufzulösen. Erklären Sie diesen Befund!

Koordinationschemie



„18-Elektronen-Regel entspricht der Oktettregel der HG-Elemente“



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/00/Periodensystem_Einfach.svg/640px-Periodensystem_Einfach.svg.png

Oktettregel:

Gilt streng für Elemente der zweiten HG; Erreichen der VE-Konfiguration von Ne: $2s^2 2p^6$

18-Elektronen-Regel:

Für Übergangsmetalle; Erreichen der VE-Konfiguration von Kr: $3d^{10} 4s^2 4p^6$

Koordinationschemie

18-Elektronenregel

- Wenn 18 Elektronen in den d, s und p Orbitalen der Valenzschale des Übergangsmetalls besetzt sind → stabile Verbindung
- Bindung im Komplex kommt durch die Reaktion einer Lewissäure (Metall) und einer Lewisbase (Ligand) zustande
- Bindungselektronen werden vom Liganden bereitgestellt: Dative Bindung (2 Zentren-2 Elektronen-Bindung)
- **Klassische Beispiele: Carbonylkomplexe**

$\text{Ni}(\text{CO})_4$: Tetracarbonylnickel(0)

$\text{Fe}(\text{CO})_5$

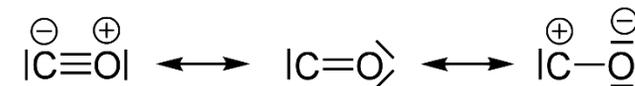
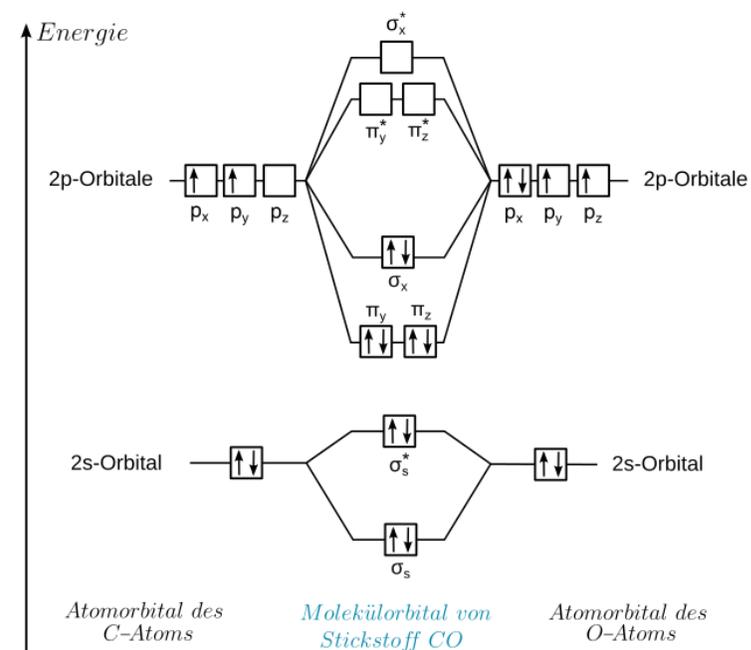
$\text{Cr}(\text{CO})_6$

*Metalle in niedrigen Oxidationsstufen
mit π -Akzeptor-Liganden*

$$4 \times \text{CO} = 4 \times 2 = 8$$

$$\text{Ni}^0 = 10$$

$$\Sigma = 18$$



Aber:

- Keine Aussage über Struktur, Farbigkeit oder Magnetismus möglich
- Viele Komplexe gehorchen nicht der 18-Elektronen-Regel

Koordinationschemie

Valenz-Bindungstheorie

Die räumliche Anordnung der Liganden wird durch die Hybridisierung der Orbitale am Zentralatom erklärt.

Merke: Bei der Hybridisierung handelt es sich um eine mathematische Operation und nicht um die physikalische Realität!

<u>Hybridisierung</u>	<u>bevorzugte Koordinationsgeometrie</u>
sp	linear
sp ²	trigonal-planar
sp ² d	quadratisch-planar
sp ³	tetraedrisch
sp ³ d	trigonal-bipyramidal
sp ³ d ²	oktaedrisch
sp ³ d ³	pentagonal-bipyramidal
sp ³ d ⁴	kubisch

Koordinationschemie

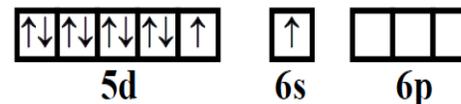


Formal lässt sich die Komplexbildung in folgende Schritte zerlegen

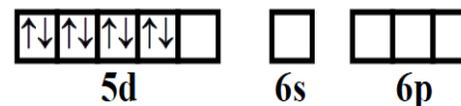
Vorgehen

Beispiel: Tetrachloroplatinat(II) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

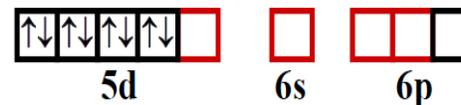
1. Elektronenkonfiguration des Metallatoms?



2. Bildung des entsprechenden Metallkations durch Ionisation



3. **Hybridisierung** der freien Metall-Orbitale



4. Bildung kovalenter σ -Bindungen durch Überlappung der leeren Metall-Hybrid-Orbitale mit den besetzten Ligand-Orbitalen (freie Elektronenpaare)



sp^2d -Hybrid, quadr.-planar, diamagnetisch

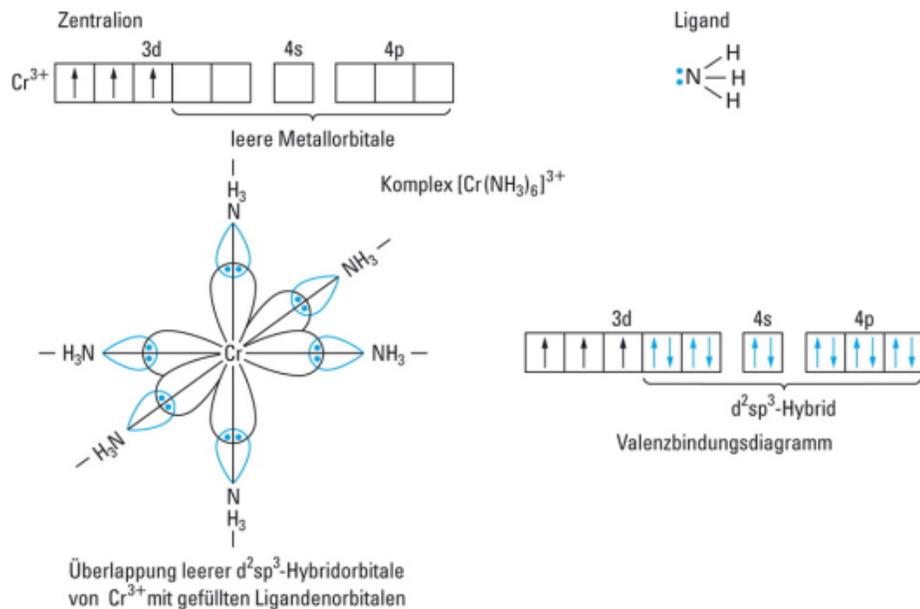
Koordinationschemie



- Kovalente Bindungen zw. L und M (Lewis-Säure/Base Rkt.)
- Bindung: Überlappung eines gefüllten Ligandenorbitals mit einem leeren Orbital des Zentralatoms
- Hybridisierung bestimmt räumliche Anordnung

sp^3 tetraedrisch
 dsp^2 quadratisch planar
 d^2sp^3 oktaedrisch

Cr: $3d^5 4s^1$
 Cr(III): $3d^3 4s^0$



Hybridisierung	bevorzugte Koordinationsgeometrie
sp	linear
sp^2	trigonal-planar
sp^2d	quadratisch-planar
sp^3	tetraedrisch
sp^3d	trigonal-bipyramidal
sp^3d^2	oktaedrisch
sp^3d^3	pentagonal-bipyramidal
sp^3d^4	kubisch

Koordinationschemie



Wiederholung: 7.19 Hybridisierung mit der d-Orbitalbeteiligung

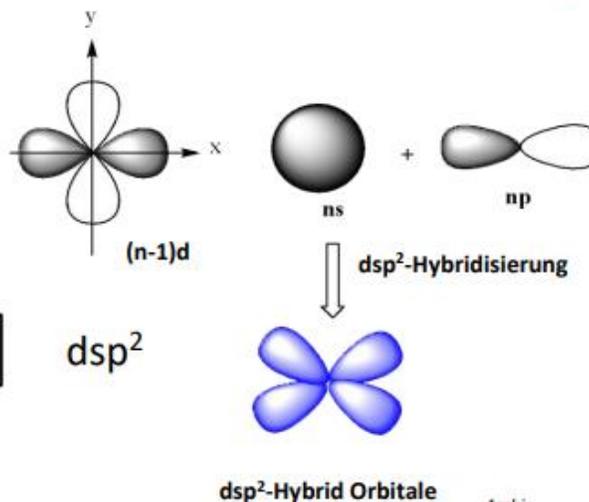
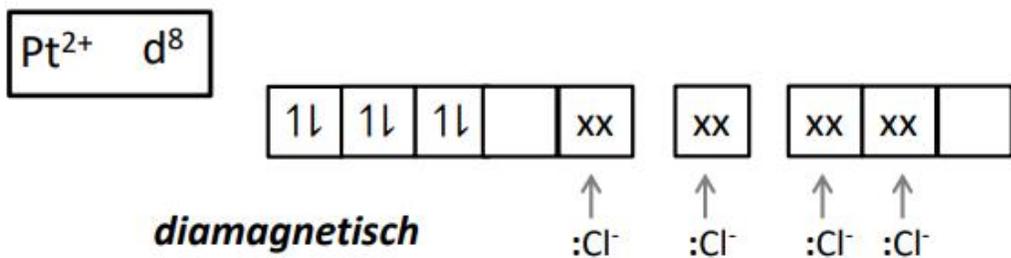
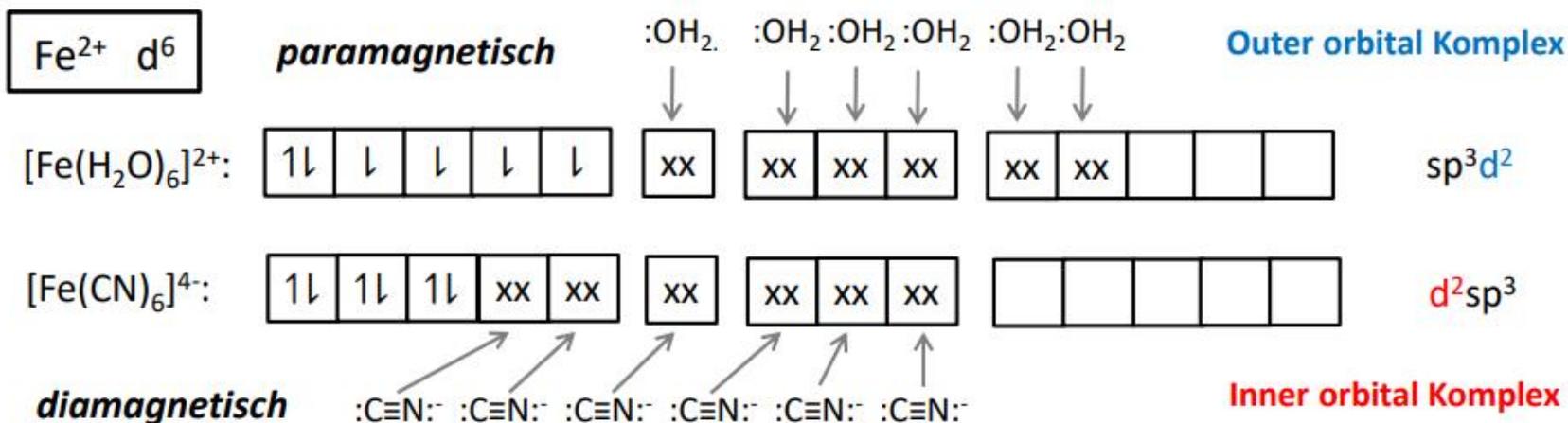
Beteiligte Atomorbitale	Hybrid-Typ	Anzahl der Hybridorbitale	Geometrie	Beispiel
s, p_x	sp	2	linear	HgCl_2
s, p_x, p_y	sp^2	3	trigonal-planar	BF_3
s, p_x, p_y, p_z	sp^3	4	tetraedrisch	CH_4
$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$	dsp^2	4	quadratisch-planar	PtCl_4^{2-}
$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	dsp^3 oder sp^3d	5	trigonal-bipyramidal	VCl_5^-
$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$	d^2sp^3 oder sp^3d^2	6	oktaedrisch	TiF_6^{2-}

 ~~PF_5~~ ~~SF_6~~ **Wichtig bei Übergangsmetallkomplexen****d-Orbitalbeteiligung bei Hauptgruppenelementen ist energetisch nicht günstig** d^2sp^3 Inner orbital Komplex $3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^0$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ diamagnetisch sp^3d^2 Outer orbital Komplex $3d^6 4s^2 4p^6 4d^4$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ paramagnetisch

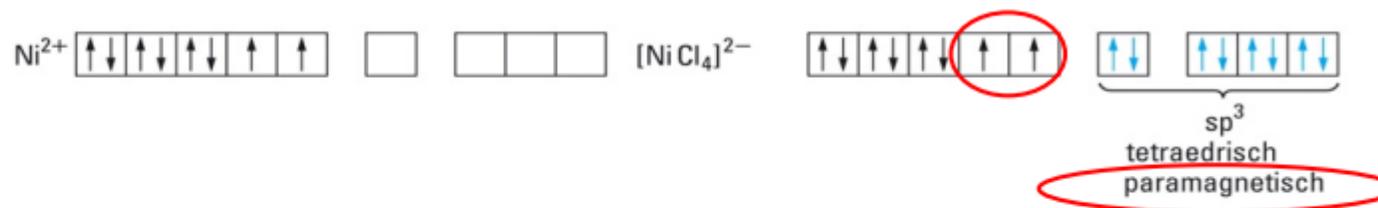
Koordinationschemie



Wiederholung: 7.19 Hybridisierung mit der d-Orbitalbeteiligung (Übergangsmetallkomplexe)



Koordinationschemie

Struktur von $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ Ni: $4s^2 3d^8$ Ni(II): $4s^0 3d^8$ 

© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Aber:

- Funktioniert **nicht** für isoelektronische Komplexe wie z.B. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ oder $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (alle quadratisch planar und diamagnetisch)
- VB nur manchmal nützlich zur Vorhersage der Struktur und des Magnetismus
- Keine Erklärung für Farbigeit

Koordinationschemie

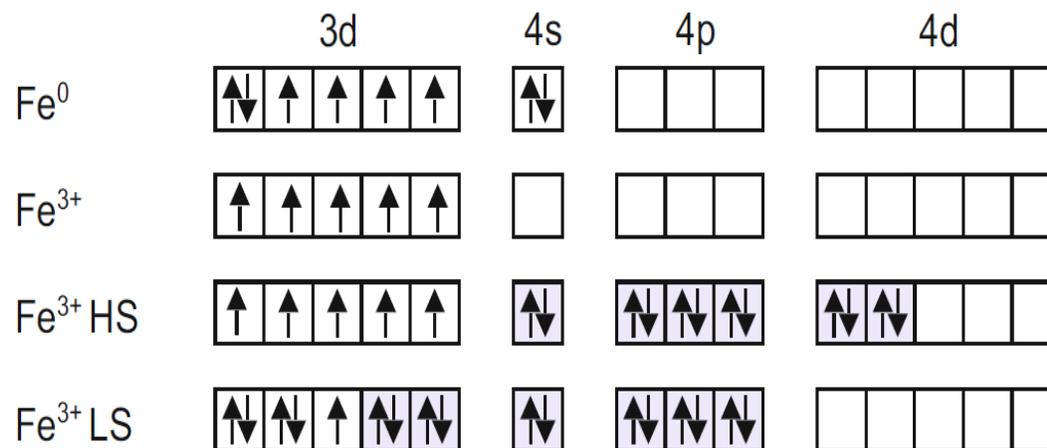


Abb. 4.3 Von oben nach unten in der Kästchenschreibweise: Elektronenkonfiguration von Eisen(0), Elektronenkonfiguration vom Eisen(III)-Ion, Elektronenkonfiguration eines Eisen(III)-Außensphären-Komplexes mit sechs Liganden (sechs sp^3d^2 -Hybridorbitale, Oktaeder) und Elektronenkonfiguration eines Eisen(III)-Innensphären-Komplexes mit sechs Liganden (sechs d^2sp^3 -Hybridorbitale, Oktaeder). Hybridisierte Orbitale sind grau gekennzeichnet, weitere Erläuterung siehe Text

Koordinationschemie

Valenz-Bindungstheorie Schwächen

Mit VB-Theorie lässt sich Korrelation zwischen Struktur + Magnetismus herstellen.

Aber:

- Liefert keine Erklärung für die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes
- Bei der Erklärung der Farbigeit/spektroskopischen Eigenschaften von Koordinationsverbindungen versagt sie ebenfalls!

Die im historischen Ablauf folgende Ligandenfeldtheorie behebt diese beiden Mängel und hat sich deswegen gegenüber der VB-Methode durchgesetzt. Bei der VB-Methode ist der Fortschritt gegenüber der 18-VE-Regel gering (wenn man die Ligandenfeldtheorie dagegen hält)

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

2. Komplexchemie

2.1 Komplexverbindungen sind oftmals farbig. Dies hängt mit der Energie der aufgespaltenen d-Orbitale des Zentralatoms zusammen.

2.1.1 Erklären Sie die Farbigkeit von Komplexverbindungen unter Zuhilfenahme einer Skizze!

2.1.2 Nennen Sie zwei Einflussfaktoren beim Aufbau des Komplexes, die Einfluss auf die Farbe einer Komplexverbindung haben!

Koordinationschemie

8. (a) Erklären Sie mit Hilfe der Kristallfeldtheorie die Farbigkeit des Komplexes $[\text{TiF}_6]^{3-}$!

(b) Beschreiben Sie den räumlichen Bau sowie mit Hilfe der Kristallfeldtheorie die elektronische Struktur von Hexacyanidoferrat(II), Hexafluoridoferrat(III), Tetrachloridoplatinat(II) und Tetrachloridonickelat(II)! Was lässt sich über die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen aussagen?

c) Einer der Komplexe $[\text{CrF}_6]^{3-}$ bzw. $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ist grün, der andere gelb. Treffen Sie die Zuordnung und begründen Sie stichwortartig!

Koordinationschemie

Die Kristallfeldtheorie (1932) basiert auf dem Zusammenwirken von elektrostatischem Kristallfeld der Liganden (als negative Punktladungen) und quantenmechanischer Struktur der Valenzelektronen des Zentralatoms (im Grundzustand).

Die Theorie stellt **elektrostatischen Wechselwirkungen** in den Vordergrund: **Die Liganden als negative Punktladungen beeinflussen die Elektronen der äußeren d-Orbitale des Komplexzentrums.**

Sie liefert Erklärung (qualitatives Verständnis) für:

- Magnetisches Verhalten
- Absorptionsspektren (Farbe)
- Bevorzugtes Auftreten bestimmter Oxidationszahlen
- Bevorzugtes Auftreten bestimmter Koordinationszahlen
- Struktur (bzw. beruht auf Annahme)



Hans Bethe

Archiv



John van Fleck

Archiv

Koordinationschemie



Die Ligandenfeldtheorie

- Ist semiempirische Erweiterung der Kristallfeldtheorie
- geht von der detaillierten quantenmechanischen Beschreibung des Komplexzentrums (Grundzustand plus angeregte Zustände) aus
- Das Ligandenfeld wird durch empirisch bestimmbare Eigenschaften (Feldstärke, Polarisierbarkeit) näher charakterisiert (parametrisiert)
- ermöglicht genaue Anpassung an die beobachtbare Wirklichkeit
- Erlaubt quantitative Voraussagen der Komplexeigenschaften

Kristallfeld- als auch **Ligandenfeldtheorie**: teilweise quantenmechanische Beschreibung (im Unterschied zur rein elektrostatischen Ionenbindung)

*das Komplexzentrum wird
quantenmechanisch behandelt*

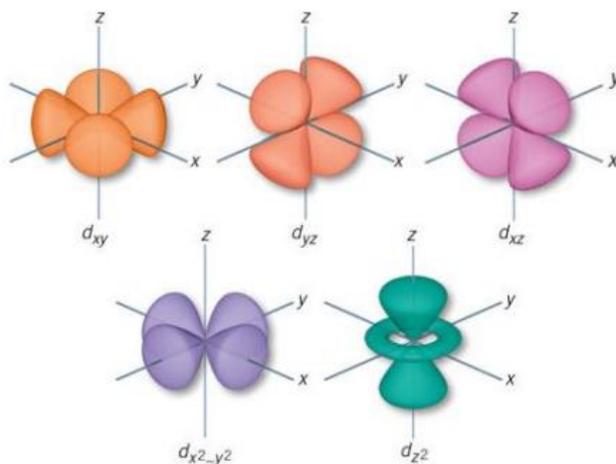
*die Liganden werden
rein elektrostatisch beschrieben*

Koordinationschemie



Grundzüge der Kristallfeldtheorie

Übergangsmetallionen besitzen fünf d-Orbitale

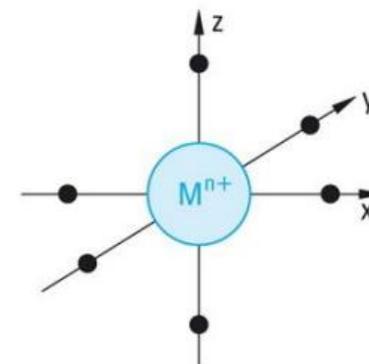


<http://www.webpages.uidaho.edu>

In einem isoliertem Ion haben die fünf d-Orbitale alle die gleiche Energie.
Sie sind **entartet**.

Oktaedrische Komplexe

- Im isolierten Ion sind die fünf d-Orbitale entartet
- Betrachtung eines Komplexes mit sechs Liganden: **Oktaeder**
 - Elektrostatistische Abstoßung zwischen Elektronen des Liganden und d- Elektronen des Zentralions
 - Erhöhung der Energie der Orbitale
- Größe der Abstoßung unterschiedlich für verschiedene d-Elektronen

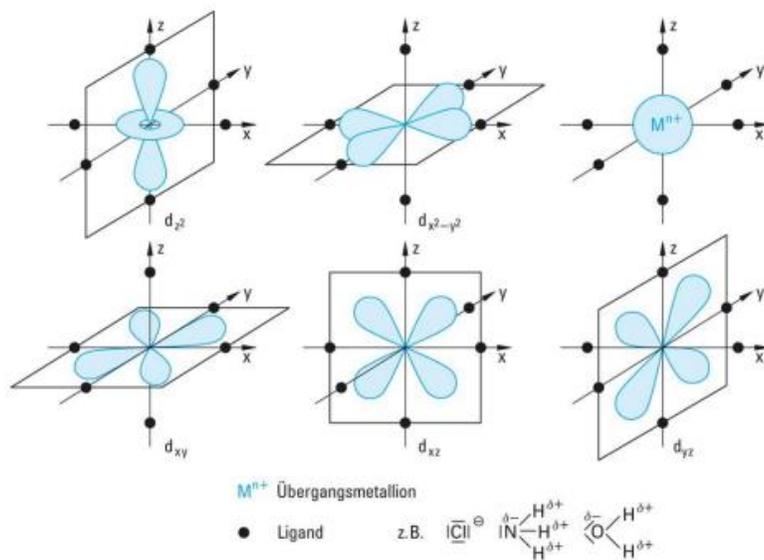


Archiv

Die Metallorbitale, die in Richtung der Liganden zeigen, werden am stärksten beeinflusst (wie bei der MO-Theorie)

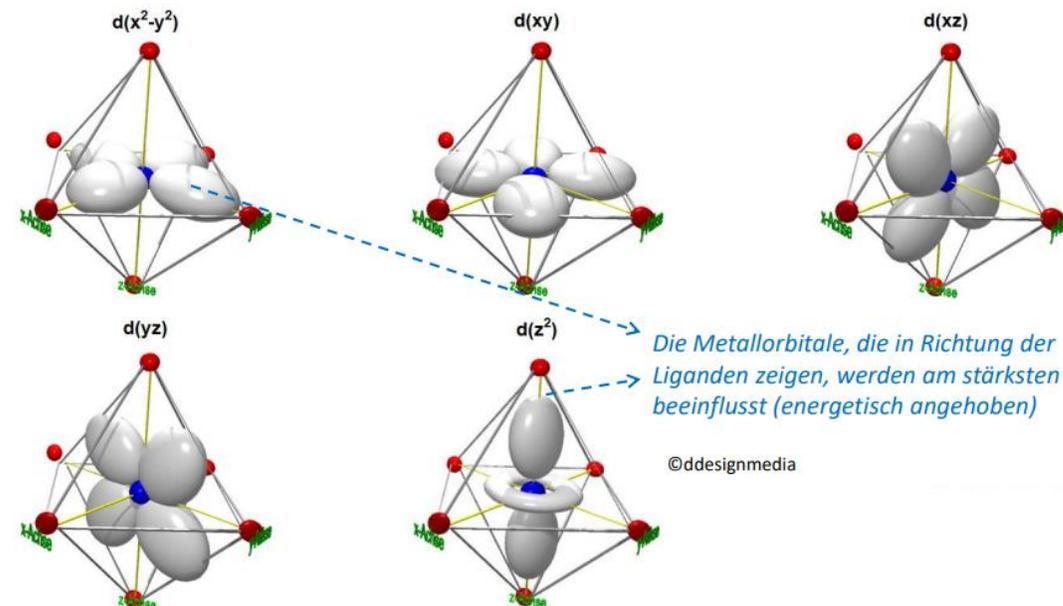
Liganden liegen im Oktaeder auf den Achsen

Koordinationschemie



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Andere Darstellung des gleichen Sachverhalts:

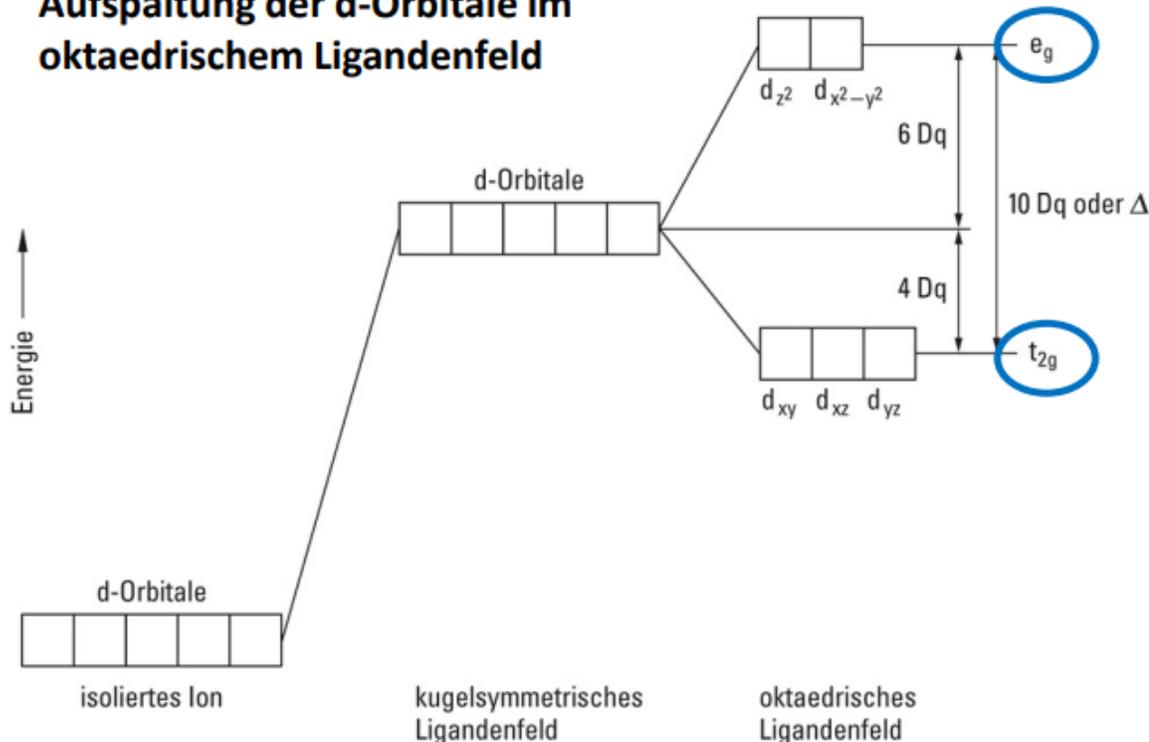


- Aufhebung der Entartung in einem oktaedrischem Ligandenfeld und **Aufspaltung in zwei Gruppen von Orbitalen**
- d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$: Elektronenverteilung auf den Achsen: Stärkere WW mit Elektronen des Liganden, energetisch angehoben
- d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} : Elektronenverteilung zw. den Achsen: schwächere WW mit Elektronen des Liganden, energetisch abgesenkt

Koordinationschemie



Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischem Ligandenfeld

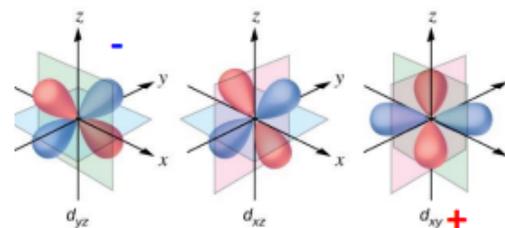


e für zweifach entartet

*g für Parität "gerade": bei der Inversion bleibt das Vorzeichen der Orbitallappen gleich**

t für dreifach entartet

2 kommt von der Vorzeichenänderung bei (σ_v) vertikale Spiegelung



Archiv

© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

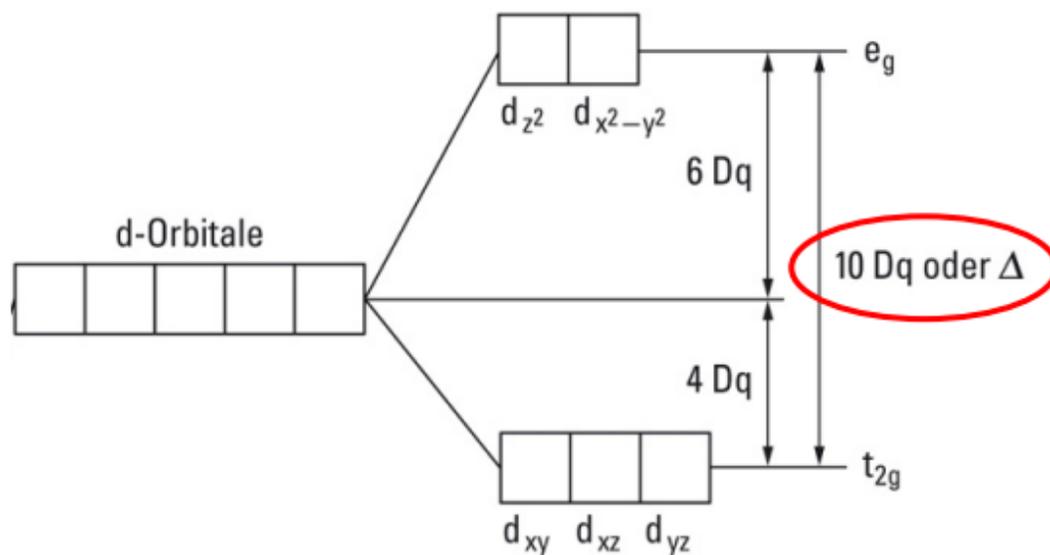
Schwerpunktsatz: Summe der Energien der aufgespaltenen Orbitale = Energie der fünf entarteten Orbitale im kugelsymmetrischen Feld

**nur bei Vorhandensein eines Inversionszentrums*

Koordinationschemie



Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld



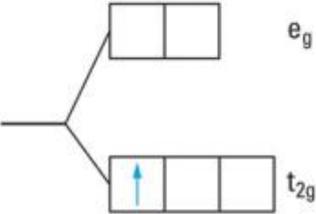
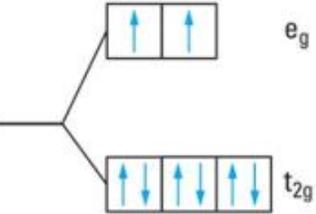
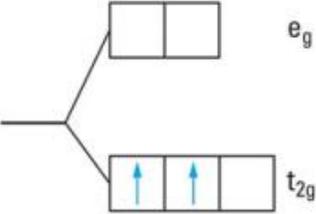
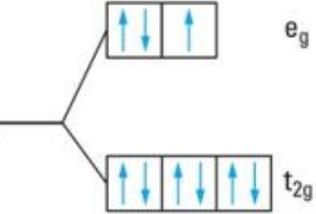
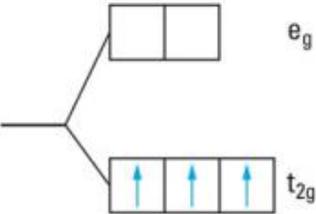
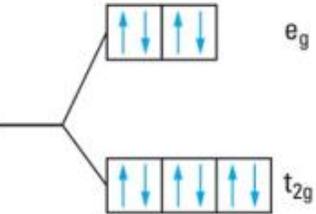
Größe der Aufspaltung
(Energiedifferenz zw.
 e_g und t_{2g} : 100 – 500 kJ)

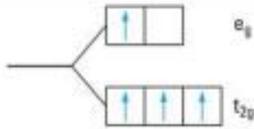
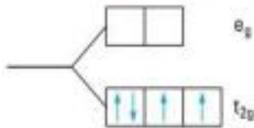
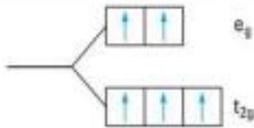
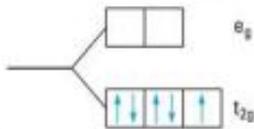
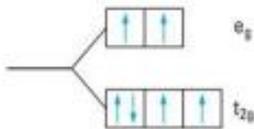
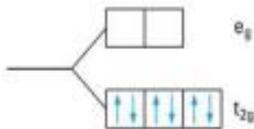
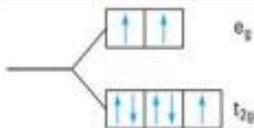
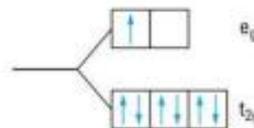
Archiv

- Zuerst Besetzung des energieärmeren t_{2g} -Niveaus
- Pauliprinzip (Zwei Elektronen dürfen nicht in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen)
- Hundsche Regel: Zuerst Besetzung der Orbitale mit einzelnen Elektronen gleichen Spins

Koordinationschemie



Elektronenkonfiguration	Ion	Besetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld	Elektronenkonfiguration	Ion	Besetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld
d^1	Ti^{3+}, V^{4+}		d^8	$Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}$	
d^2	Ti^{2+}, V^{3+}		d^9	Cu^{2+}	
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}		d^{10}	$Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Cu^+, Ag^+$	

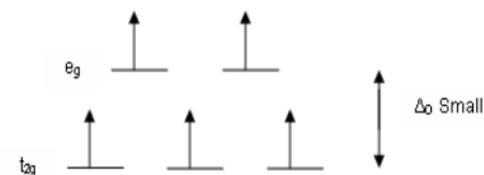
Elektronen-konfiguration	Ion	Besetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld	Elektronen-zustand	Zahl ungepaar-ter Elektronen	Komplex
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	 	high-spin low-spin	4 2	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	 	high-spin low-spin	5 1	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	 	high-spin low-spin	4 0	$[\text{CoF}_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
d^7	Co^{2+}	 	high-spin low-spin	3 1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$

High spin (hs):

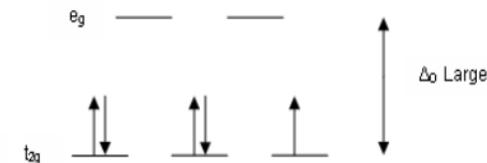
Anordnung bei der das Zentralion die größtmögliche Anzahl an ungepaarten d-Elektronen besitzt.

Low spin (ls):

Anordnung bei der das Zentralion die geringstmögliche Anzahl an ungepaarten d-Elektronen besitzt.



high spin: hs



low spin: ls

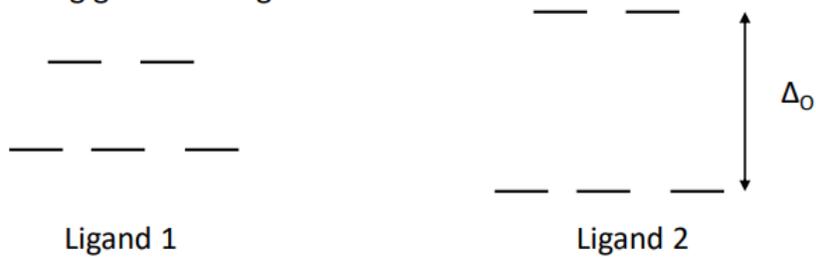
Archiv

Koordinationschemie



Wann liegt ein hs oder ein ls Zustand vor?

- Es wird immer die energetisch günstigere Elektronenkonfiguration eingenommen
- Δ_o ist abhängig von den Liganden



- d^4 Konfiguration im oktaedrischen Komplex

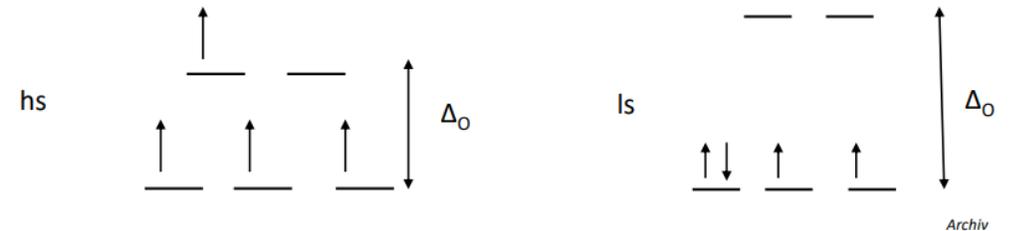


Um die Elektronen zu paaren muss die Spinpaarungsenergie P aufgebracht werden.
Gleichzeitig wird Energie (Δ_o) frei (Einbau des Elektrons auf niedrigerem Niveau)

Je nachdem wie groß Δ_o ist, bildet sich ein high spin oder ein low spin Komplex!

High spin: $\Delta_o < \text{Spinpaarungsenergie}$

Low spin: $\Delta_o > \text{Spinpaarungsenergie}$



Koordinationschemie

Welche der zwei Möglichkeiten (hs/l_s) tritt nun ein?

- Hängt von der Größe der Aufspaltung der d-Orbitale ab!
- Die **Größe der Aufspaltung** (und damit die Farbigkeit der Komplexe) **hängt von der Art der Liganden UND dem Zentralion ab.**
- Folgende Trends wurden bei systematisch vergleichenden Untersuchungen festgestellt: Bei gleichen Liganden steigen die Dq -Werte mit der Oxidationsstufe des Zentralions.
- Bei gleichen Liganden nehmen die Dq -Werte beim Übergang von einer Übergangsmetallreihe zur anderen um 30 bis 40% zu.

Koordinationschemie

Größe von Δ_o bestimmt, ob ein high spin oder ein low spin Komplex gebildet wird!

Δ_o hängt ab von der Art des Liganden:

In der **spektrochemischen Reihe** sind die Liganden nach ihrer Fähigkeit d-Orbitale aufzuspalten angeordnet.

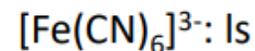
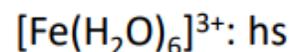
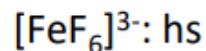
$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- < F^- < OH^- < ONO^- < ox^{2-} < H_2O < NCS^- < NC^- < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < CN^- < CO$

Δ_o klein
schwaches Feld
high spin

mittleres Feld

Δ_o groß
starkes Feld
low spin

z.B. Fe^{3+} -Komplexe



- Halogenido-Komplexe: high spin
- Aqua-Komplexe: high spin (Ausnahme: Co^{3+})
- Cyanido-Komplexe: low spin

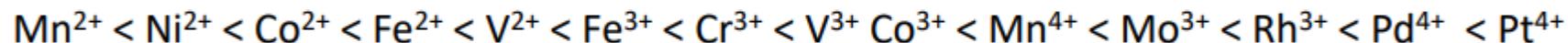
Koordinationschemie



Δ_o hängt ab von der Art des Zentralions:

- Δ_o wächst mit der Hauptquantenzahl der d-Orbitale: $5d > 4d > 3d$
- Δ_o nimmt zu mit der Ladung des Zentralions

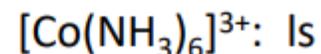
In der **spektrochemischen Reihe der Metalle** sind die Metallionen nach ihrer Fähigkeit d-Orbitale aufzuspalten angeordnet.



Δ_o klein
schwaches Feld
(niedrige Oxidationsstufen)

mittleres Feld

Δ_o groß
starkes Feld
(hohe Oxidationsstufen,
4d und 5d Metalle)



Koordinationschemie



Spektrochemische Reihe

Liganden werden nach ihrer Fähigkeit, d-Orbitale eines Metallatoms energetisch aufzuspalten, angeordnet.



schwaches Ligandenfeld

mittleres Ligandenfeld

starkes Ligandenfeld

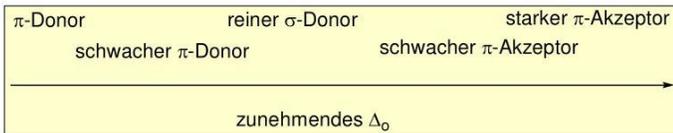
⇒ schwache Aufspaltung

⇒ mittlere Aufspaltung

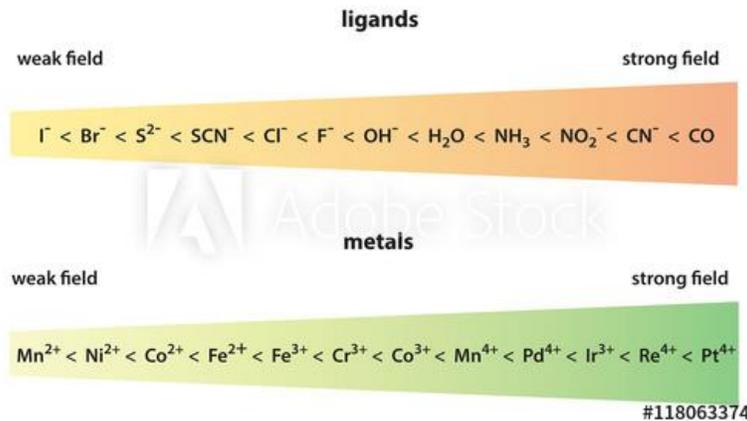
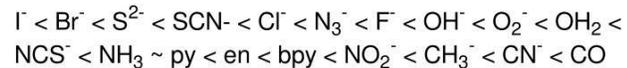
⇒ starke Aufspaltung

Ligandenanordnung in der spektrochemischen Reihe

Die Ligandenanordnung in der spektrochemischen Reihe wird im Wesentlichen durch kovalente Metall-Ligand- π -Wechselwirkungen bestimmt

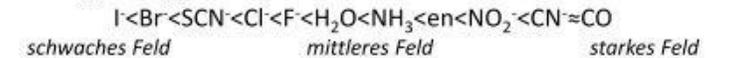


Spektrochemische Reihe:



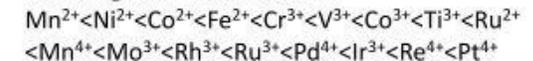
Spektrochemische Reihe

- Reihung der Liganden:



- Stärker geladene Liganden erhöhen den Energiebetrag Δ → low spin

- Reihung der Metallionen:



- Stärker geladene Zentralionen erhöhen den Energiebetrag Δ → low spin

high-spin-Zustand: das Zentralion besitzt entsprechend der Hundschen Regel die größtmögliche Zahl ungepaarter d-Elektronen.

low-spin-Zustand: das Zentralion besitzt die kleinstmögliche Zahl ungepaarter d-Elektronen.



Zusammengefasst: high-spin und low-spin

- Ein **high-spin-Komplex** wird erhalten, wenn die Aufspaltung der d-Orbitale im Ligandenfeld deutlich kleiner ist als die Spinpaarungsenergie P (die Energie, die aufgebracht werden muss, wenn sich zwei Elektronen ein Orbital teilen müssen).
- Umgekehrt wird ein **low-spin-Komplex** erhalten, wenn die Aufspaltung deutlich größer ist als P . In diesem Fall ist es energetisch günstiger, die Elektronen in den energetisch tiefer liegenden Orbitalen zu paaren.

Beispiele

- Ein Eisen(III)-Komplex mit sechs Wassermolekülen als Liganden liegt im high-spin-Zustand vor, während das gleiche Metallzentrum mit sechs Cyanid-Ionen ein low-spin-Komplex ist.
- Das Hexaaquacobalt(II)-Ion ist ein high-spin-Komplex, während das Hexaaquacobalt(III)-Ion ein low-spin-Komplex ist.

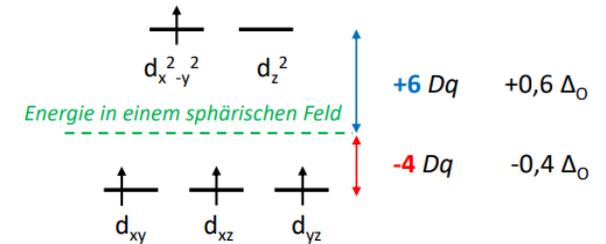
Koordinationschemie



Ligandenfeldstabilisierungsenergie, LFSE

- Ab einer Anzahl von 4d-Elektronen gibt es zwei Varianten, wie sich die Elektronen auf die d-Orbitale verteilen lassen.
- Im **high-spin**-Fall (hs) werden alle Orbitale einzeln besetzt und die LFSE entspricht $3 \times (-4) + 6 = -6 Dq$. Im **low-spin**-Fall (ls) werden alle vier Elektronen in t_{2g} -Orbitale gesetzt und die LFSE entspricht $-16 Dq$.
- Bei ls muss Spinpaarungsenergie P aufgebracht werden, die von der LFSE abgezogen wird.
- Die Spinpaarungsenergie ist die Energie, die aufgebracht werden muss, wenn ein Orbital mit einem zweiten Elektron besetzt wird. (abstoßende Wechselwirkungen zwischen den beiden Elektronen dafür verantwortlich)

Berechnen von der Kristallfeldstabilisierungsenergie KFSE (LFSE):



$$KFSE (LFSE) = - (3 \times 4 Dq) + (1 \times 6 Dq) = -6$$

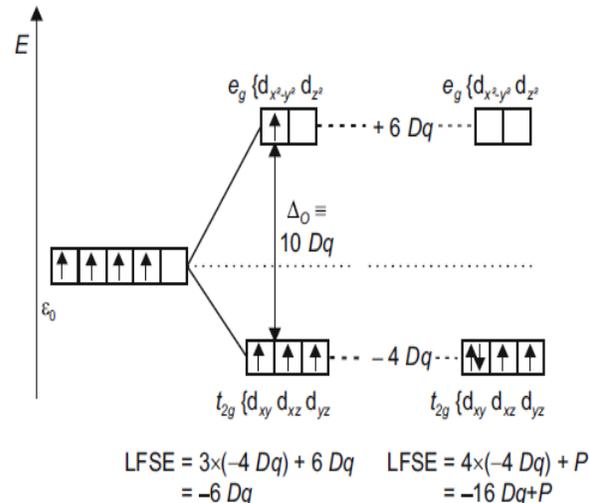


Abb. 4.8 LFSE für ein d^4 -Ion im oktaedrischen Ligandenfeld mit und ohne Spinpaarung

Stex-Aufgabenbeispiele

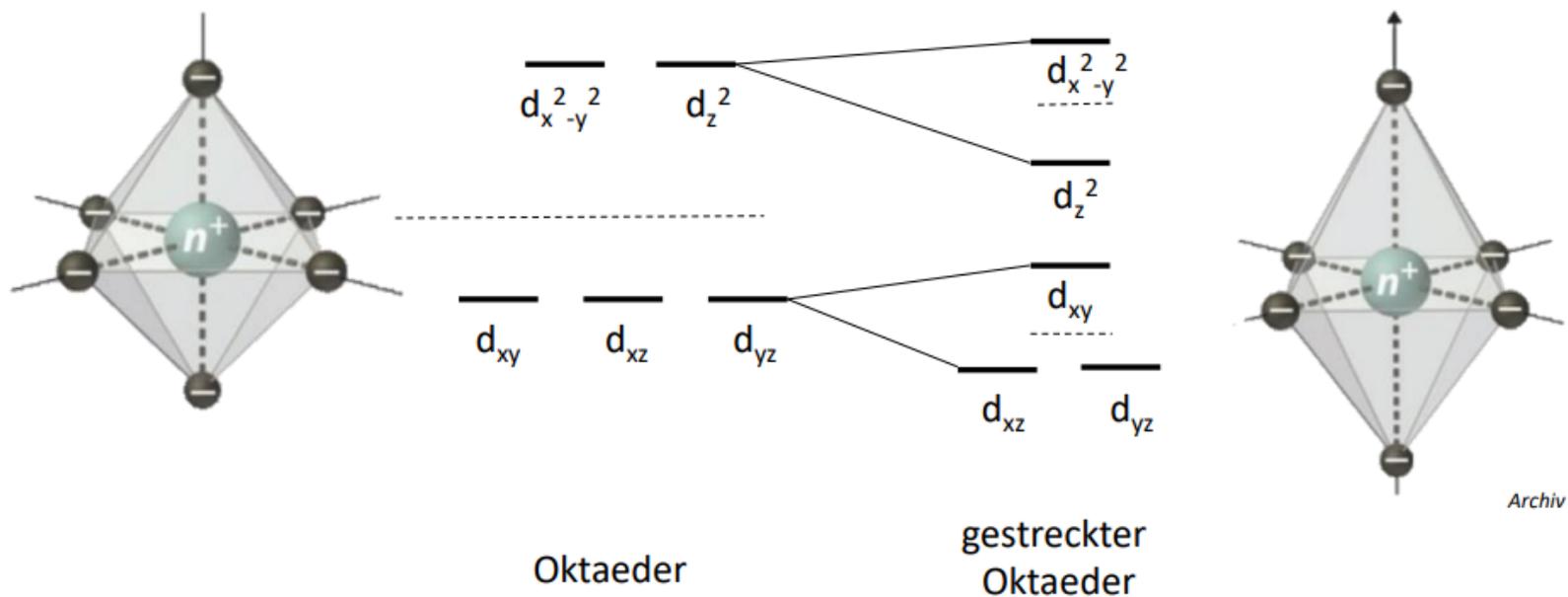
Stex-Aufgabenbeispiele:

Aufgabe 5

Für welche Elektronenkonfigurationen ist das Auftreten eines Jahn-Teller-Effektes generell zu erwarten und für welche ist er besonders stark?

Koordinationschemie

- Im regulären Oktaeder sind alle Bindungsabstände gleich lang
- In manchen Fällen ist es energetisch günstiger, wenn sich ein Oktaeder (ein wenig) deformiert
- Beobachtet wird entweder eine **Streckung** oder Stauchung entlang der z-Achse:
Jahn-Teller-Effekt (Vorhersage nicht möglich)



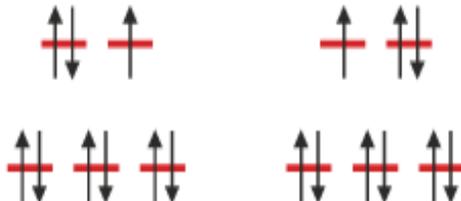
Koordinationschemie



Um eine mögliche JT-Verzerrung/Effekt vorherzusagen geht man so vor:

- 1) Zeichnen Sie im Fall eines sechsfach koordinierten Komplexes das Aufspaltungsschema
- 2) Füllen Sie nun die vorhandenen Elektronen ein. Gibt es nur eine einzige Möglichkeit, dies zu tun, ist keine Verzerrung zu erwarten.
- 3) Dies ist bei Besetzung der Orbitale nach der Hundschen Regel der Fall bei der d^3 -, d^5 - und d^8 -Konfiguration.
- 4) In den übrigen Fällen kann mehr als eine Möglichkeit für eine bestimmte Elektronenanordnung formuliert werden kann.

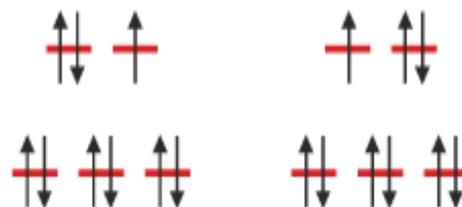
Für das d^9 -Ion Cu^{2+} zum Beispiel lassen sich zwei Möglichkeiten hinzeichnen:



Koordinationschemie



- Beide Anordnungen haben dieselbe Energie, sie sind energetisch entartet, hier: doppelt oder zweifach entartet.
- Energetisch entartete Zustände sind instabil; sie lassen sich durch eine Verzerrung der hochsymmetrischen Struktur unter Energiegewinn aufheben.
- Erfolgt im Beispiel die Verzerrung derart, dass das doppelt besetzte e_g -Orbital energetisch abgesenkt und das einfach besetzte angehoben wird, so resultiert wegen der ungleichen Besetzung ein Energiegewinn, da bei der Absenkung zwei Elektronen stabilisiert werden, die Anhebung jedoch nur ein Elektron destabilisiert.
- Die **Verzerrung entarteter Zustände unter Verlust von Symmetrie und Gewinn an Stabilität heißt Jahn-Teller-Verzerrung**. Das hier an potentiell oktaedrischen Komplexen abgeleitete Verfahren ist gilt auch für andere Koordinationsfiguren.



Koordinationschemie



Bei welchen Elektronenkonfigurationen tritt der Jahn-Teller-Effekt auf?

„Jedes nicht-lineare Molekülsystem ist in einem entarteten elektronischen Zustand instabil und spaltet den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie energetisch auf“

d.h. immer dann, wenn entartete d-Orbitale weder halb noch ganz besetzt sind

Tritt auf bei: **d^4 (hs), d^7 (ls), d^9** , d^1 , d^2 , d^4 (ls), d^5 (ls), d^6 (hs) und d^7 (hs)

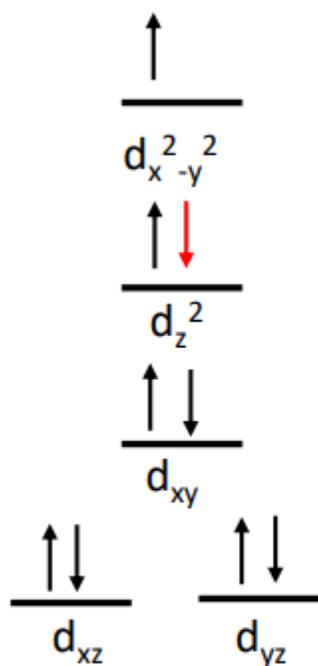


Energiegewinn: Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie

Koordinationschemie



Klassische Beispiele: **6-fach koordinierte Cu^{2+} -Komplexe d^9**

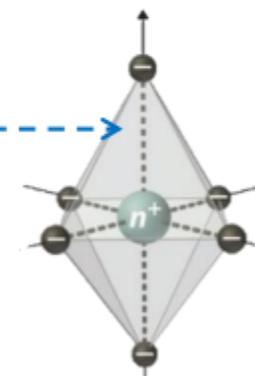


„Rotes“ Elektron bringt Energiegewinn:
Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie

Labile Bindung



Cu^{2+} - Komplexe oft 5-fach koordiniert



Archiv

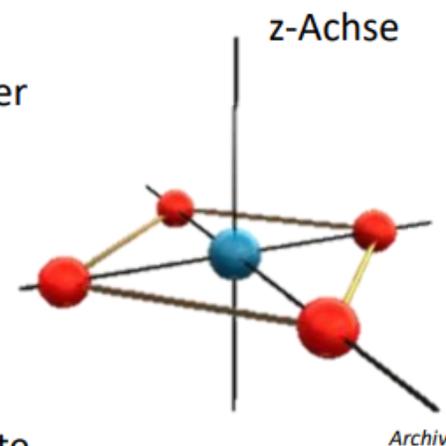
Weitere Komplexe mit J-T-Verzerrung: high spin Mn^{3+} , Cr^{2+} (d^4), low spin Co^{2+} (d^7)

Koordinationschemie

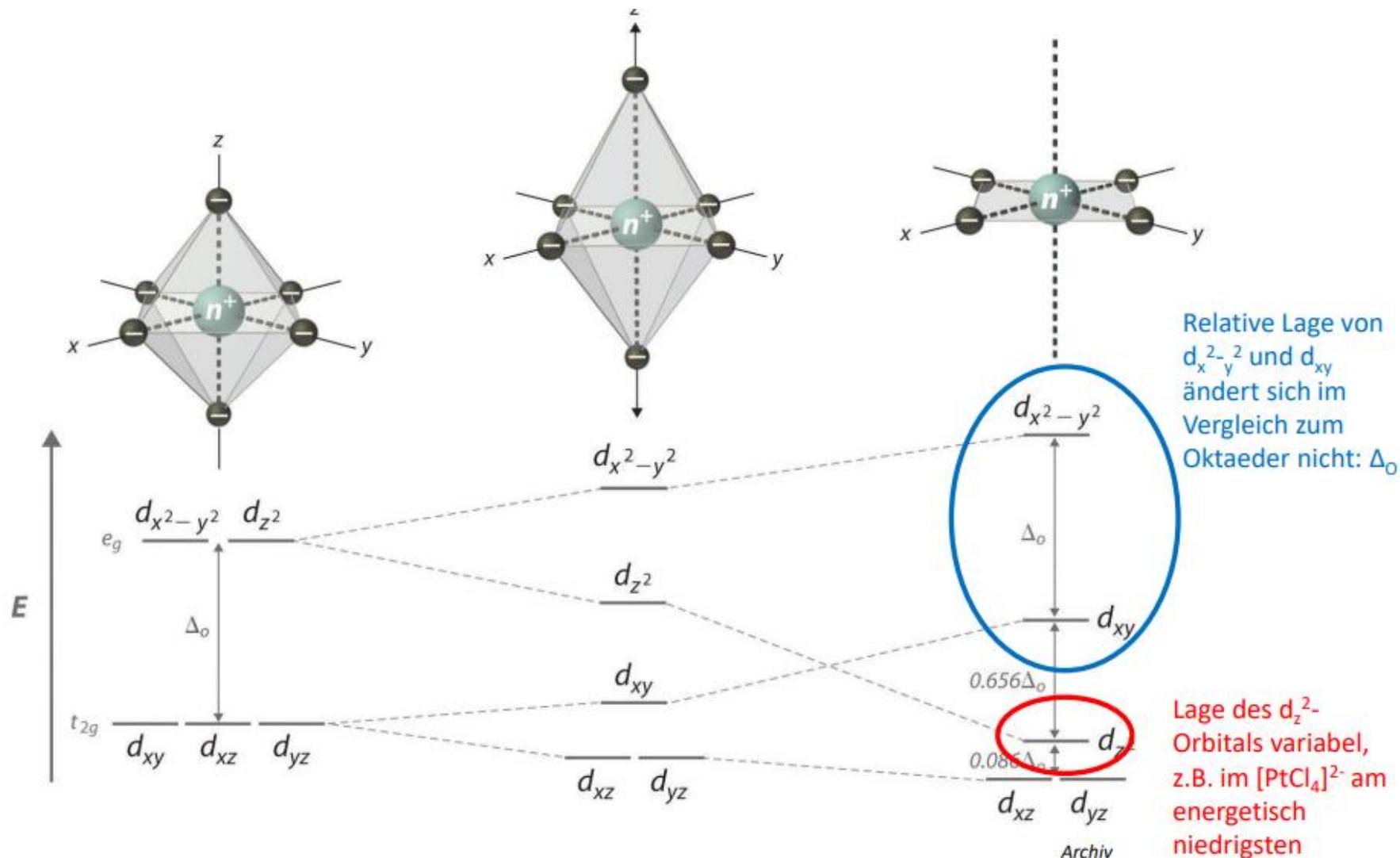


Quadratisch planare Komplexe

- Werden ausgehend vom oktaedrischen Feld die beiden Liganden auf der z-Achse entfernt, wird das d_z^2 -Orbital von diesen Liganden nicht mehr abgestossen; seine Energie nimmt deutlich ab („extremer Jahn-Teller-Effekt“)
- Auch die anderen Orbitale mit z-Komponente werden abgesenkt
- Die Liganden in der xy-Ebene werden stärker angezogen, der Bindungsabstand sinkt; das $d_{x^2-y^2}$ Orbital und d_{xy} -Orbital werden energetisch angehoben
- Komplexe sind immer low spin
- Typisch für d^8 -Elektronenkonfigurationen mit großer Kristallfeldaufspaltung, z.B. Ni^{2+} mit CN^- , vierfach koordinierte 4d und 5d Metalle wie Pd^{2+} , Pt^{2+} , Rh^+ oder Au^{3+}

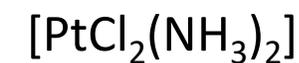


Koordinationschemie



d^8 -Komplexe sind häufig quadratisch planar und diamagnetisch.

Beispiele:



Koordinationschemie

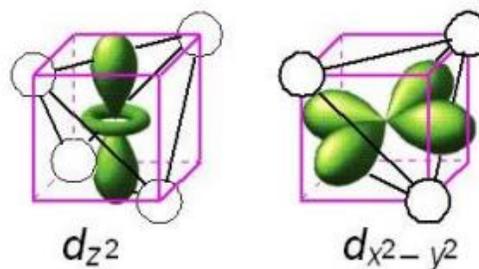
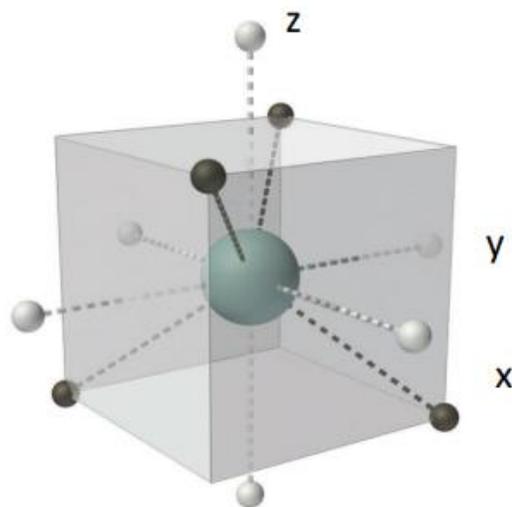
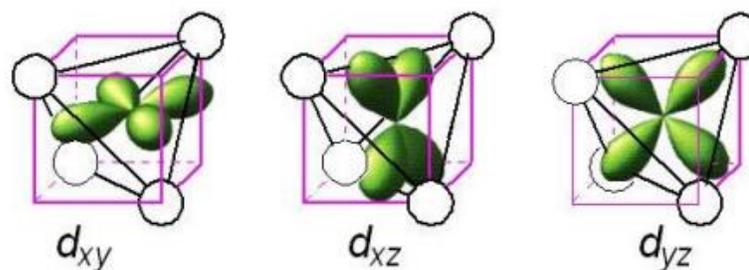
- Welche Reihenfolge die energetisch tiefer liegenden Orbitale einnehmen, hängt stark von den Liganden ab.
- Sie entscheiden darüber, ob z. B. das d_{z^2} - Orbital energetisch über oder unter dem d_{xy} -Orbital liegt.
- Für die besondere Stabilität von quadratisch planaren d^8 -Systemen ist die genaue Reihenfolge der Orbitale nicht relevant.
- Sie ist auf die ausgeprägte Destabilisierung des dx^2-y^2 -Orbitals zurückzuführen, das im low-spin-Fall nicht besetzt wird.
- Die anderen vier Orbitale sind alle voll besetzt und dies führt zu einer besonders hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie.
- **Quadratisch planare d^8 -Komplexe immer diamagnetisch!**

Koordinationschemie

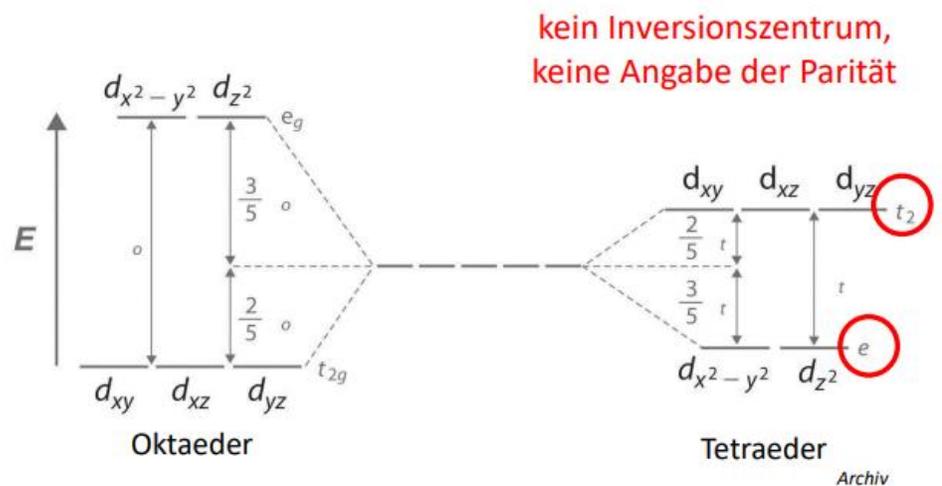
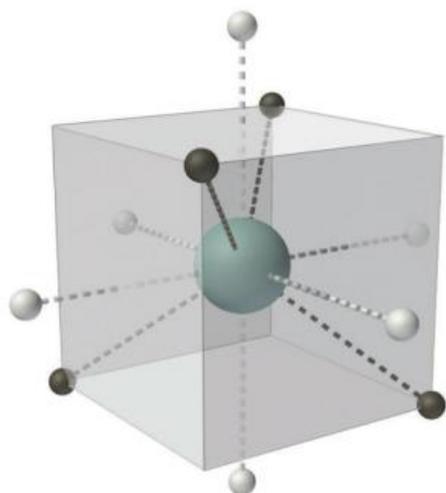


Tetraedrische Komplexe

- Liganden liegen **nicht** auf den Achsen
- Liganden besetzen vier von acht Ecken eines Würfels
- Kein Ligand zeigt direkt auf ein d-Orbital, aber Liganden nähern sich stärker den d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} -Orbitalen, als den d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen
- Aufspaltung im Vergleich zum Oktaeder kleiner, da nur vier Liganden vorhanden sind, die zudem nicht direkt auf ein d-Orbital weisen: $\Delta_T = 4/9\Delta_O$

 $d_{x^2-y^2}$  d_{xz} d_{yz}

Koordinationschemie



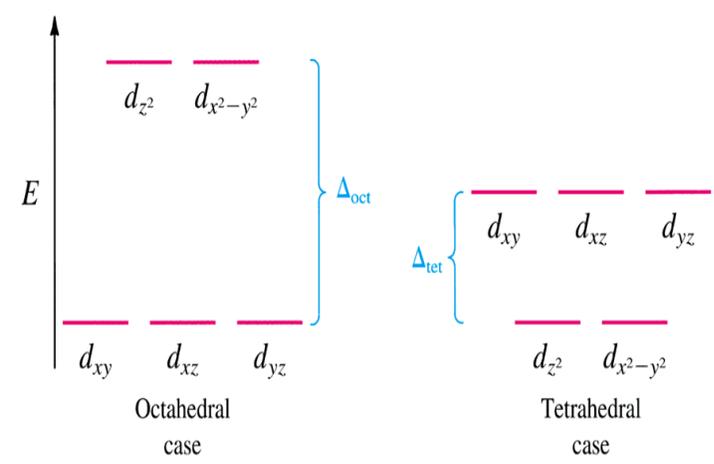
- Kristallfeldaufspaltung im Tetraeder immer klein, deshalb gibt es **nur high spin Komplexe**
- Vierfach koordinierte 3d-Metall-Komplexe mit schwachen Liganden (z.B. Halogenido) sind tetraedrisch (z.B. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$)
- Co^{2+} bildet die meisten tetraedrischen Komplexe, da für tetraedrische d^7 -Konfiguration relatives Minimum für KFSE

Anders als bei Oktaedrischen Komplexen gibt es keine tetraedrischen low spin Komplexe!

$$\Delta_t = 4/9\Delta_o \text{ (für die gleichen Liganden)}$$

Weniger Donoratome, geringere Überlappung mit d-Orbitalen

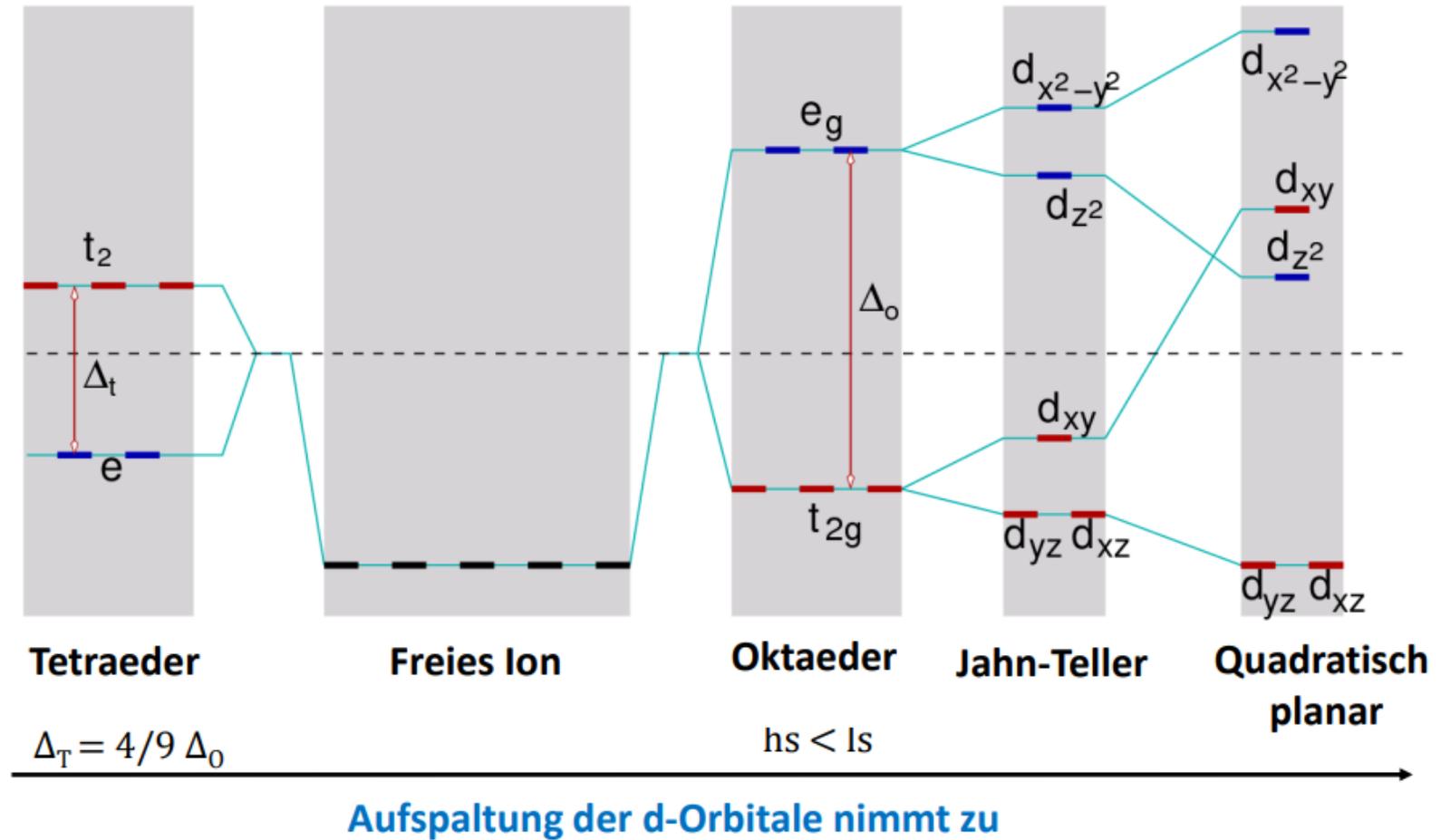
Δ_t ist nie gross genug, um Elektronenpairing hervorzurufen!





Koordinationschemie

Merke: Die drei wichtigsten Ligandenfeldaufspaltungen



Koordinationschemie



Tetraedrisch oder quadratisch planar?

Welche Faktoren beeinflussen die Struktur von **vierfach** koordinierten Komplexen?

	tetraedrisch (109°)	quadratisch planar (90°)
d ⁸	3d-Metalle mit schwachen Liganden $[\text{NiCl}_4]^{2-}$	<ul style="list-style-type: none"> 3d-Metalle mit starken Liganden 4d und 5d Metalle $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
d ⁰ , d ⁵ (hs) d ¹⁰	<ul style="list-style-type: none"> Keine KFSE Struktur mit größten Bindungswinkeln bevorzugt Ti ⁴⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Cu ⁺	
d ⁷	3d mit schwachen Liganden $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	
	Sterisch anspruchsvolle Liganden und/oder kleines Metallzentrum	Große Metallzentren, planare Liganden

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

3.b) Welche Struktur erwarten Sie für die Tetraamminkupfer(II)-Einheit in wässriger Lösung?

10.

- a) Welche Geometrie ist für einen ML_4 -Komplex mit einem Zentralatom mit einer d^8 - oder einer d^{10} -Konfiguration typisch? Begründen Sie anhand der Kristallfeldaufspaltung die Bevorzugung der jeweiligen Geometrien!
- b) Die Ionen Ni^{2+} , Pd^{2+} und Pt^{2+} weisen alle eine d^8 -Konfiguration auf. Welche(s) dieser Ionen (hält) halten sich strikt an die für d^8 -Komplexe typische Geometrie und Koordinationszahl und welche(s) nicht? Nennen Sie ggf. relevante Koordinationszahlen und Geometrien und begründen Sie Ihre Antwort mit Hilfe der Betrachtung der relativen Kristallfeldaufspaltungen!

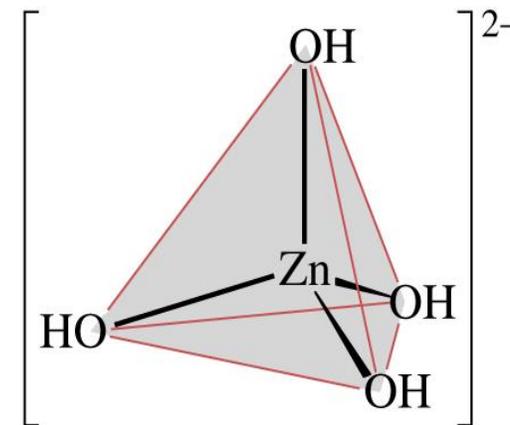
Koordinationschemie

Tetraeder oder Quadratisch Planar?

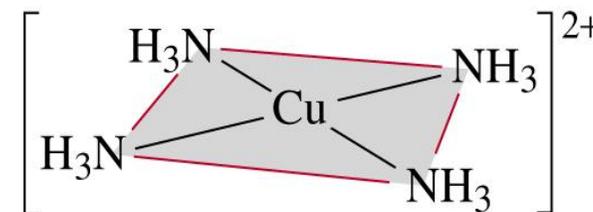
Tetraedrisch: häufig bei d^{10} Metallionen wie Zn^{2+} oder Ga^{3+}

Quadratisch planar: besonders Ni(II), Pt(II), Ir(I), Rh(I), d^8 Systeme!

Rein sterisch gesehen, gibt es beim Tetraeder mehr Platz um Liganden um Metall anzuordnen, daher ist diese Geometrie besonders von kleinen Metallionen mit sterisch anspruchsvollen Liganden bevorzugt.



tetrahedral
 $[Zn(OH)_4]^{2-}$



square planar
 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Stex-Aufgabenbeispiele

Stex-Aufgabenbeispiele:

Erklären Sie die Aufspaltung der 3d-Orbitale in einer quadratisch-planaren Koordinationsumgebung mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie. Zeichnen Sie dazu ein Energie-Niveauschema und ordnen Sie die fünf d-Orbitale zu!

Warum bevorzugen von den Gruppe 10-Metallen Platin(II) und Palladium(II) eine solche quadratisch-planare Umgebung, während Nickel(II) auch in einer tetraedrischen Ligandenumgebung vorliegen kann?

Welche Koordinationsumgebung sagen Sie für Gold in den Oxidationsstufen +I bzw. +III voraus? Begründen Sie mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie!

Quadratisch-planare Komplexe: Für die Ionen Pd^{2+} , Pt^{2+} und Au^{3+} mit d^8 -Konfigurationen ist die quadratische Koordination typisch.

Quadratische Komplexe sind daher bei d^8 -Konfigurationen mit großen Ligandenfeldaufspaltungen zu erwarten. **Bei dem 4d-Ion Pd^{2+} und den 5d-Ionen Pt^{2+} und Au^{3+} ist die Aufspaltung bei allen Liganden groß, es entstehen quadratisch-planare Komplexe.**

Stex-Aufgabenbeispiele

Quadratisch-planare Komplexe sind sterisch ungünstiger als tetraedrische. Große Liganden verhindern durch ihren Raumbedarf die Entstehung dieser Geometrie. Quadratisch-planare Komplexe werden nur von wenigen Metallionen gebildet. Die bekanntesten sind die d^8 -Ionen Ni^{2+} (nur mit Starkfeld-Liganden!), Pd^{2+} , Pt^{2+} und Au^{3+} . **Auch vom Cu^{2+} (d^9), Co^{2+} (d^7), Cr^{2+} (d^4) und selbst vom Co^{3+} (d^6) gibt es einige planar-quadratische Komplexe, aber dies sind eher Ausnahmen.**

Die Voraussetzung für die Stabilität dieser planar-quadratischen Komplexe ist das Vorhandensein starker, nicht zu sperriger Liganden, die eine ausreichend starke π -Bindung zum Metall eingehen. Ni^{2+} bildet mit Cyanidionen einen planar-quadratischen Komplex, während mit Ammoniak und Wasser oktaedrische und mit Chlorid, Bromid und Iodid tetraedrische Komplexe entstehen. Bei den großen 4d und 5d-Metallionen sind die sterischen Anordnungen nicht mehr so ausgeprägt und außerdem ist die effektive Feldstärke für alle Liganden größer. Unter diesen Bedingungen sind sogar die Anionen Tetrachloridopalladat(II), Tetrachloridoplatinat(II) und Tetrachloridoaurat(III) quadratisch planar!

Stex-Aufgabenbeispiele

Au^I: bildet Komplexe mit der KZ 2. Für die Koordinationszahl 2 erwartet man eine lineare Geometrie, einfach auf der Grundlage elektrostatischer Abstoßung der Liganden oder der Valenzelektronen (es gibt jedoch Ausnahmen). Die lineare Zweier-Koordination ist relativ selten und kommt praktisch nur bei d¹⁰-Systemen (keine LFSE!) wie z.B. in Komplexen von (Ni/Pd/Pt)⁰, (Ag/Au)^I und Hg^{II} vor. Hier wird sie häufig auch nur mit sperrigen Liganden wie z.B. PPh₃ beobachtet. Eine Ausnahme sind die Au-, Pt- und Hg-Komplexe, bei denen wegen relativistischer Effekte auch mit anderen Liganden lineare Koordination auftritt. Bekannte Beispiele sind [Au(CN)₂]⁻ oder HgCl₂. Für Au³⁺ mit d⁸-Konfigurationen ist die quadratisch-planare Koordination typisch!



Stex-Aufgabenbeispiele

Generell sind Oktaedrische Komplexe bevorzugt:

- es (energetisch) günstiger ist 6 statt 4 Bindungen auszubilden.
- die Kristallfeldstabilisierungsenergie generell größer ist für oktaedrische Komplexe.
- Kristallfeldstabilisierungsenergie favorisiert den Oktaeder in den meisten Fällen über den Tetraeder. Hängt stark von der Elektronenkonfiguration ab.
- $d^3, d^8 > d^4, d^9 > d^2, d^7 > d^1, d^6 > d^0, d^5, d^{10}$
- Nach dem Oktaeder ist das Tetraeder das zweithäufigste Koordinationspolyeder
- Man trifft die tetraedrische Geometrie häufig bei Halogenidokomplexen an. Ein Beispiel ist das Tetrachloridocobaltat(II)-Ion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
- Tetraeder auch häufig bei sterisch anspruchsvollen Liganden.

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

Aufgabe 4

Ein Nickelkomplex der Formel $[\text{Ni}(\text{L})_4]\text{X}_2$ (wobei L ein beliebiger Neutralligand und X ein monoanionisches Gegenion ist) hat einen diamagnetischen Grundzustand (keine ungepaarten Elektronen). In welcher Koordinationsumgebung befindet sich das Nickelzentrum? Begründen Sie mit Hilfe eines Orbitalschemas und geben Sie für alle d-Orbitale den Charakter an (zum Beispiel d_{z^2})!

Komplexe und Ligandenfeldtheorie

- a) Beschreiben und begründen Sie die unterschiedlichen Strukturen der Komplexe $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$!



Was ist Farbe?

→ **Emission** im Bereich des sichtbaren Lichts

Leuchtstoff, Phosphor Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Der Leuchtstoff hat die Farbe des emittierten Spektralbereichs. Beispiel: Lumineszente Lanthanide.

→ **Absorption** im Bereich des sichtbaren Lichts

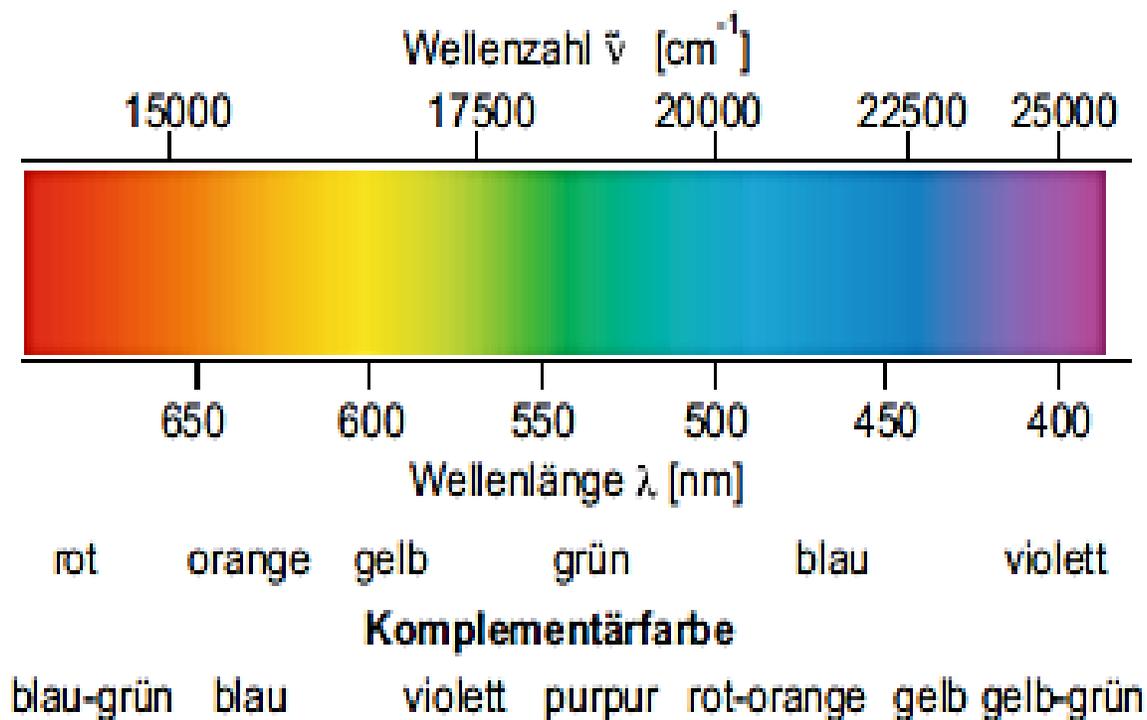
Pigment, Farbstoff. Das Pigment hat die **Komplementär-farbe** des absorbierten Spektralbereichs.

Elektronenübergänge zwischen Energieniveaus, die einer Wellenlänge von ca. 400 – 700 nm entsprechen, also im sichtbaren (Vis) Bereich liegen können wir mit dem Auge sehen.

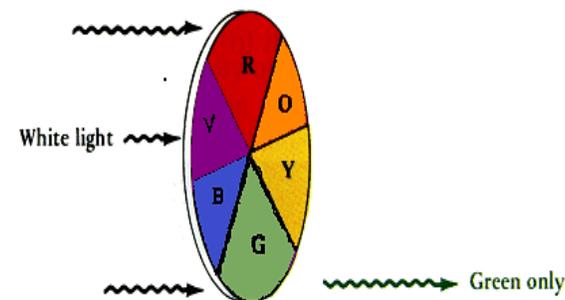
Koordinationschemie



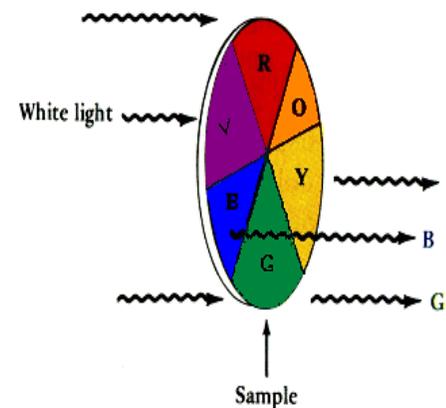
Spektrum des Lichtes



(a) Sample absorbs all but green light. Green is perceived.

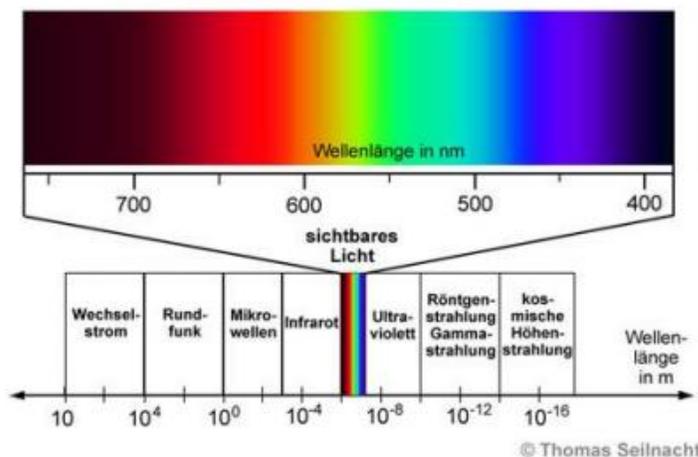


(b) Sample absorbs violet, red, and orange light. Blue, green, and yellow light are transmitted. Green light is perceived.

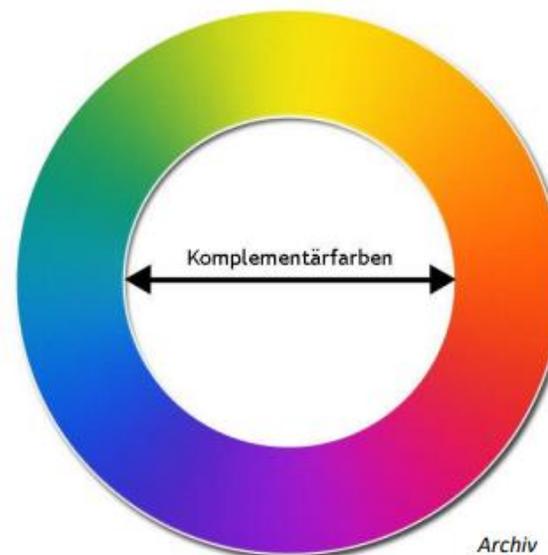


Koordinationschemie

Spektrum des Lichtes



- Wird ein Stoff mit weißem Licht bestrahlt und „verschluckt“ (absorbiert) dabei einen Teil des sichtbaren Lichts, dann erscheint er farbig
- Man sieht einen Stoff immer in der Farbe die komplementär zu der Farbe des absorbierten Lichts ist
- Stoff absorbiert gelbes Licht: Stoff erscheint blau

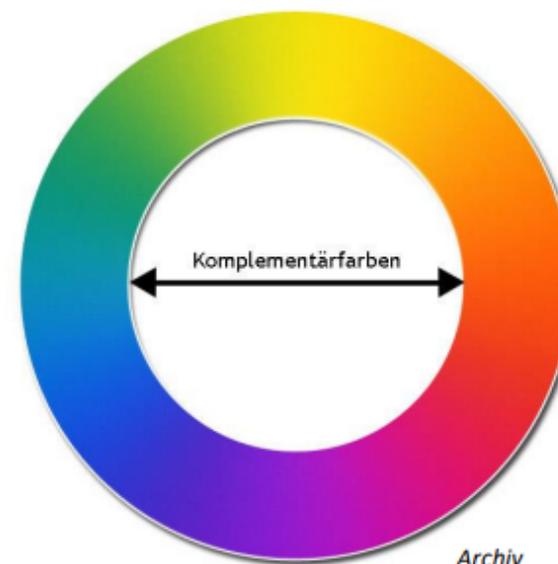


Koordinationschemie



Beziehung zwischen Wellenlänge des absorbierten Licht und beobachteter Farbe

Wellenlängenbereich (nm)	Farbe des absorbierten Lichts	Farbe des Stoffs
400-435	violett	gelb
435-480	blau	orange
480-500	blaugrün	rot
500-580	gelbgrün	purpur
580-595	gelb	violett
595-610	orange	blau
610-700	rot	blaugrün



Koordinationschemie



Die **Plancksche Beziehung** besagt:

<https://lakschool.com/de/physik/licht-farbwahrnehmung/plancksche-beziehung>

$$E = h \cdot f$$

Die Frequenz von Wellen entspricht $\frac{c}{\lambda}$

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Erklärung der Planckschen Beziehung

Für die einzelnen Werte gilt:

- E ist die Energie des Lichts
- $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ ist das **Plancksche Wirkungsquantum** (konstant)
- $c = 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ist die **Lichtgeschwindigkeit** (konstant)

Da h und c konstant sind, ist die Energie proportional zur Frequenz bzw. Wellenlänge.

Schlussfolgerung

In der Schule ist die Formel selbst meist nicht so bedeutend. Viel Wichtiger ist es zu wissen, dass aus der Planckschen Beziehung folgender **Zusammenhang zwischen Lichtenergie und Wellenlänge** hervorgeht:

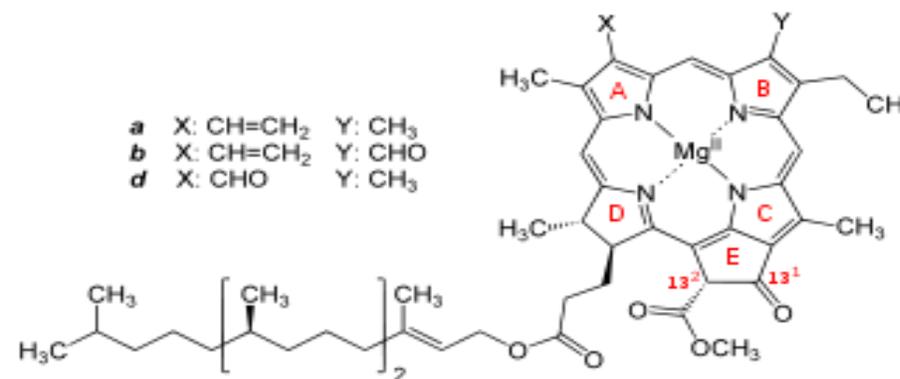
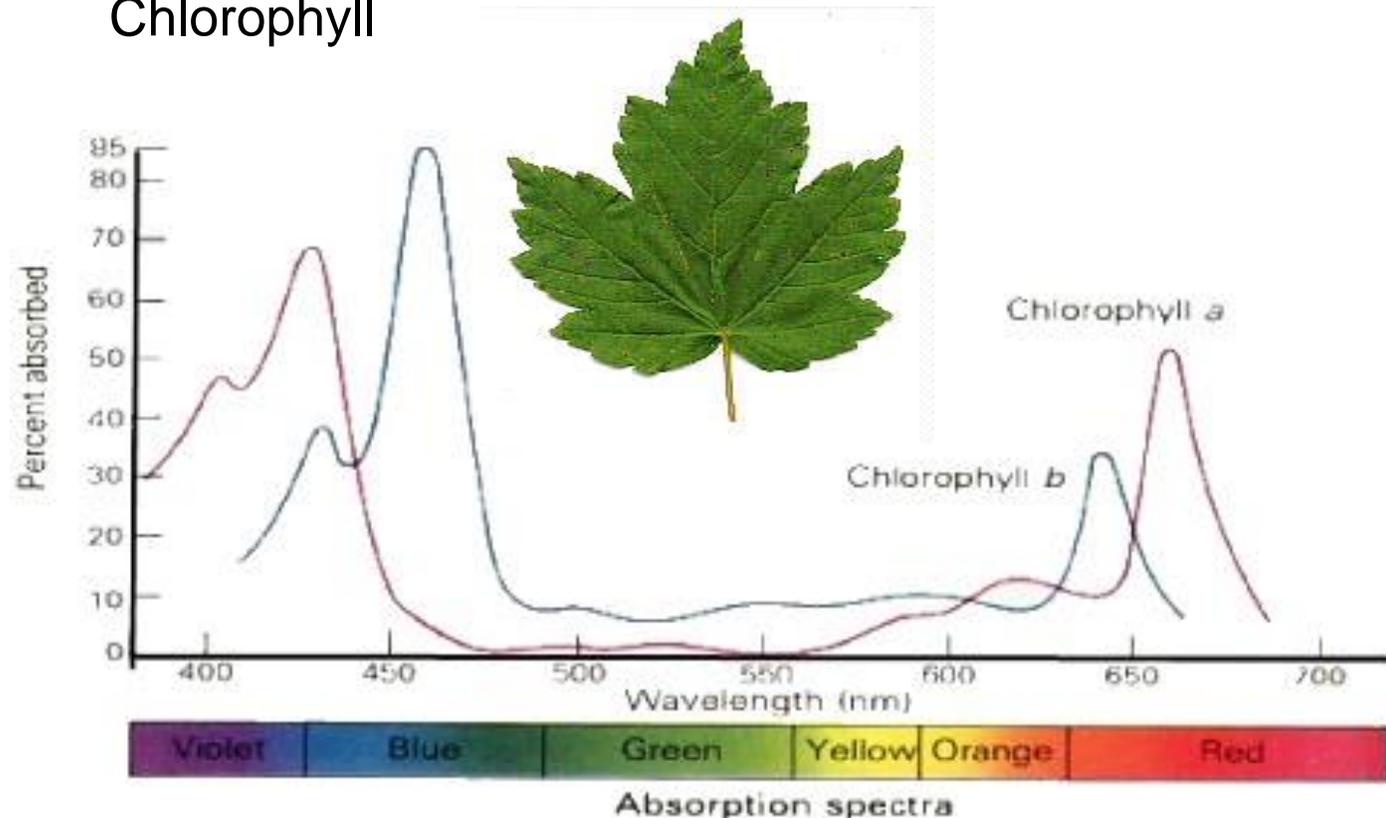
"Je kleiner die Wellenlänge, desto größer ist ihre Energie."

Koordinationschemie



Welche Mechanismen sorgen für geeignete Lichtabsorption? Hier gibt es vier Möglichkeiten:

1) Elektronenübergänge in ausgedehnten konjugierten π -Elektronensystemen Beispiel: Chlorophyll



Koordinationschemie



2) Übergänge zwischen d-Elektronenniveaus im Ligandenfeld eines Komplexes.

In einem Ligandenfeld können zwischen den Orbitalen auf verschiedenen Energieniveaus Elektronen ausgetauscht werden → farbige Komplexe, weil die Ligandenfeld-Aufspaltungsenergien im Bereich des sichtbaren Lichts liegen.

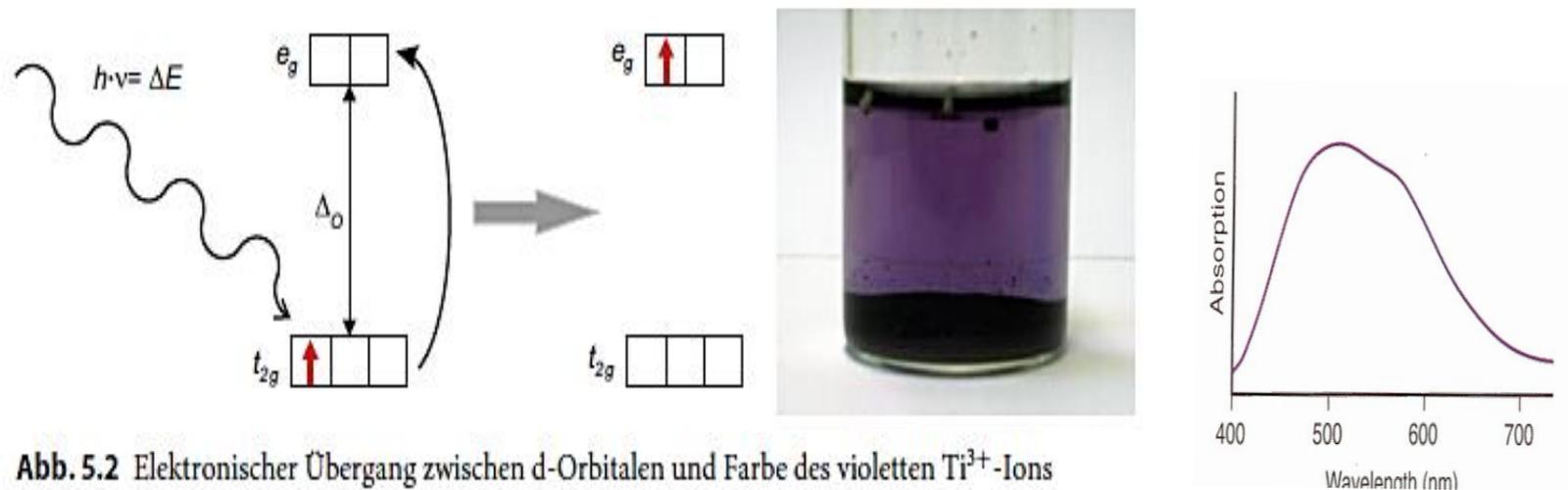


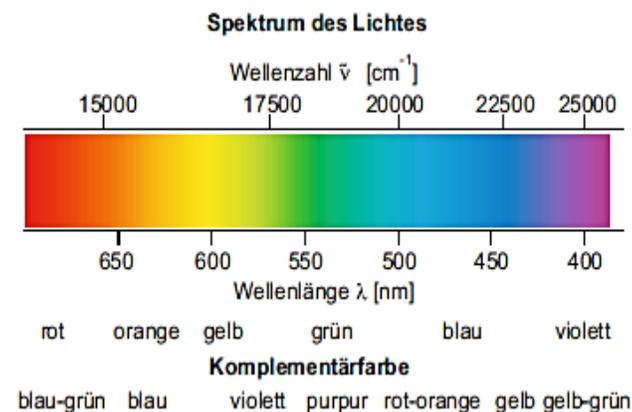
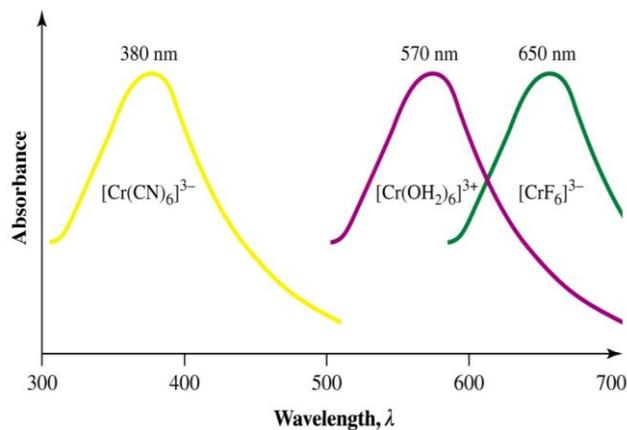
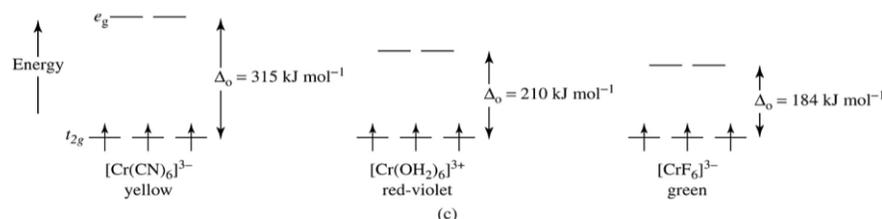
Abb. 5.2 Elektronischer Übergang zwischen d-Orbitalen und Farbe des violetten Ti^{3+} -Ions

Koordinationschemie



2) Übergänge zwischen d-Elektronenniveaus im Ligandenfeld eines Komplexes.

In einem Ligandenfeld können zwischen den Orbitalen auf verschiedenen Energieniveaus Elektronen ausgetauscht werden → farbige Komplexe, weil die Ligandenfeld-Aufspaltungsenergien im Bereich des sichtbaren Lichts liegen.

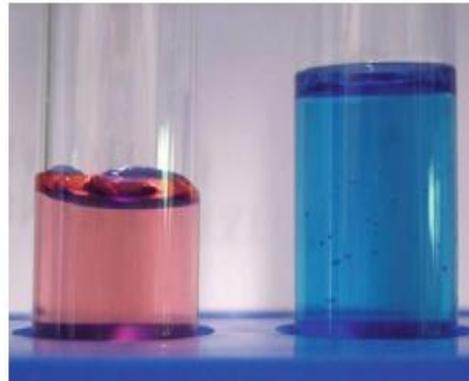


Koordinationschemie



2) Übergänge zwischen d-Elektronenniveaus im Ligandenfeld eines Komplexes.

Im Wasser entsteht der oktaedrische Komplex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, während in der konzentrierten Salzsäure das tetraedrische Anion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ entsteht. Kleinere Aufspaltung im Falle vom Tetrachloridocobalt(II) führt zur Absorption des energieärmeren orangen Lichtes und wir sehen die blaue Komplementärfarbe. Beim Hexaaquacobalt(II) wird energiereicheres grünes Licht absorbiert und wir sehen die Komplementärfarbe rot.



Links: Farbe von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser links und in konzentrierter Salzsäure rechts.



3) Charge-Transfer-Übergänge in Komplexen.

Charge-Transfer-Komplexe sind Donor-Akzeptor-Komplexe. Meist ist der Donor ein elektronenreicher Ligand und der Akzeptor ein hartes Metallzentrum. Durch Lichtabsorption kann ein Ladungsseparations-Zustand (charge transfer) erreicht werden.

Beispiel: Permanganat Ion MnO_4^-
Am Metall keine d-Elektronen (d^0)!
Keine Ligandenfeldübergänge möglich!
CT vom Sauerstoffligand zu Mangan(VII)



Koordinationschemie



Charge-Transfer-Absorption (meist sehr intensiv):
„Übertragung von Elektronenladung innerhalb eines Komplexes durch
Absorption eines Lichtquants.“

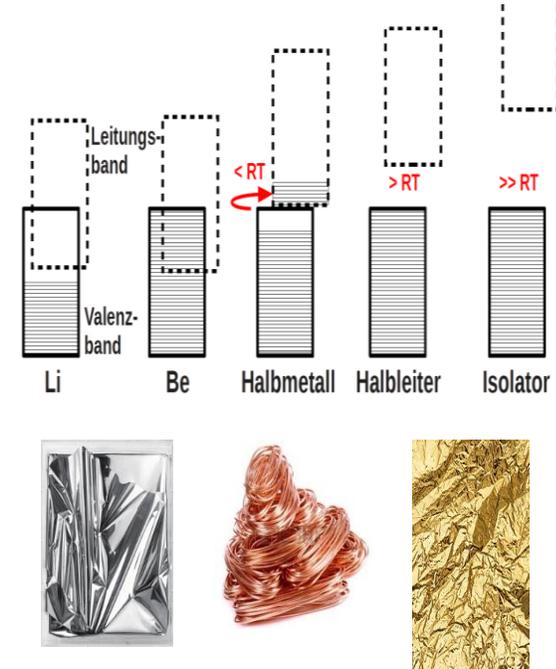
Art des CT-Übergangs	Beschreibung	Beispiele
LM-CT (Ligand zu Metall) Metallreduktionsbande	Übertragung von Elektronen aus Orbitalen des Liganden in energetisch niedrig liegende leere/teilweise besetzte Orbitale des Metalls	Fe(SCN)_3 MnO_4^- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ MnO_4^{2-}
ML-CT (Metall zu Ligand) Metalloxidationsbande	Übertragung von Elektronen aus Orbitalen des Metalls in energetisch höher liegende leere Orbitale des Liganden	Komplexe mit CO, CN ⁻ , phen, bipy $[\text{Fe(phen)}_3]^{2+}$ $[\text{Fe(phen)}_3]^{3+}$
MM-CT (Metall zu Metall)	In Verbindungen mit Metallen in unterschiedlichen Oxidationsstufen	$\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]$

Koordinationschemie



4) Bandlücken-Übergänge.

Durch die Linearkombination vieler MO's im Festkörper kommt es zu sehr vielen, infinitesimal eng benachbarten einzelnen Energie-Niveaus, den Bändern, als erlaubte Zustände der Elektronen. Metalle: keine vollen Bänder, frei bewegliche Elektronen nahe der Fermi-Energie E_F , oder Überlappung von Leitungsband und Valenzband. Halbleiter: kleine Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Isolatoren: große Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband.



Der Übergang vom Valenz- ins Leitungsband kann durch Einstrahlung von Photonen angeregt werden.

Große Bandlücke: farblos (UV wird benötigt, um die Bandlücke zu überwinden).

Mittlere Bandlücke: blaues Licht wird absorbiert → gelbe Farbe.

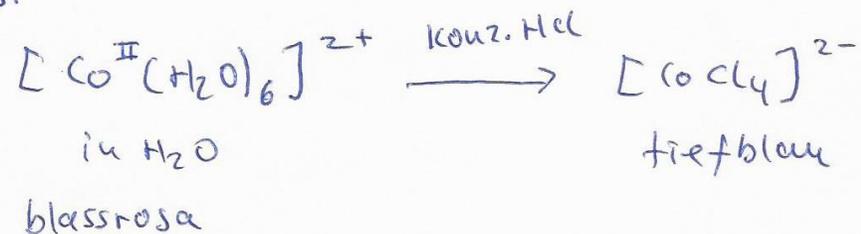
Kleinere Bandlücke: blaues und grünes Licht wird absorbiert → rote Farbe.

Noch kleinere Bandlücke: blaues, grünes und rotes Licht wird absorbiert → schwarze Farbe

Koordinationschemie

Farbe von Komplexen

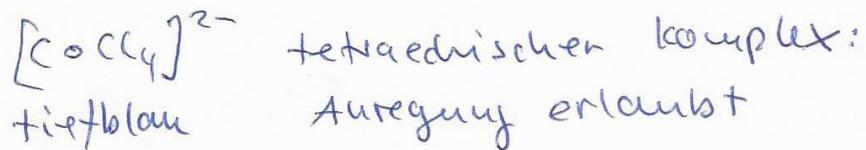
z.B.



wie kommt es zur Farbe?

→ Anregung muss möglich sein

=



→ tetraedische Aufspaltung nicht
so groß wie oktaedrische

→ für Anregung ist nicht so viel Energie
nötig

- a) Begründen Sie, warum wässrige Lösungen von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in 1,0 M HNO_3 nahezu farblos sind, während wässrige Lösungen von FeCl_3 in 1,0 M HCl kräftig gelb gefärbt sind!

Koordinationschemie



Spektroskopische Auswahlregeln:

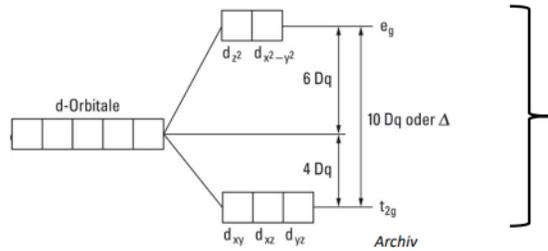
- Laporte-Verbot:**
1. Komplex zentrosymmetrisch (= kann ich eine Punktspiegelung machen)?
wenn nein (z.B. Tetraeder) → Anregung erlaubt
wenn ja (z.B. Oktaeder) → zweite Frage
 2. Ändert sich bei Anregung die Parität (= beschreibt das Verhalten des Orbitals bei der Punktspiegelung)?
→ bleibt es unverändert: gerade (s- und d-Orbitale) oder ungerade (p- und f-Orbitale)
→ Anregung nur erlaubt, wenn sich Parität ändert (d-d-Übergänge verboten)
- Spin-Verbot:** Anregung erlaubt, wenn Gesamtspin sich nicht ändert, d.h. wenn vor und nach der Anregung dieselbe Zahl ungepaarter Spins vorliegt

Koordinationschemie



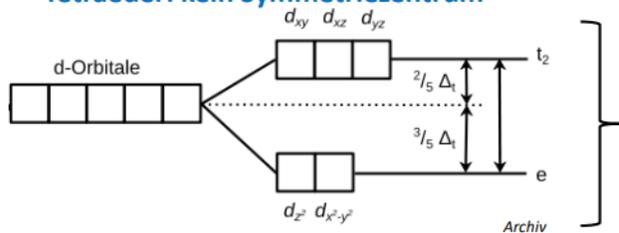
1. Laporte-Verbot (Regel von Laporte, Paritätsverbot): „In Komplexen mit Symmetriezentrum sind Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität verboten, z.B. t_{2g} nach e_g .“

Oktaeder: Symmetriezentrum



- Alle d-d-Übergänge sind verboten
- Aufweichung durch Komplexschwingungen möglich
- Intensität immer gering

Tetraeder: kein Symmetriezentrum

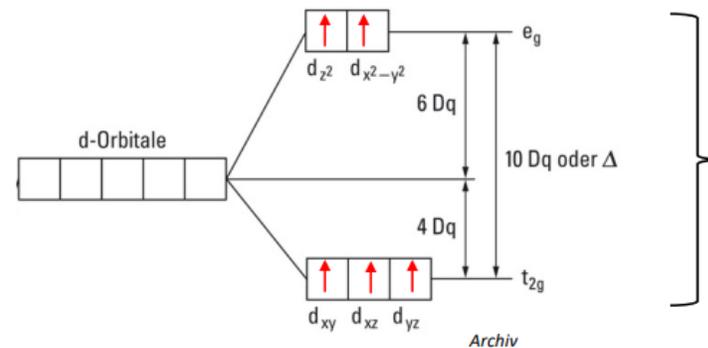


- d-d-Übergänge sind erlaubt
- Intensität mittel

2. Spinverbot (Interkombinationsverbot)

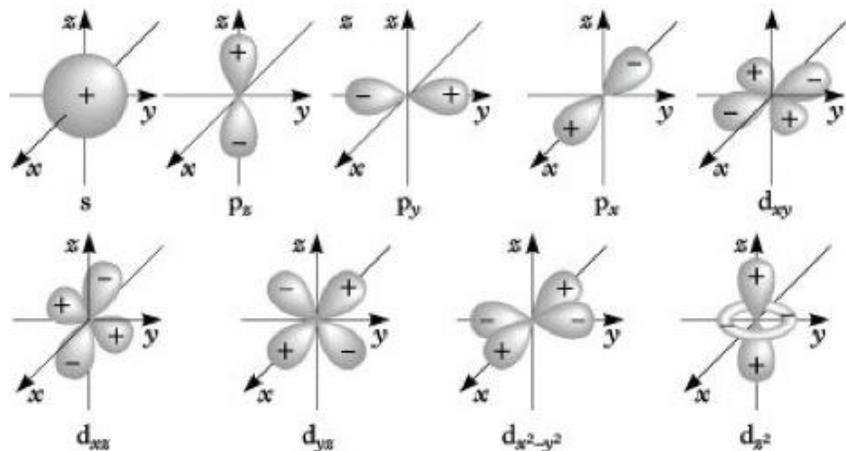
„Jeder Übergang bei dem sich der Gesamtspin ändert ist verboten“
(gilt strenger als Laporte-Verbot)

z.B.: oktaedrische d^5 high spin Komplexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$



- dd-Übergang spin- und Laporte-verbotten
- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ **blasse rosa**
- Intensität sehr gering

Koordinationschemie

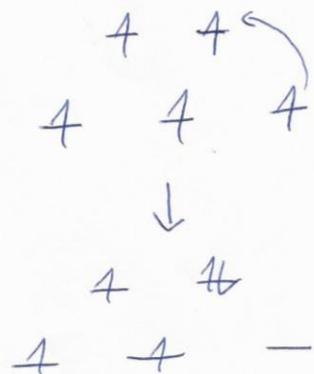


Im oktaedrischen Ligandenfeld sind d-d-Übergänge Laporte-verboden

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ trotzdem bisschen farbig, da die Liganden schwingen \rightarrow dadurch wird kurzzeitig die Zentrosymmetrie aufgehoben

d^5 -Ionen: farblos \rightarrow Übergänge Laporte- und spinverboden

high-spin



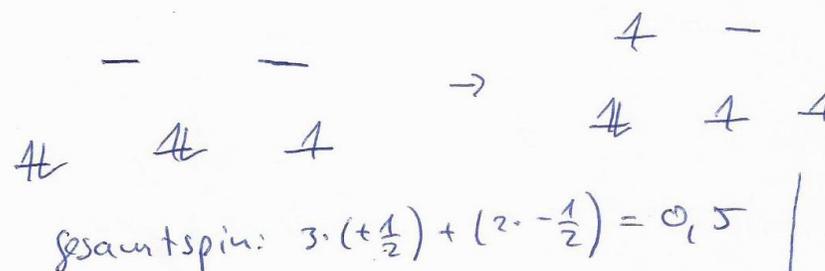
d-d-Übergang \rightarrow Laporte-verboden

\rightarrow spin ändert sich:

zuvor: $5 \cdot \frac{1}{2} = 2,5$

nach Übergang: $4 \cdot (+\frac{1}{2}) + 1 \cdot (-\frac{1}{2}) = 1,5$

d^5 -Ionen:
low-spin



$4 \cdot (+\frac{1}{2}) + (1 \cdot -\frac{1}{2}) = 2 - 0,5 = 1,5$

\Rightarrow spinänderung \rightarrow spinverboden \rightarrow farblos

Stex-Aufgabenbeispiele

Stex-Aufgabenbeispiele:

- b) Was versteht man unter dem Chelateffekt? Was ist seine Ursache? Wo findet der Chelateffekt Anwendung?
- c) In Anwesenheit von Komplexbildnern werden Cobalt(II)-Ionen spontan zu Cobalt(III) oxidiert. Erläutern Sie diese Tatsache!

Koordinationschemie



Häufig verwendete Liganden

<i>Formel</i>	<i>Ligandname</i>	<i>Formel</i>	<i>Ligandname</i>
F ⁻	Fluoro	H ₂	Diwasserstoff
Cl ⁻	Chloro	O ₂	Disauerstoff
O ²⁻	Oxo, Oxido	H ₂ O	Aqua
S ²⁻	Sulfido, Thio	H ₂ S	Sulfan, Hydrogensulfid
(SH) ⁻	Hydrogensulfido	H ₂ S ₂	Disulfan, Hydrogendisulfid
(SO ₄) ²⁻	Sulfato	CO	Carbonyl
(C ₂ O ₄) ²⁻	Oxalato, Ethandionato	CS	Thiocarbonyl
N ³⁻	Nitrido	N ₂	Distickstoff
P ³⁻	Phosphido	NH ₃	Ammin
(CN) ⁻	Cyano	PH ₃	Phosphan
(NCO) ⁻	Cyanato	P ₄	Tetraphosphor
(NCS) ⁻	Thiocyanato	(CH ₃) ₃ N	Trimethylamin
(NH ₂) ⁻	Amido, Azanido	(CH ₃) ₃ P	Trimethylphosphan
(NH) ²⁻	Imido, Azandiido	HN=NH	Diazen
(PH ₂) ⁻	Phosphanido	HP=PH	Diphosphen
N ₃ ⁻	Azido	NO	Nitrosyl
(NO ₃) ⁻	Nitrato	NS	Thionitrosyl
(NO ₂) ⁻	Nitrito	N ₂ O	Distickstoffoxid

Zentralatom	Lateinischer Name	Name im anionischen Komplex: -at
Ag (Silber)	Argentum	Argentat
Cu (Kupfer)	Cuprum	Cuprat
Fe (Eisen)	Ferrum	Ferrat
Hg (Quecksilber)	Mercurium	Mercurat
Ni (Nickel)	Niccolum	Niccolat
Pb (Blei)	Plumbum	Plumbat
Sn (Zinn)	Stannum	Stannat
Zn (Zink)	Zincum	Zincat

Koordinationschemie

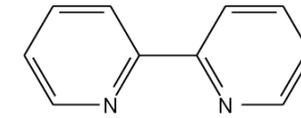
Chelatliganden

Chelateffekt: Ein Chelat hat 2 oder mehr Donoratome, die über eine kurze Atomkette (3 oder weniger Atome) miteinander verbunden sind. Im Chelatkomplex besetzen diese Donoratome einander benachbarte Koordinationsstellen am Metall.

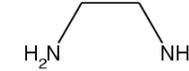
- Chelatkomplexe sind stabiler als analoge Komplexe mit einzähnigen Liganden
- Die Stabilität steigt mit zunehmender Zähigkeit und Anzahl der Chelatringer
- Die stabilsten Chelatkomplexe enthalten 5- oder 6-gliedrige Ringe

→ Die hohe Stabilität von Chelat-Komplexen lässt sich zur quantitativen Bestimmung von Metallen verwenden: **Komplexometrie**

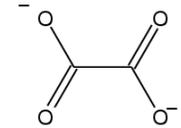
z.B. EDTA in der quantitativen Analyse



bipy (Bipyridin)

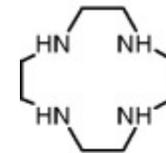


en (Ethylenediamin)

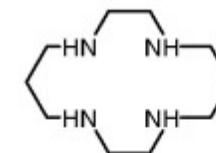


ox (Oxalat)

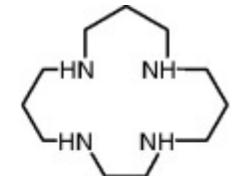
Macrocyclischer Effekt



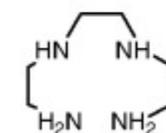
[12]aneN₄



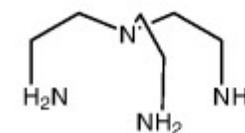
[14]aneN₄ (cyclam)



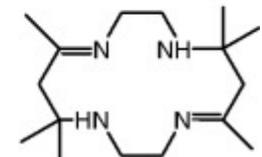
[15]aneN₄



trien



tren



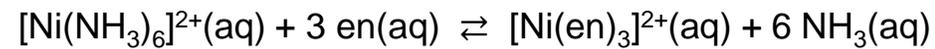
trans-dieneN₄

Koordinationschemie



Der *Chelat*-Effekt

thermodynamische Erklärung: ENTROPIE!



4 Teilchen

7 Teilchen

kinetische Erklärung:

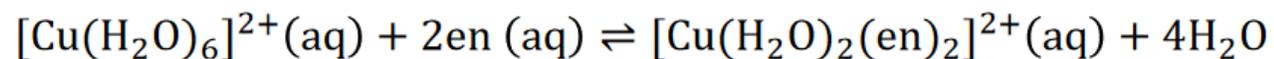
Bei gleicher Konzentration eines einzähnigen Liganden L bzw. eines zweizähnigen Liganden $\text{L} \cap \text{L}$ ist die Wahrscheinlichkeit (Geschwindigkeit) für die erste Koordination gleich





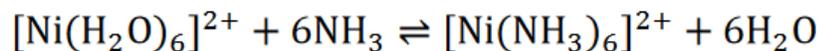
Chelateffekt

- Griech. *Chelé* (Krebsschere)
- Thermodynamischer Effekt: Entropiegewinn

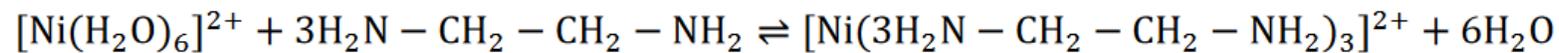


$$\Delta G_B = \Delta H_B - T\Delta S_B$$

$$K_B = e^{\frac{-\Delta G_B}{RT}}$$



$$7 \text{ Teilchen} \quad \Delta S \approx 0 \quad 7 \text{ Teilchen} \quad K_k = 2,0 \times 10^9$$

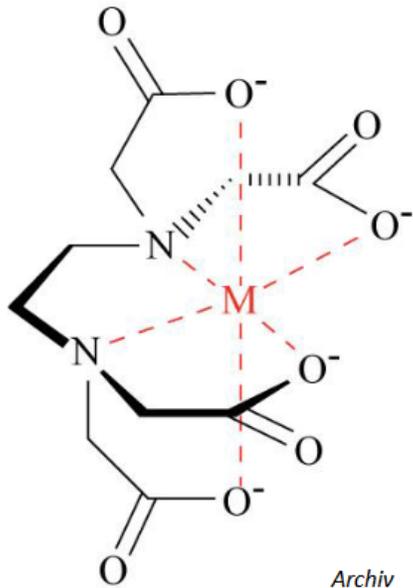


$$4 \text{ Teilchen} \quad \Delta S > 0 \quad 7 \text{ Teilchen} \quad K_k = 3,8 \times 10^{17}$$

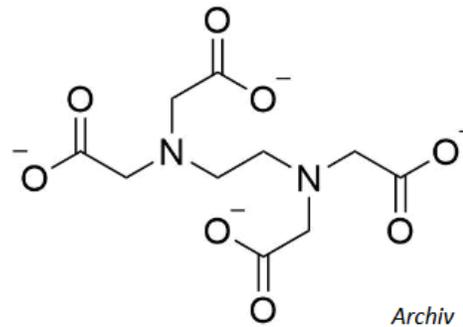


Chelateffekt

- Kinetischer Effekt: Besetzung der zweiten Koordinationsstelle wahrscheinlicher als bei einzähnigen Liganden



Archiv



Archiv

Ethyldiamintetraacetat (EDTA⁴⁻)

sechszähniger Ligand



Anwendungen von *Chelat*-Liganden

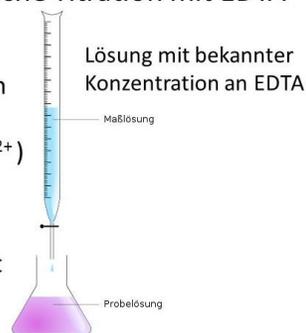
Komplexometrie (Chelatometrie)

Ethylendiamintetraessigsäure EDTA (Titriplex II, Titriplex III → Na-Salz) wird zum Beispiel bei der Bestimmung der Wasserhärte eingesetzt.

- Komplexometrische Titration mit EDTA

Masslösung zu tropfen
bis Farbe umschlägt:
 $n(\text{EDTA}) = n(\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+})$

Wasserprobe versetzt
mit Indikator,
bekanntes Volumen



Wasserenthärtung

Sogenannte „Builder“ (funktionelle Inhaltsstoffe) komplexieren Mg^{2+} , Ca^{2+} und binden auch Schwermetalle, die sonst den Abbau von in Waschmitteln enthaltenen Peroxiden (Bleichmittel) katalysieren würden.

Koordinationschemie



Gegen Schwermetallvergiftungen (Antidota) und Metallspeicherkrankheiten (z.B. Hämochromatose)

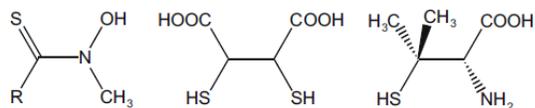
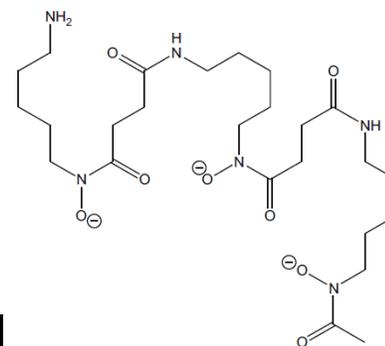


Abb. 6.7 Liganden für die Chelat-Therapie bei Schwermetallvergiftungen. Links: Thiohydroxamat-haltiger S,O-Ligand bei Bleivergiftungen, Mitte: S,S-Ligand Dimercaptobornsteinsäure, Rechts: N,S-Ligand D-Penicillamin zur Therapie der Wilsonschen Krankheit

Abb. 6.8 Struktur von Desferrioxamin B



Radiopharmaka und Kontrastmittel

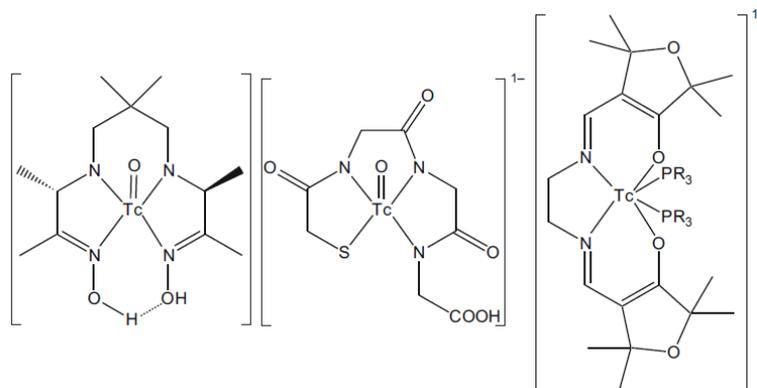


Abb. 6.9 Beispiele für aktuell zugelassene Radiotherapeutika auf der Basis von Technetium

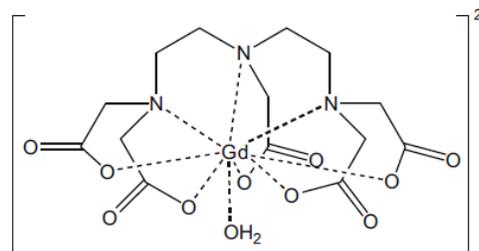
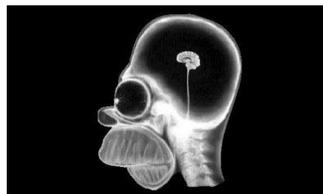


Abb. 6.10 Struktur des ersten als Kontrastmittel für die MRT zugelassenen Gadolinium(III)-Komplexes [Gd(DTPA)(H₂O)]²⁻ (Magnevist, 1988)

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

- b) Calciumcarbonat begegnet Ihnen häufig im Alltag unter dem Namen Kesselstein oder Kalk. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Entstehung von Kalk, die beim Erhitzen von kalkhaltigem Wasser auftritt!
 - c) Die Wasserhärte wird unter anderem durch komplexometrische Titration mit EDTA bestimmt. Die Konzentrationen welcher Ionen werden bei der komplexometrischen Bestimmung der Wasserhärte bestimmt? Zeichnen Sie die Strukturformel von EDTA! Wie nennt man diese Art von Liganden in der Koordinationschemie?
-
5. Was ist unter permanenter und temporärer Härte des Brauchwassers zu verstehen? Wie kann man die temporäre Härte beseitigen (Reaktionsgleichung)? Formulieren Sie weiterhin eine Reaktionsgleichung zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und skizzieren Sie den dabei gebildeten Komplex mit einer Strukturformel!

Koordinationschemie

Wasserhärte

- Die Wasserhärte wird hauptsächlich durch den Gehalt an Ca- und Mg- Ionen (in gelöster Form) verursacht, da aus Gesteins-Materialien der Gebirge (z.B. $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, „Dolomit“) durch Regenwasser diese Ionen herausgelöst werden.
- Steigerungseffekt: „Saurer Regen“ (CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_x)
- Diese Salze gelangen ins Grundwasser und werden mit den Flüssen bis ins Meer transportiert.
- Was ist eine geeignete Methode, um Ionen in Wässern zu bestimmen? \Rightarrow **KOMPLEXOMETRIE** (s.u.)

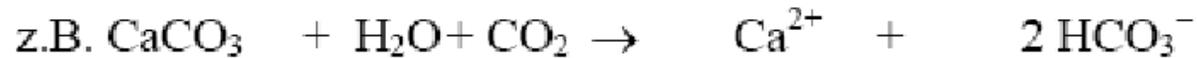
Koordinationschemie



Praktische Bedeutung der Ca/Mg-Bestimmung: Wasserhärte

- wird erzeugt durch den Gehalt an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen im Grundwasser, sog. Härtebildner

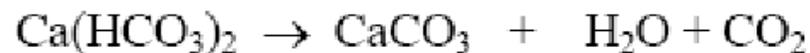
- Auflösen von Gesteinen (Carbonate, Oxide, Silicate):



Kalkstein („Kohlensäure“, oder auch Schweflige Säure: „saurer Regen“)

- Carbonathärte (CH, temporäre Härte)

wird beim Erhitzen stark reduziert (Kesselsteinbildung):



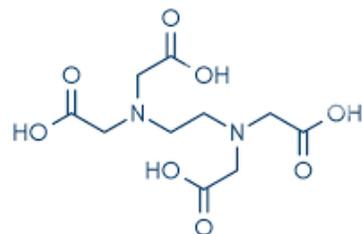
- Nichtcarbonathärte (NCH, permanente Härte)

verschwindet *nicht* beim Erhitzen, d.h., Salze in Form von Sulfaten, Chloriden usw.

fallen beim Erhitzen nicht aus: „Sulfathärte“

Koordinationschemie

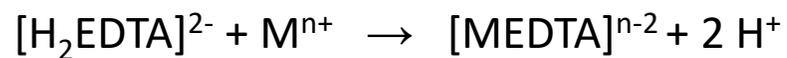
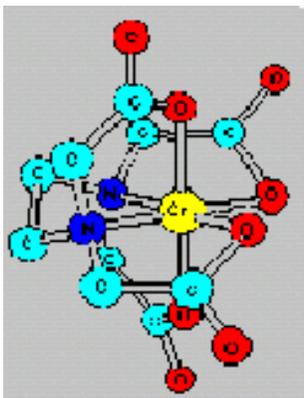
Ethylenediaminetetraacetic acid: EDTA



EDTA

alamy

Hier wird meist nicht EDTA selbst, sondern das Natriumsalz des Dianions $(EDTA)^{2-}$ verwendet („Titriplex III“), das v.a. wegen seiner besseren Wasserlöslichkeit zum Einsatz kommt.



Koordinationschemie

- Wie man der Reaktionsgleichung entnimmt, werden bei der Komplexbildung „Protonen“ frei, die abgefangen werden müssen
- Bei hydrolysestabilen Metallionen kann die Titration bei hohem pH durchgeführt werden
- Hydrolyseempfindliche Metallionen erfordern dagegen die Verwendung eines Puffers

Indikatoren:

- Komplexbildner der ein besserer Ligand als Wasser, aber ein schlechterer Ligand als EDTA sein muss
- andere Farbe im freien Zustand als im komplexierten Zustand

Substitutionstitration

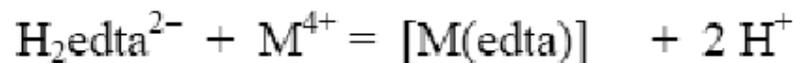
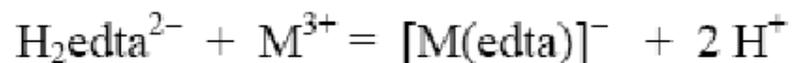
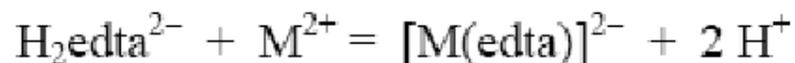
- Nutzt die unterschiedliche Bindungsstärke der Metallchelate aus: die meisten Metalle binden fester als Mg oder Zn
- Man setzt MgEDTA oder ZnEDTA zur Probelösung zu und titriert das freigesetzte Mg bzw. Zn
- Wird verwendet wenn für das zu bestimmende Metall kein geeigneter Indikator vorhanden ist oder zu schwerlösliche Hydroxide bildet

Koordinationschemie

(vgl. auch Jander-Blasius S. 427-437, Ausgabe 2005)

Zahlreiche Metallionen lassen sich quantitativ mittels komplexometrischer Titrations bestimmen. Wir verwenden dazu als Maßlösung das Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure ($H_4\text{edta}$): $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$; Titriplex III, Komplexon III. Die Verbindung kann als sechszähliger Chelatligand fungieren und hat den Vorteil, dass mit den zu bestimmenden Metallkationen stets nur 1:1-Komplexe gebildet werden. D.h., das molare Reaktionsverhältnis der Komplexbildung ist stets 1:1 unabhängig von der Kationenladung.

Reaktionsprinzipen: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} = 2 \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{edta}^{2-}$



Stex-Aufgabenbeispiele

Stex-Aufgabenbeispiele:

- b) Warum enthalten die von Werner untersuchten Komplexe immer Cobalt(III), aber nie Cobalt(II)?

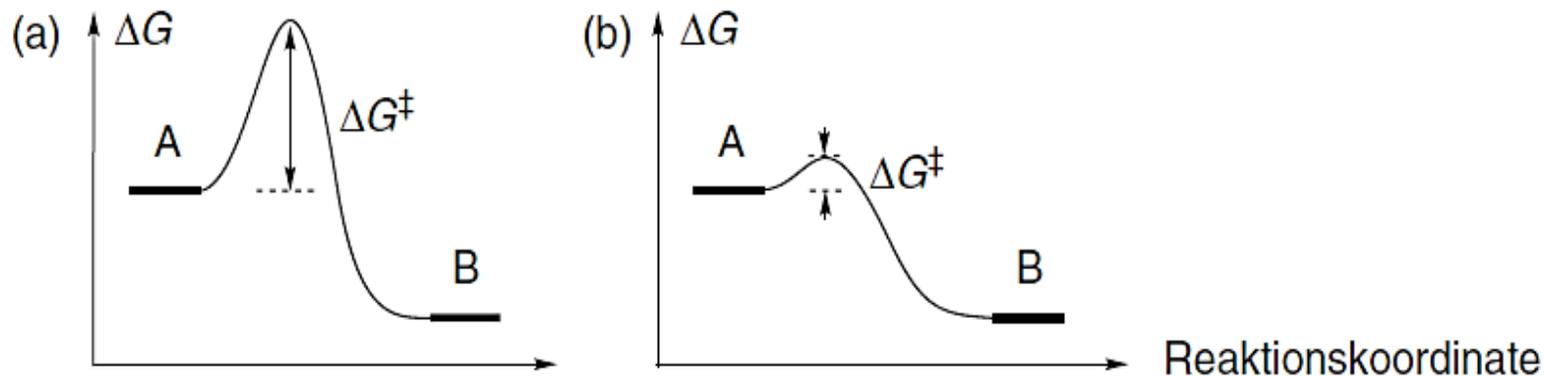
Diskutieren Sie die Frage unter Verwendung der Begriffe

"Ligandenfeldstabilisierungsenergie", "labil/inert", "stabil", "Jahn-Teller-Effekt"!



Thermodynamische und kinetische Stabilität

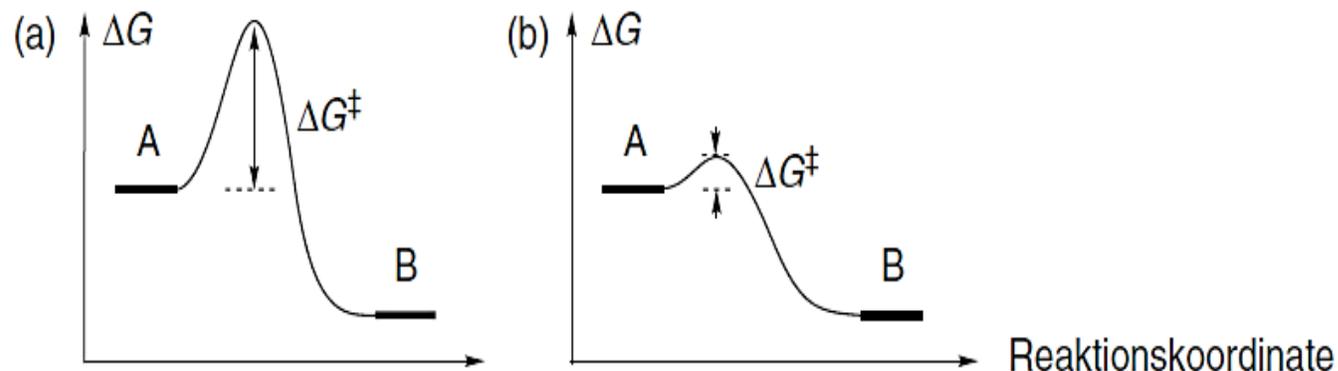
- Beim Begriff Stabilität wird zwischen thermodynamischer und kinetischer Stabilität/Instabilität unterschieden.
- stabil/instabil = thermodynamische Begriffe
- kinetisch stabile/instabile Komplexe = (besser) inert/labil.
- **Energie-Reaktionsdiagramme zur Illustration des Unterschiedes von thermodynamischer und kinetischer Stabilität/Instabilität.**



Koordinationschemie



- **A ist thermodynamisch instabil** gegenüber B, d. h. B ist unter den gegebenen Bedingungen das stabile System mit einer stark negativen freien Enthalpie ΔG .
- In (a) ist **A inert** in Bezug auf die Reaktion zum stabileren Produkt B, da die Reaktionsbarriere/Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger hoch und daher die Geschwindigkeit für den Übergang in den thermodynamisch stabileren, energieärmeren Zustand zu gering ist. A wird dann auch als metastabil bezeichnet.
- In (b) ist **A labil** bezüglich der Reaktion zu B, da die Aktivierungsenergie nur klein ist.



Koordinationschemie

Also:

- Thermodynamische Stabilität

→ Frage stabil oder instabil?

Bildungsenthalpien (ΔG°_f bzw. ΔH°_f)

- Kinetische Labilität

→ Frage inert oder labil

Aktivierungsenergien der Reaktionen (E_a)

Koordinationschemie

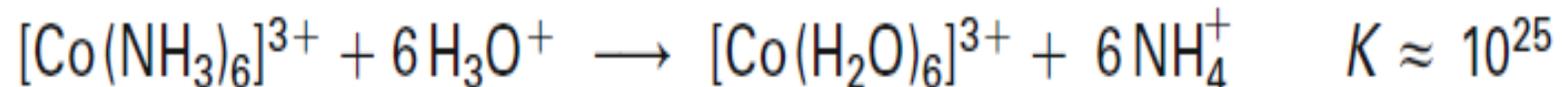
Kinetisch inerte + thermodynamisch instabiler Komplex: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Dieser sollte in saurer Lösung zersetzt werden, da die thermodynamische Triebkraft der Säure-Base-Reaktion von sechs Ammoniakmolekülen mit den Hydroniumionen sehr hoch ist und der Reaktion eine Gleichgewichtskonstante von ca. 10^{25} verleiht.

Aber beim Ansäuern einer Hexaammincobaltlösung ist keine merkliche Änderung zu beobachten. Für den Abbau des Amminkomplexes werden bei Raumtemperatur mehrere Tage benötigt.

Der inerte Charakter der Verbindung erklärt sich aus dem Fehlen eines energetisch günstigen Reaktionsweges für die Acidolyse.

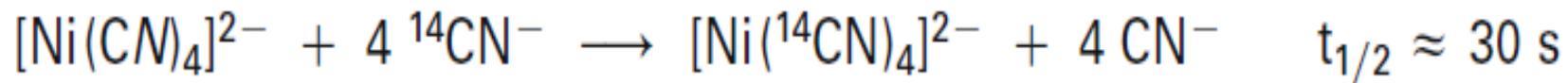
Diese Reaktion muss entweder eine instabile siebenfach koordinierte Spezies enthalten oder sie läuft über einen fünffach koordinierten Übergangszustand mit Verlust eines Liganden, was gleichfalls ein energetisch ungünstiger Prozess ist.



Koordinationschemie

Beispiel kinetisch labil und thermodynamisch stabil:

- Die drei Cyanokomplexe $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ besitzen sehr große thermodynamische Stabilitäten, ausgedrückt durch die Bruttokomplexbildungskonstanten β . Die Hexacyanomanganat(III)- und -chromat(III)-Komplexe sind thermodynamisch noch stabiler als der Tetracyanonickelat(II)-Komplex.
- Bezüglich der kinetischen Stabilität verhalten sich diese drei Cyanokomplexe jedoch unterschiedlich. Misst man die Geschwindigkeit der Selbstaustauschreaktion mit radioaktiv markierten Cyanidionen, so findet man, dass der Nickelkomplex extrem labil ist, der Mangankomplex etwas labil, und nur der Chromkomplex kann als inert betrachtet werden.
- Labil bedeutet, dass ein Austausch der Cyanidliganden sehr schnell erfolgt. So beträgt die Halbwertszeit für die Austauschreaktion am Nickelkomplex ca. 30 Sekunden.



Koordinationschemie

Beispiel kinetisch labil und thermodynamisch stabil:

Für den Mangankomplex findet man eine Halbwertszeit von etwa einer Stunde und für den Hexacyanochromat(III)-Komplex von ca. 24 Tagen. Die Begriffe labil und inert sind relativ. Von H. Taube wurde vorgeschlagen, Komplexe, die innerhalb einer Minute bei 25 °C vollständig reagieren, als labil anzusehen, die übrigen als inert.

Die Labilität des planar-quadratischen $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplexes kann man mit der relativ leichten Bildung von fünf- oder sechsfach koordinierten Komplexen durch Anlagerung an die freien Koordinationsstellen am Nickel erklären.

Stex-Aufgabenbeispiele

Stex-Aufgabenbeispiele:

- b) Warum enthalten die von Werner untersuchten Komplexe immer Cobalt(III), aber nie Cobalt(II)?
Diskutieren Sie die Frage unter Verwendung der Begriffe
"Ligandenfeldstabilisierungsenergie", "labil/inert", "stabil", "Jahn-Teller-Effekt"!

Ein Großteil der oktaedrischen Komplexe von Übergangsmetallen der 4. Periode, **ausgenommen Chrom(III)- und Cobalt(III)-Komplexe**, ist labil, d.h. sowohl kinetisch wie thermodynamisch instabil. Bei ihnen stellen sich Gleichgewichte von Liganden-austauschreaktionen sehr schnell ein. Komplexe von Cobalt(III) wurden besonders intensiv untersucht, weil sie metastabil sind und Ligandenaustauschreaktionen langsam genug ablaufen. Die Komplexbildung verändert häufig das Verhalten von Metall-Ionen bei Reduktions- und Oxidationsreaktionen.

Koordinationschemie



Bei welchen Elektronenkonfigurationen tritt der Jahn-Teller-Effekt auf?

„Jedes nicht-lineare Molekülsystem ist in einem entarteten elektronischen Zustand instabil und spaltet den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie energetisch auf“

d.h. immer dann, wenn entartete d-Orbitale weder halb noch ganz besetzt sind

Tritt auf bei: **d^4 (hs), d^7 (ls), d^9** , d^1 , d^2 , d^4 (ls), d^5 (ls), d^6 (hs) und d^7 (hs)



Energiegewinn: Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie



Stex-Aufgabenbeispiele

Stex-Aufgabenbeispiele:

Welches Komplexanion hat die größte Beständigkeitskonstante? Begründen Sie!

- a) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (High Spin) und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (Low Spin)
- b) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ und $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
- c) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



d) Ordnen Sie die folgenden Komplexe nach aufsteigender **Komplexbildungskonstante** (EDTA = Ethylendiamintetraacetat)!



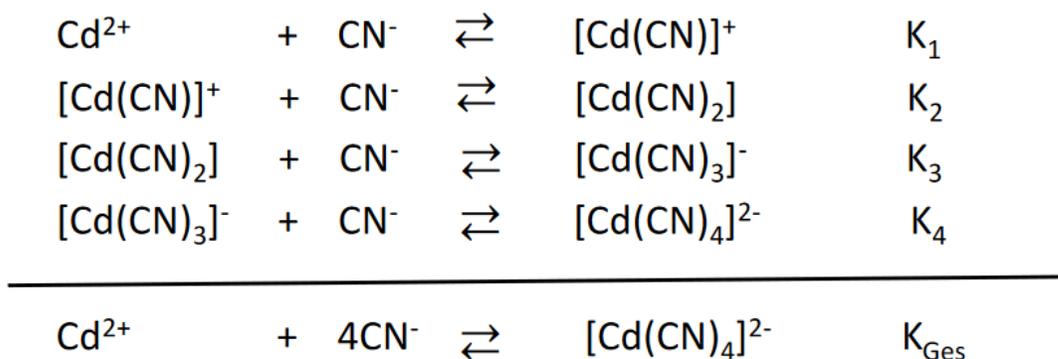
3.a) Wie ist die Bildungskonstante des Tetraamminkupfer(II)-Komplexes definiert?

Koordinationschemie

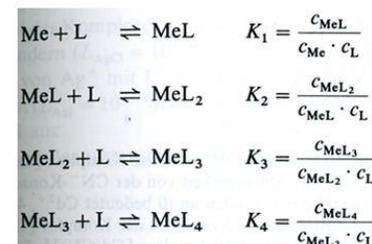
Stabilität von Komplexen

Bildung eines Komplexes ist eine Gleichgewichtsreaktion: Anwendung des MWG

Beispiel: Bildung von $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$



Komplex-Stabilität => Stabilitätskonstante



„K“ = individuelle
„Komplexbildungskonstante“ oder
„Stabilitätskonstante“

Je größer „K“, desto beständiger
ist der Komplex

Stabile Komplexe zw. „harten“ Säuren
und „harten“ Basen, bzw zw. „weichen“
Säuren und „weichen“ Basen

Beispiel für einen extrem stabilen
Komplex ist: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

„K“ ist der Kehrwert der
Dissoziationskonstanten „Kd“

Komplexstabilität ist
abhängig von:

- Wertigkeit und Atommasse
des Zentralions
- pH-Wert
- Temperatur
- Ionenstärke der Lösung

<https://slideplayer.org/slide/636589/>

- $K_{\text{ges}} = K_1 K_2 K_3 K_4 = \beta$: Bruttokomplexbildungskonstante
- Fast immer: $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$
- Je größer β , desto stabiler der Komplex

Um die Komplexbildungskonstante zu bestimmen,
müssen die Konzentrationen der einzelnen Spezies in
Lösung im Gleichgewicht bestimmt werden.

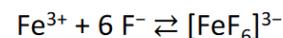
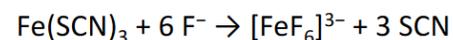
Koordinationschemie



Kriterien anhand derer die Stabilität eines Komplexes abgeschätzt werden kann:

- Ladung: Elektrostatische WW (z.B. hochgeladene Metallzentren/Liganden; M^{3+} Komplexe meist stabiler als M^{2+} Komplexe)
- Stärkere Liganden (spektrochemische Reihe) bilden meist stabilere Komplexe
- Chelateffekt
- 18-Elektronenregel
- HSAB-Prinzip (bevorzugt hart-hart oder weich-weich)

„Maskieren“ von Eisen(III)



Beispiel

$$\beta_{16} = \frac{[\text{FeF}_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^6}$$

Bruttokomplexbildungskonstante

Index wie hier „16“ wird meistens angegeben. Er bedeutet, dass der Komplex aus 1 Zentralatom und 6 Liganden besteht.

Koordinationschemie



Der Chelat-effekt

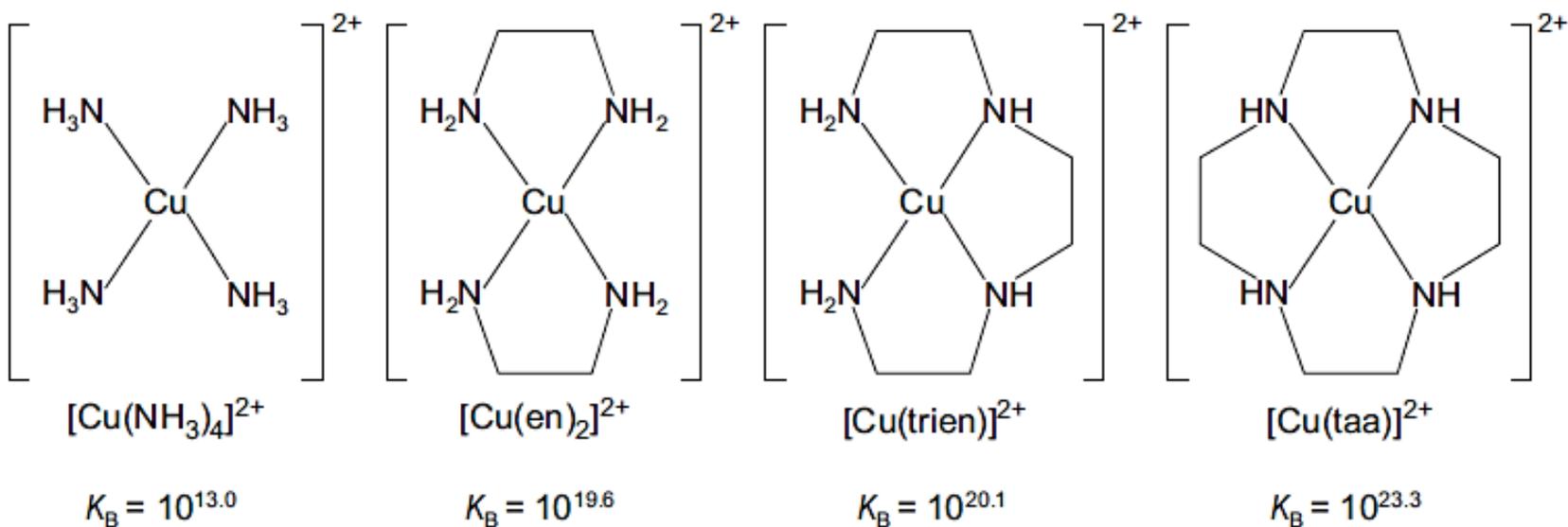


Abb. 6.4 Komplexbildungskonstanten für die Reaktion von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ mit 4 NH_3 , 2 en, 1 trien bzw. taa = Tetraaza[12]annulen

Koordinationschemie

Das HSAB-Prinzip

- Die Komplexbildungskonstante liefert gut vergleichbare Zahlenwerte, deren Bestimmung aber aufwendig ist. Für einen schnellen Vergleich der Komplexstabilität hilft uns das von *Pearson* entwickelte *HSAB-Prinzip* weiter.
- Beim HSAB-Prinzip wird nicht die Stärke bzw. Schwäche der Säuren und Basen betrachtet, sondern es wird das Konzept von *hart* und *weich* verwendet, um die Stabilität von Lewis-Säure-Base-Addukten zu beschreiben.

Koordinationschemie

- Harte Lewis-Säuren sind kleine Kationen mit hoher positiver Ladung. Das bedeutet starke Lewis-Säuren wie Al^{3+} oder Fe^{3+} sind harte Kationen.
- Ionenradius und Ladung sind jedoch nicht die einzigen Faktoren, die die Härte einer Lewis-Säure bestimmen:
 - Harte Lewis-Säuren besitzen keine nichtbindenden Valenzelektronen, das heißt es sind Kationen mit abgeschlossener Edelgasschale.
 - Ein gutes Beispiel hierfür sind das Natrium-Ion und das Kupfer(I)-Ion. Beide Ionen haben die gleiche Ladung (+ 1) und einen ähnlichen Ionenradius (1.16 Å und 0.91 Å). Der Radius vom Kupfer(I)-Ion ist sogar kleiner, es sollte eine härtere Lewis-Säure sein. Ausschlaggebend sind hier die Valenzelektronen. Das Natrium-Ion hat eine abgeschlossene Edelgasschale und ist deswegen hart. Das Kupfer(I)- Ion hat eine d^{10} -Schale und ist weich.
- Weiche Lewis-Säuren sind i. d. R. große Kationen mit einer kleinen positiven Ladung und nichtbindenden Valenzelektronen.

Koordinationschemie



Tab. 6.1 Relative Härte einiger Ionen und Donor-Atome für die Abschätzung von Komplexstabilitäten nach dem HSAB-Prinzip

	Hart	Mittel	Weich
Kationen	H ⁺ Li ⁺ , Be ²⁺ , B ³⁺ , C ⁴⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Si ⁴⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Sc ³⁺ , Ti ⁴⁺ , (keine d-Elektronen)	Fe ²⁺ Mn ²⁺ (wenig d-Elektronen)	Ni ²⁺ , Cu ⁺ , Zn ²⁺ , Ga ³⁺ , Ge ²⁺ Pd ²⁺ , Ag ⁺ , Cd ²⁺ , In ³⁺ , Sn ²⁺ Pt ²⁺ , Au ⁺ , Hg ²⁺ , Tl ³⁺ , Pb ²⁺ d ⁸ /d ¹⁰
Donor-atome	F, O	N, Cl	Br, H ⁻ , S, C, I, Se, P

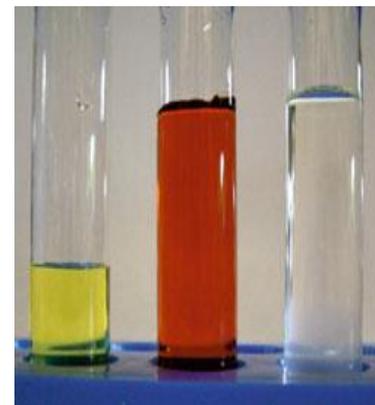
Weich und weich gesellt sich gern

Harte Ionen bilden mit harten Liganden stabile Komplexe und weiche Lewis-Säuren mit weichen Lewis-Basen. Bei der Kombination hart + hart dominieren elektrostatische Wechselwirkungen die Bindung. Die Bindung hat einen ausgeprägten ionischen Charakter

Koordinationschemie



Quelle: Prof. Daumann



Trends:

Das **harte** Eisen(III)-Ion bildet mit den relativ **weichen Chlorid-Liganden** keine stabilen Komplexe, sodass dieser sich leicht durch das **etwas härtere Thiocyanat (N-Donor)** verdrängen lässt.

Noch stabiler sind die Komplexe allerdings mit dem sehr **harten Fluorid-Ion**.

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

- c) Die Komplexverbindung $K_3[Fe(CN)_6]$ ist ein starkes Oxidationsmittel. Ihre wässrige Lösung vermag sogar metallisches Silber aufzulösen. Erklären Sie diesen Befund!

- c) In Anwesenheit von Komplexbildnern werden Cobalt(II)-Ionen spontan zu Cobalt(III) oxidiert. Erläutern Sie diese Tatsache!

Durch Komplex-Bildung kann in manchen Fällen ein Metall in einer sonst unbekanntem oder seltenen Oxidationsstufe stabilisiert werden. Ein klassisches Beispiel sind die Komplexe von Cobalt(III). In wässriger Lösung ist das Co^{3+} -Ion ein sehr starkes Oxidationsmittel, das Wasser zu Sauerstoff oxidieren kann und deshalb nicht lange in Wasser existenzfähig ist ($E_0 = + 1,81 \text{ V}$). Mit Ammoniak als Komplexligand ist Cobalt(III) wesentlich stabiler gegen Reduktion

Koordinationschemie



Kristallfeld-Effekte

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Die Aufspaltung der d-Orbitale im Kristallfeld und die daraus resultierende KFSE wirkt sich auf die Struktur und Stabilität von Komplexverbindungen aus.

U.a. werden beeinflusst:

- Verteilung von Ionen auf unterschiedliche Lücken in Ionenkristallen (normaler vs. inverser Spinell)
- Hydratationsenthalpien (Gitterenthalpien)
- Ionenradien
- **Reaktivität von Komplexen**
Redoxpotential, z.B. Co(II)L_6 zu Co(III)L_6
Reduktionskraft nimmt mit zunehmender Stärke des Liganden zu

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

- c) Das Mineral Spinell entspricht chemisch der Verbindung MgAl_2O_4 . Beschreiben Sie kurz die Struktur ausgehend von der Packung der Sauerstoffatome! Wäre diese Struktur auch für die binären Oxide Fe_3O_4 und Pb_3O_4 geeignet? Begründen Sie Ihre Entscheidung!
6. a) Schätzen Sie anhand der Ligandenfeldstabilisierungsenergien ab, ob die Verbindungen NiFe_2O_4 und Fe_3O_4 in der normalen oder der inversen Spinellstruktur kristallisieren!
- b) Beschreiben Sie kurz die normale Spinellstruktur auf der Basis einer dichtesten Kugelpackung!
- b) Was ist ein „Spinell“? Beschreiben Sie in Worten seinen strukturellen Aufbau! Diskutieren Sie anhand der Verbindungen MgAl_2O_4 , Fe_3O_4 und Mn_3O_4 , welche Parameter dafür verantwortlich sind, ob ein „normaler“ oder ein „inverser“ Spinell gebildet wird!
9. (a) Geben Sie die Summenformel des Minerals Spinell sowie eine allgemeine Formel für Spinelle an!
- (b) Erläutern Sie knapp den Aufbau von Spinellen!
- (c) Was sind inverse Spinelle? Geben Sie ein Beispiel für einen inversen Spinell an!
- (d) Erläutern Sie knapp die Faktoren, die zur Bildung von inversen Spinellen führen!

Koordinationschemie



Kristallfeld-Effekte

Die Aufspaltung der d-Orbitale im Kristallfeld und die daraus resultierende KFSE wirkt sich auf die Struktur und Stabilität von Komplexverbindungen aus.

U.a. werden beeinflusst:

- Verteilung von Ionen auf unterschiedliche Lücken in Ionenkristallen (normaler vs. inverser Spinell)
- Hydratationsenthalpien (Gitterenthalpien)
- Ionenradien
- Reaktivität von Komplexen
Redoxpotential, z.B. Co(II)L_6 zu Co(III)L_6
Reduktionskraft nimmt mit zunehmender
Stärke des Liganden zu



Spinelle

Spinell: MgAl_2O_4

Viele Verbindungen des Typs AB_2O_4 kristallisieren im Spinell-Typ (A^{2+} , B^{3+})

normaler Spinell	inverser Spinell
O^{2-} kubisch dichteste Packung	O^{2-} kubisch dichteste Packung
$\frac{1}{8}$ TL: A^{2+} $\frac{1}{2}$ OL: B^{3+}	$\frac{1}{8}$ TL: B^{3+} $\frac{1}{4}$ OL: B^{3+} $\frac{1}{4}$ OL: A^{2+}
$\text{A}^{\text{T}}(\text{B}^{\text{O}}\text{B}^{\text{O}})\text{O}_4$	$\text{A}^{\text{O}}(\text{B}^{\text{T}}\text{B}^{\text{O}})\text{O}_4$

Vorhersage, ob normaler oder inverser Spinell durch Vergleich der KFSE:

- Immer high spin (Ausnahme Co^{3+})
- LFSE = 0: Fe^{3+} , Mn^{2+} (d^5 high spin); Zn^{2+} (d^{10}); Al^{3+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} (d^0)

Es ist möglich, vorherzusagen, ob ein Spinell normal oder invers ist. Dabei vergleicht man die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) im normalen Spinell mit der LFSE im inversen Spinell.

Koordinationschemie



Beispiel

FeCr_2O_4 :

- Fe^{2+} :
 - Tetraederlücke: Im tetraedrischen Ligandenfeld werden die 3 t_2 -Orbitale um $4 Dq$ angehoben und die 2 e -Orbitale um $6 Dq$ abgesenkt. Diese werden mit 6 Elektronen aufgefüllt (Fe^{2+} ist ein d^6 -Ion). Damit liegt die LFSE bei

$$3 \cdot 6 Dq - 3 \cdot 4 Dq = 6 Dq = 0,6 \Delta_T.$$

$$\text{Da } \Delta_T = \frac{4}{9} \cdot \Delta_O,$$

entspricht dies einer LFSE von

$$\text{LFSE} = \frac{4}{9} \cdot 0,6 \Delta_O = 0,266 \Delta_O.$$

- ◦ Oktaederlücke: Im oktaedrischen Ligandenfeld werden die 2 e_g -Orbitale um $6 Dq$ angehoben und die 3 t_{2g} -Orbitale um $4 Dq$ abgesenkt. Diese werden mit 6 Elektronen in der High-spin-Anordnung aufgefüllt. Damit liegt die LFSE bei

$$\text{LFSE} = 4 \cdot 4 Dq - 2 \cdot 6 Dq = 4 Dq = 0,4 \Delta_O.$$

<https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Spinelle>

Koordinationschemie



- Cr^{3+} :
- Tetraederlücke: Cr^{3+} ist ein d^3 -Ion. Damit liegt die LFSE bei

$$2 \cdot 6 Dq - 1 \cdot 4 Dq = 8 Dq = 0,8 \Delta_T.$$

$$\text{Da } \Delta_T = \frac{4}{9} \cdot \Delta_O.$$

entspricht dies einer LFSE von

$$\text{LFSE} = \frac{4}{9} \cdot 0,8 \Delta_O = 0,356 \Delta_O.$$

- Oktaederlücke: Die LFSE liegt bei

$$\text{LFSE} = 3 \cdot 4 Dq - 0 \cdot 6 Dq = 12 Dq = 1,2 \Delta_O.$$

Normaler Spinell ($\text{Fe}^{\text{T}}\text{Cr}^{\text{O}}\text{Cr}^{\text{O}}\text{O}_4$): $\text{LFSE} = 0,266 \Delta_O + 2 \cdot 1,2 \Delta_O = 2,666 \Delta_O$

Inverser Spinell ($\text{Fe}^{\text{O}}\text{Cr}^{\text{T}}\text{Cr}^{\text{O}}\text{O}_4$): $\text{LFSE} = 0,4 \Delta_O + 0,356 \Delta_O + 1,2 \Delta_O = 1,956 \Delta_O$

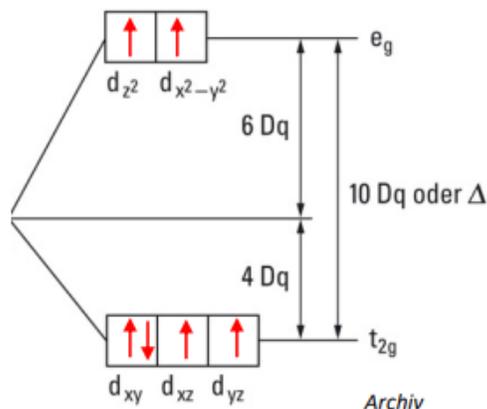
Damit hat der normale Spinell eine höhere Ligandenfeldstabilisierungsenergie. FeCr_2O_4 liegt als normaler Spinell vor.

<https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Spinelle>

Koordinationschemie



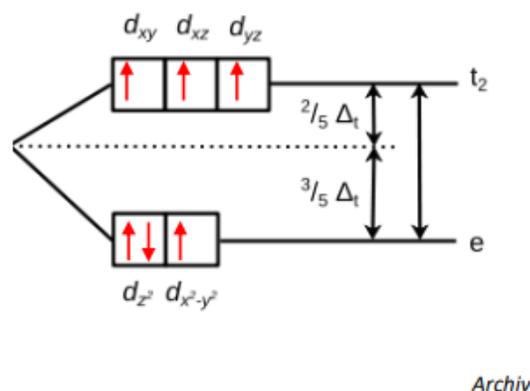
Beispiel: **Magnetit Fe_3O_4** ($\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$)
 Fe^{2+} :



KFSE:

$$4x(-4 \text{ Dq}) + 2x(6 \text{ Dq}) = -4 \text{ Dq}$$

KFSE für Fe^{3+} (d^5) in TL und OL = 0 Dq
 Fe^{3+} :



KFSE:

$$3x(-6 \text{ Dq}^{\text{T}}) + 3x(4 \text{ Dq}^{\text{T}}) = -6 \text{ Dq}^{\text{T}} = -4/9 \times 6 \text{ Dp} = -2.7 \text{ Dq}$$

normal: $\text{Fe}^{2+}_{\text{T}}(\text{Fe}^{3+}_{\text{O}})_2\text{O}_4$	invers: $\text{Fe}^{2+}_{\text{O}}(\text{Fe}^{3+}_{\text{O}}\text{Fe}^{3+}_{\text{T}})\text{O}_4$
KFSE: $-2.7 \text{ Dq} + 2 \times 0 \text{ Dq} = -2.7 \text{ Dq}$	KFSE: $-4 \text{ Dq} + 0 \text{ Dq} + 0 \text{ Dq} = -4 \text{ Dq}$
Fe_3O_4 invers, da KFSE größer!	

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

- a) Was passiert, wenn man Nickel mit Kohlenmonoxid umsetzt? Geben Sie eine Reaktionsgleichung an und zeichnen Sie die räumliche Struktur der entstehenden Verbindung! Diese Umsetzung ist von industrieller Bedeutung. Wie nennt man dieses Verfahren?

7. Metall-Abscheidung

Übergangsmetall-Carbonyle sind oft geeignete Präkursoren für die Gasphasenabscheidung nach dem MOCVD-Verfahren.

- a) Nennen Sie die Summenformeln und Strukturen der einfachsten neutralen, bei Raumtemperatur stabilen, binären Carbonylkomplexe der 3d-Metalle Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel!
- b) Was sind die Grundlagen des MOCVD-Verfahrens und wie wird ein solches Verfahren angewandt? Erläutern Sie dies anhand des Nickelcarbonyls!

→ Carbonylkomplexe!

<https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Metallcarbonyle>

6. Nennen Sie Summenformeln und Strukturen der einfachsten neutralen, bei Raumtemperatur stabilen, binären Carbonylkomplexe der 3d-Metalle Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel!

Stex-Aufgabenbeispiele

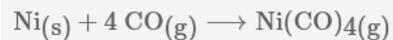
Nickeltetracarbonyl ist eine farblose Flüssigkeit. Diese Substanz gehört zu der Gruppe der **Metallcarbonyle**. Von besonderer Bedeutung ist Nickeltetracarbonyl bei der Herstellung von **Reinstnickel** und als Katalysator.

Geschichte

Nickeltetracarbonyl wurde 1890 vom deutsch-englischen Chemiker **Ludwig Mond** entdeckt.

Gewinnung und Darstellung

Nickeltetracarbonyl bildet sich beim Kontakt von fein verteiltem **Nickelpulver** mit **Kohlenmonoxid** bei 80 °C. Nach seinem Entdecker nennt man diese Synthese auch **Mond-Verfahren**:

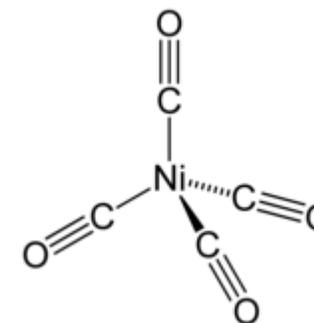


Chemische Eigenschaften

Nickeltetracarbonyl entzündet sich bei über 60 °C an der Luft. Es reagiert heftig mit Oxidationsmitteln (Explosionsgefahr). Es zersetzt sich oberhalb von ca. 160 °C in elementares Nickel und Kohlenmonoxid. In Nickeltetracarbonyl hat Nickel die in Verbindungen sonst seltene **Oxidationszahl 0**.

Verwendung

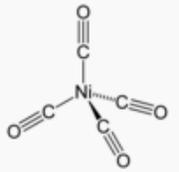
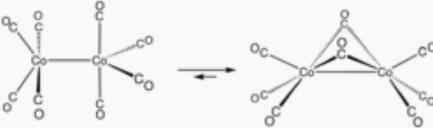
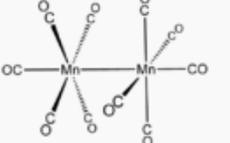
Reinstnickel mit einem Gehalt > 99,9 % wird durch thermische Zersetzung von (destillativ leicht zu reinigendem) Nickeltetracarbonyl dargestellt (siehe **Mond-Verfahren**). Nickeltetracarbonyl dient vielfach als Grundstoff für metallorganische Ni-Verbindungen, die u. a. als vielseitige Katalysatoren benutzt werden. Die Verbindung dient auch als Katalysator bei der **Hydrocarboxylierung**.



Sicherheitshinweise

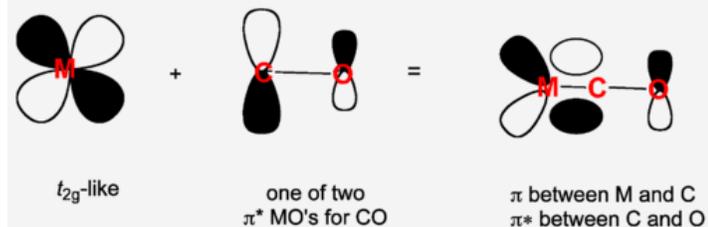
Nickeltetracarbonyl ist sehr giftig und vermutlich krebserregend. An der Luft kann es sich selbst entzünden (Explosionsgefahr).

Stex-Aufgabenbeispiele

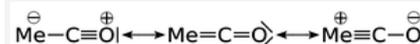
Metallcarbonyl	Symmetrie	Struktur
Ni(CO) ₄	tetraedrisch	
Fe(CO) ₅ Ru(CO) ₅ Os(CO) ₅	trigonal-bipyramidal	
V(CO) ₆ Cr(CO) ₆ Mo(CO) ₆ W(CO) ₆	oktaedrisch	
Co ₂ (CO) ₈ Rh ₂ (CO) ₈	zweifach trigonal-bipyramidal staggered	
Mn ₂ (CO) ₁₀ Tc ₂ (CO) ₁₀ Re ₂ (CO) ₁₀	zweifach oktaedrisch staggered	

Bindung

Metallcarbonyle werden durch die synergistischen σ -Donor/ π -Akzeptor-Wechselwirkungen des Kohlenstoffmonoxids mit dem Metall besonders stabilisiert. Durch diese Wechselwirkungen wird die Elektronendichte vom gefüllten σ -Orbital der C-O-Bindung in die leeren d-Orbitale (präziser: in symmetrieäquivalente Orbitale) des Metalls und von gefüllten Metallorbitalen in die leeren π^* -Orbitale der C-O-Mehrfachbindung verschoben.



Hierdurch erfährt der gesamte Komplex eine Elektronendelokalisation und damit eine energetische Stabilisierung (*nephelauxetischer Effekt*). Es existiert ferner eine π -Donor-Wechselwirkung, die jedoch schwach ist und daher oft vernachlässigt wird. Nach [Linus Pauling](#) lässt sich die Struktur durch die Resonanz der folgenden Grenzstrukturen erklären.



einkernig: nur mit gerader Valenzelektronenzahl

mit ungerader Valenzelektronenzahl: zwei- und mehrkernige Carbonylcluster

Stex-Aufgabenbeispiele

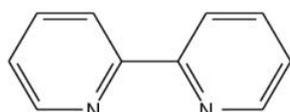


Zähigkeit ('Haptizität' η) des Liganden (gibt Zahl der Atome von L an, die an M binden)

- **einzählige Liganden (η^1)**, bei denen nur zwei Elektronen, d.h. ein Elektronenpaar, bindet (z.B. NH_3 , Cl^- , SCN^-)

Mehrzählige Liganden (Chelatliganden; griech. chelae = Krebsscheren)

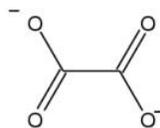
- **Zweizählige Liganden (η^2)** weisen zwei Donoratome auf



bipy (Bipyridin)



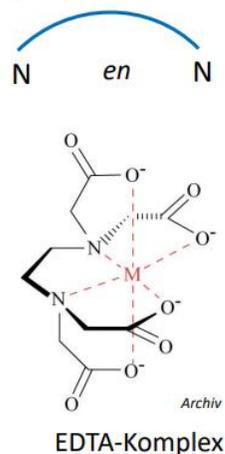
en (Ethyldiamin)



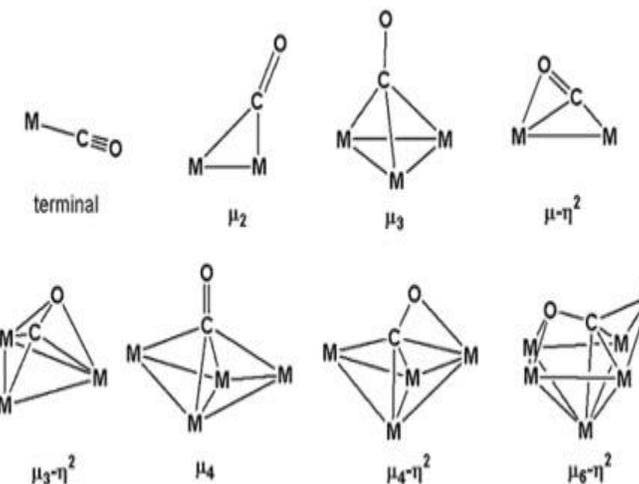
ox (Oxalat)

Archiv

- **sechszähliger Ligand, z.B. Ethylendiamin-tetraacetat (EDTA)**



Archiv



Bindungsmodi der CO-Liganden:

- terminal (am häufigsten) IR: 2100 – 1850 cm^{-1}
- verbrückend (seltener, vorwiegend bei 3d-Komplexen) IR: unter 1850 cm^{-1}
- verkappend ($\mu_3\text{-CO}$) IR: unter 1700 cm^{-1}
- verkappend in Kombination mit „side-on“: $\mu_3(\mu\text{-}\eta^2)$, d.h. eine π -Bindung vom CO wirkt als 2e-Donor zusätzlich, daher insgesamt als 4e-Donor anzusehen.
- semiverbrückend (ist ein weites Feld; Fluktuation von CO-Liganden: „merry-go-round“- Mechanismus, z.B. am $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$. D.h., die Carbonylliganden wechseln ständig ihre Positionen vom terminalen in den semiverbrückenden, dann in den verbrückenden, weiter semiverbrückend (jetzt schon am benachbarten Zentralatom) und schließlich wieder terminal usw.

Einschub: MO-Theorie

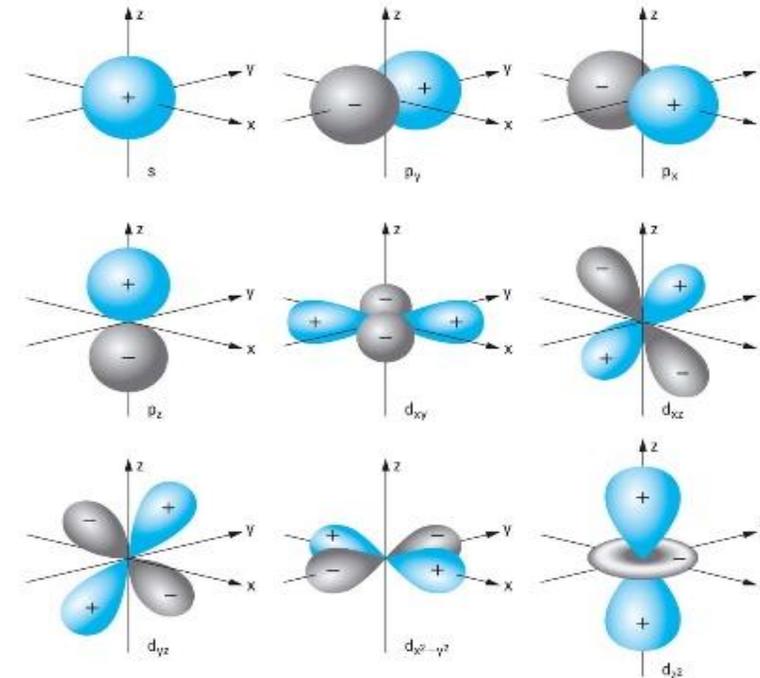


Zunächst ein paar Regeln Quantenzahlen

- Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ beschreibt Schale/Energiestufe
- Nebenquantenzahl $l = 0, 1, 2, \dots$ beschreibt Orbitalgestalt (s, p, d, f...)
- Die magnetische Quantenzahl beschreibt räumliche Orientierung (z.B. $p_z, p_x, p_y, d_z^2, \dots$).
- Die Spinquantenzahl s gibt Drehsinn eines Elektrons an (+1/2 oder -1/2).

Schale	n	Orbitale s l=0	p l=1	d l=2	f l=3
N	4	4s	4p	4d	4f
M	3	3s	3p	3d	
L	2	2s	2p		
K	1	1s			

↑ wachsende Energie



Einschub: MO-Theorie

Zunächst ein paar Regeln

- **Energieprinzip:** Die Orbitale eines Atoms in seinem Grundzustand werden in der Reihenfolge ihrer Energien mit Elektronen besetzt. Das energieärmste Orbital ist das 1s-Orbital, es wird zuerst besetzt.
- **Pauli-Prinzip:** Jedes Orbital kann maximal zwei Elektronen aufnehmen.
- **Hund'sche Regel:** Entartete – also energetisch gleichwertige – Orbitale gleichen Typs werden so besetzt, dass sich die maximale Anzahl ungepaarter Elektronen gleichen Spins ergibt



Einschub: MO-Theorie

Hauptquantenzahl n $n = 1, 2, 3, \dots$

- Größe des Orbitals
- Energie (vgl. Bohr)
- Gesamtknotenzahl: $n-1$

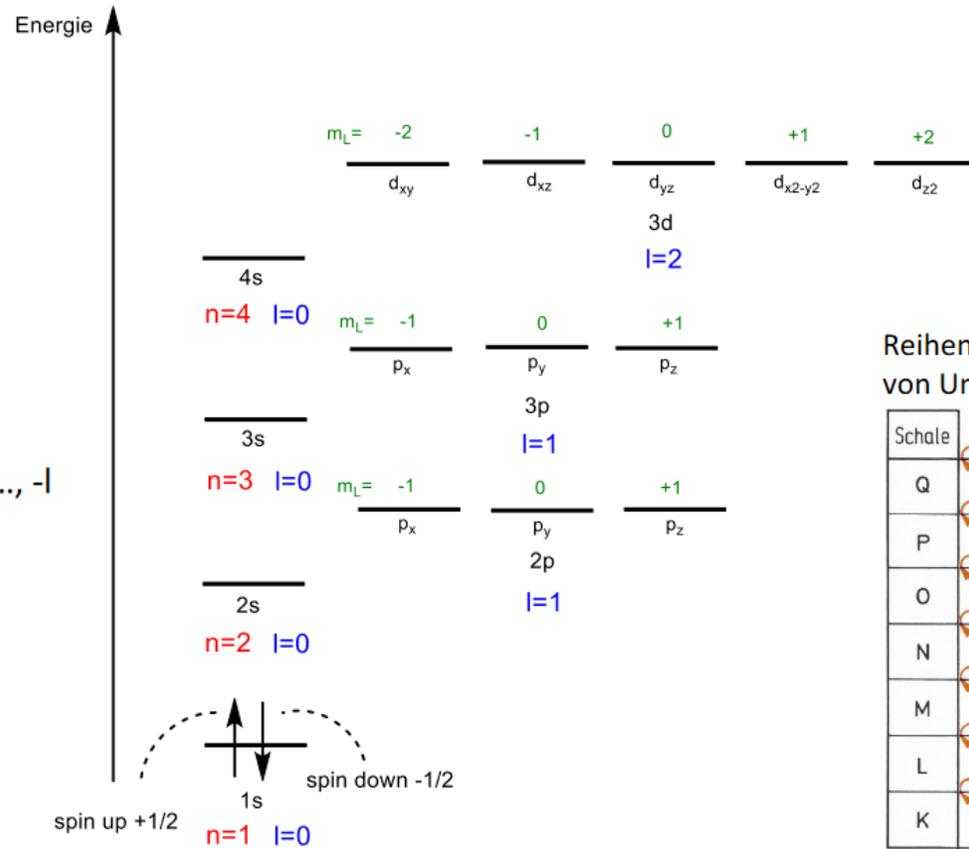
Nebenquantenzahl l $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

- Gestalt des Orbitals
- Gesamtdrehimpuls
- l Knoten im Winkel (X) Teil

Magnetische Quantenzahl m_l $m_l = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l$

- Orientierung des Orbitals im Raum

Spinquantenzahl m_s $m_s = \pm \frac{1}{2}; \alpha, \beta; \uparrow, \downarrow$



Reihenfolge der Besetzung von Unterschalen

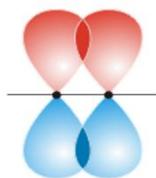
Schale	7s	7p		
Q	7s	7p		
P	6s	6p	6d	
O	5s	5p	5d	5f
N	4s	4p	4d	4f
M	3s	3p	3d	
L	2s	2p		
K	1s			
	s	p	d	f
	Unterschale			

Einschub: MO-Theorie

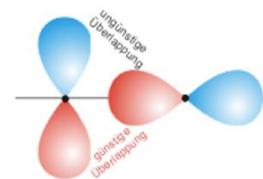
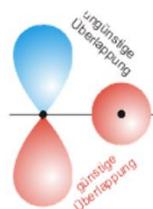
- **σ -Bindungen** (sigma): Für eine positive Überlappung (bindende Wechselwirkung) müssen die überlappenden Atomorbitale eine geeignete Symmetrie besitzen (s - s , s - p_x , p_x - p_x)



- **π -Bindungen** (pi): Auch hier muss die Symmetrie und Größe passen (p_y - p_y und p_z - p_z)



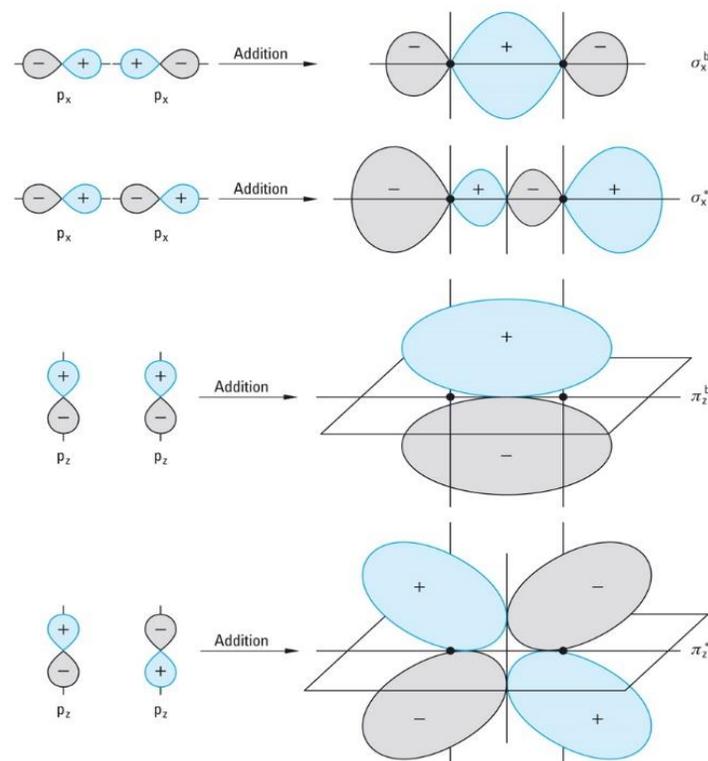
- Nicht alle Orbitalkombinationen führen zu Überlappungen, die eine Bindung ergeben



Einschub: MO-Theorie

Beim **MO-Verfahren** werden die **Atomorbitale (AO)** aller Atome vermischt und spalten sich dabei in **bindende** (manchmal zusätzlich mit einem ^b gekennzeichnet) und **antibindende** (oft mit einem * gekennzeichnet), über das Molekül delokalisierte **Molekülorbitale (MO)** auf.

Wichtig zur Bestimmung der Bindungsordnung!



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Einschub: MO-Theorie

- **Dissoziationsenergie** (auch oft Bindungsenergie genannt): Ist die Menge an Energie, die aufgewendet werden muss, um die kovalente Bindung zwischen zwei Atomen eines Moleküls vollständig zu spalten.
- Beispiel N_2 , Dreifachbindung, $BO=3$, hohe Dissoziationsenergie, kurzer Kernabstand.
- **Radikale** wie NO haben eine ungerade Elektronenanzahl, Bindungsordnung ist dann keine ganze Zahl mehr (hier: 2.5)! Achtung aber bei Diradikalen wie Sauerstoff, die haben eine gerade Zahl als BO (hier: 2).
- **Merke:**
Bindungsordnung \uparrow Dissoziationsenergie \uparrow Kernabstand \downarrow



Die Molekülorbital (MO)-Theorie

- Bei einigen Klassen von Komplexen, z. B. bei den **Carbonylen** und ihren Derivaten, bei den Olefin-, N₂- oder Sandwich-Komplexen hat sich die Ligandenfeldtheorie als ungeeignet erwiesen, um die Bindung und die beobachteten Eigenschaften zu erklären.
- Hier hat sich die Molekülorbital-Theorie bewährt. Diese besagt, dass Atomorbitale überlappen und dabei bindende und antibindende Molekülorbitale ausbilden (wie bei der kovalenten Bindung)
- Voraussetzung für die Überlappung ist, dass die Atomorbitale eine geeignete Symmetrie haben

σ - und π -Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralatom



Die Molekülorbital (MO)-Theorie: σ - und π -Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralatom: Carbonylkomplexe

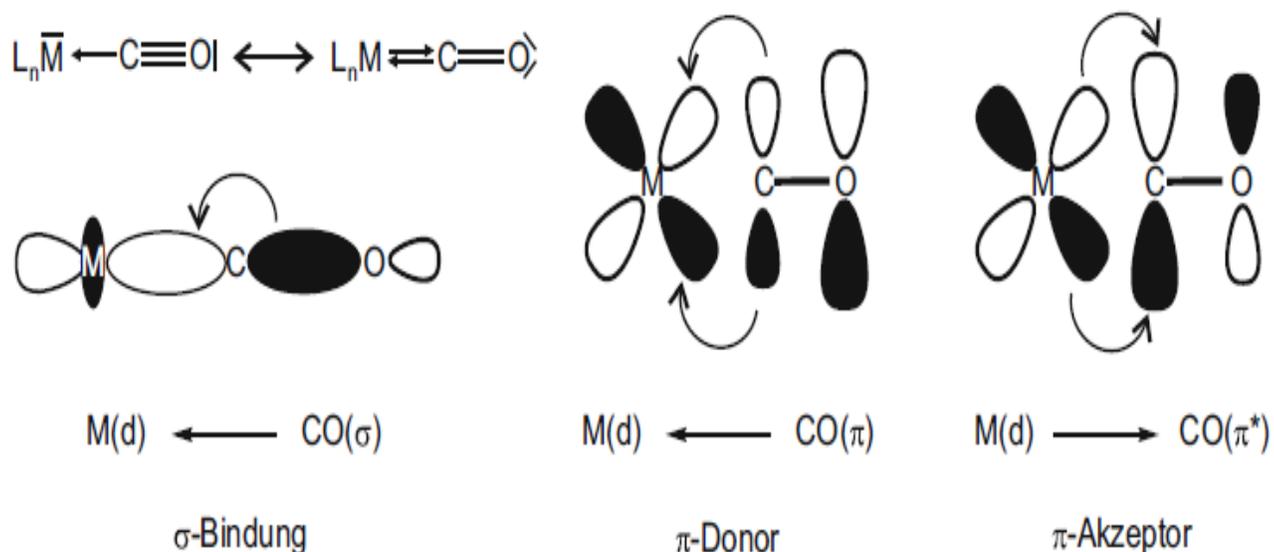


Abb. 4.15 Vereinfachte Darstellung der Molekülorbitale der σ - und π -Bindungen einer Carbonyl-Metall-Bindung und die dazu gehörenden mesomeren Grenzstrukturen. Die in der Mitte abgebildete π -Donor-Wechselwirkung ist i. d. R. vernachlässigbar

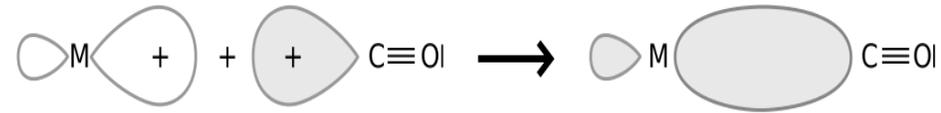
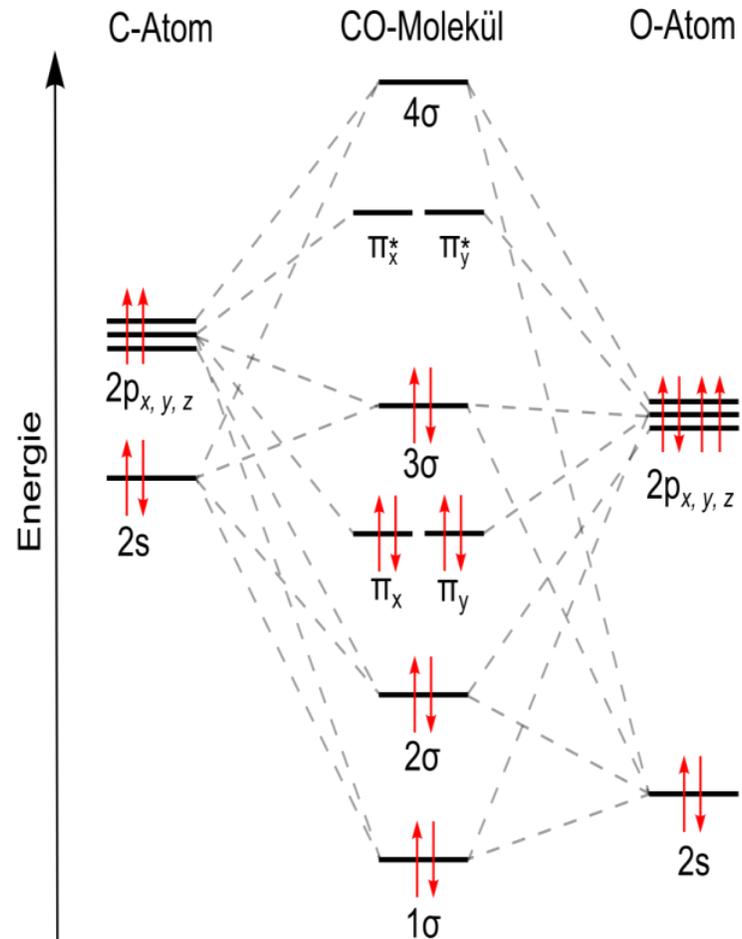
Nicht nur bei Carbonylkomplexen!

- a) Begründen Sie, warum wässrige Lösungen von $Fe(NO_3)_3$ in 1,0 M HNO_3 nahezu farblos sind, während wässrige Lösungen von $FeCl_3$ in 1,0 M HCl kräftig gelb gefärbt sind!

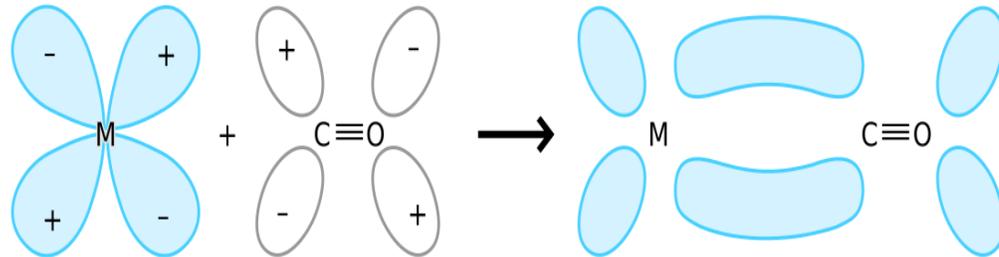
As can be seen the d-d transitions are spin forbidden and for our purposes have negligible intensity. The color can be confidently assigned to a ligand-to-metal charge transfer (LMCT) band that involves promotion of an electron in a filled Cl^- p AO to an $Fe^{3+} 3d$ AO (more correctly an MO). Such bands are strongly allowed but usually occur at high energies (UV). The yellow color is the result of the LMCT band tailing into the violet region of the visible spectrum; yellow is the complementary color to violet. [1]

[1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry 6th ed (1999) p 788; 790.

Koordinationschemie



(a) σ -Bindung $L \rightarrow M$



(b) π -Rückbindung $M \rightarrow L$

Koordinationschemie



Die Molekülorbital (MO)-Theorie: σ - und π -Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralatom

- Bisher: Bindung zwischen Metall und Ligand als elektrostatische Wechselwirkung (LF-Theorie) oder Lewis-Säure-Base-Addukt (Dative Bindung) betrachtet
- Molekülorbitaltheorie: σ -Donor-Akzeptor-Bindung zwischen einem Elektronenpaar in einem nichtbindenden (Donor-)Orbital des Liganden und einem Akzeptororbital (leer) des Zentralatoms.

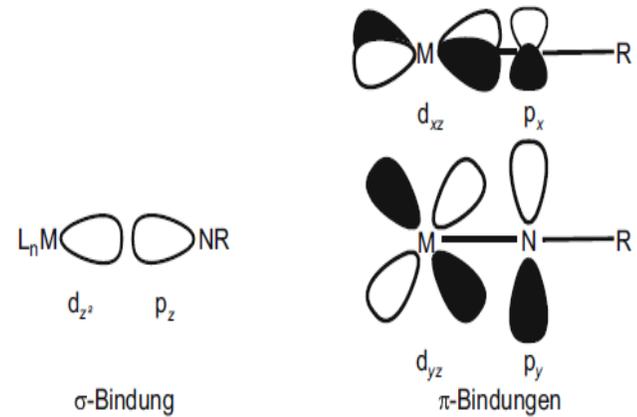


Abb. 4.14 Vereinfachte Darstellung der Molekülorbitale für die σ - und π -Bindungen einer Imido-Metall-Bindung. Eine Ausbildung beider π -Bindungen beim Vorhandensein geeigneter Akzeptororbitale am Metallzentrum führt zu einer annähernden Linearität der R – N = M – Einheit

- Eine reine Metall-Ligand- σ -Bindung kommt jedoch selten vor. Bei den Ligand-Metall- π -Wechselwirkungen wird zwischen π -Donoren und π -Akzeptoren unterschieden.

Koordinationschemie

- Ein gutes σ - und π -Donorvermögen haben harte Alkoxido- und auch Amidoliganden, die gut geeignet sind, frühe Übergangsmetalle, die in hohen Oxidationsstufen vorliegen, zu stabilisieren.
- Diese haben (fast) keine d-Elektronen und die leeren d-Orbitale können gut als Akzeptororbitale für die vollen Donor-Orbitale des Liganden fungieren. Hierbei handelt es sich i. d. R. um voll besetzte p-Orbitale.

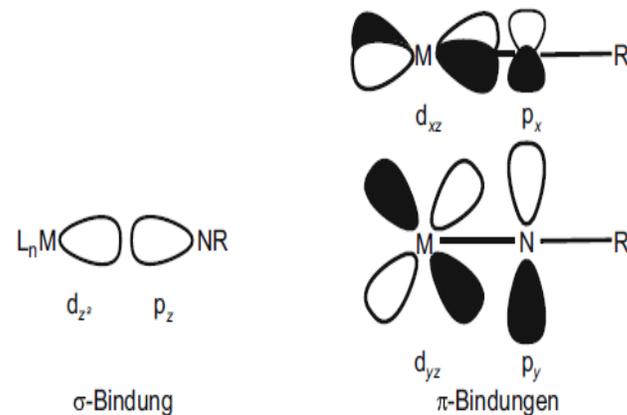
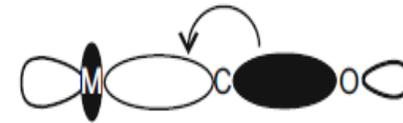
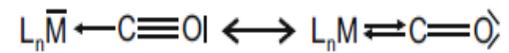
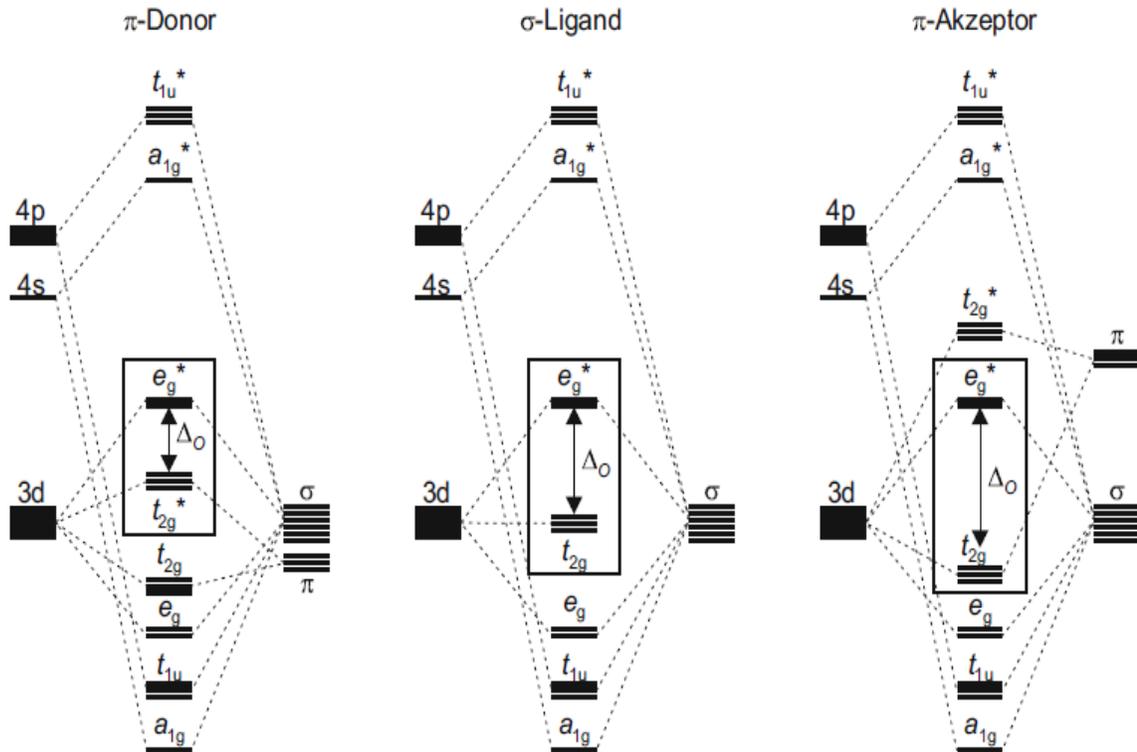


Abb. 4.14 Vereinfachte Darstellung der Molekülorbitale für die σ - und π -Bindungen einer Imido-Metall-Bindung. Eine Ausbildung beider π -Bindungen beim Vorhandensein geeigneter Akzeptororbitale am Metallzentrum führt zu einer annähernden Linearität der $R-N=M$ -Einheit

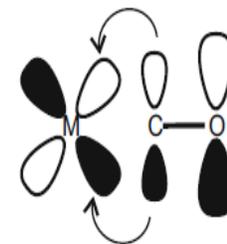
Koordinationschemie



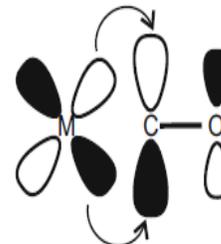
MO-Schemata mit diversen Liganden



σ -Bindung



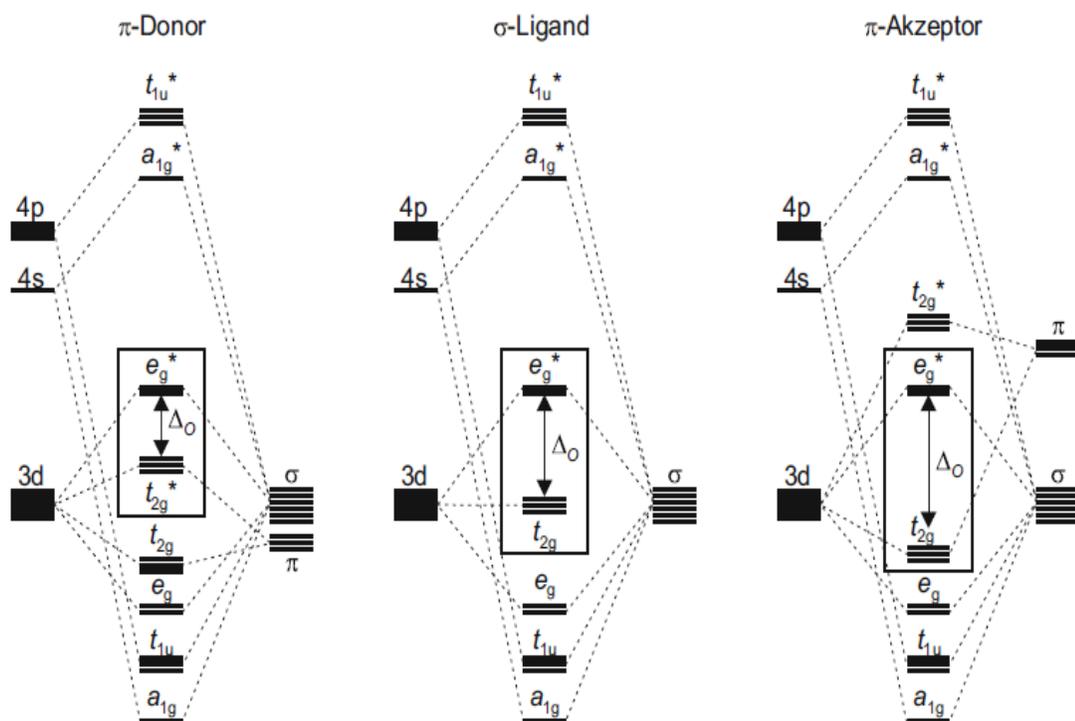
π -Donor



π -Akzeptor

Abb. 4.18 MO-Schema eines Komplexes mit Liganden ohne π -Effekte (mitte), mit π -Donor-Liganden (π -Basen, links) und mit π -Akzeptor-Liganden (π -Säuren, rechts). Das π -Bindungsverhalten hat einen deutlichen Einfluss auf die Aufspaltung Δ_O des Ligandenfeldes. π -Akzeptor-Liganden führen zu einer Erhöhung von Δ_O , weswegen z. B. der Carbonyl-Ligand zu den Starkfeldliganden in der spektrochemischen Reihe gehört

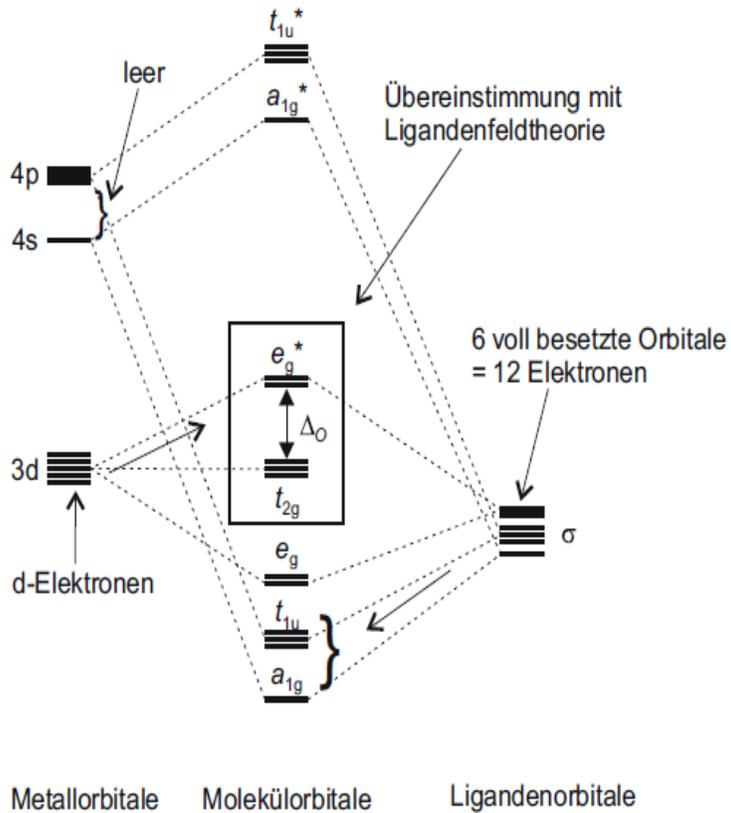
Koordinationschemie



- Bei π -Donor-Liganden wird die Aufspaltung kleiner und bei π -Akzeptor-Liganden die Aufspaltung Δ_O größer als im System ohne π -Bindungen
- Damit können wir erklären, warum CO ein Starkfeldligand ist und Fluorid als Schwachfeldligand am anderen Ende der spektrochemischen Reihe steht.

- Ammoniak und Pyridine gehören zu den Liganden ohne deutliche π -Effekte. Sie stehen in der spektrochemischen Reihe in der Mitte.

Koordinationschemie



MO-Schema eines σ-Komplexes

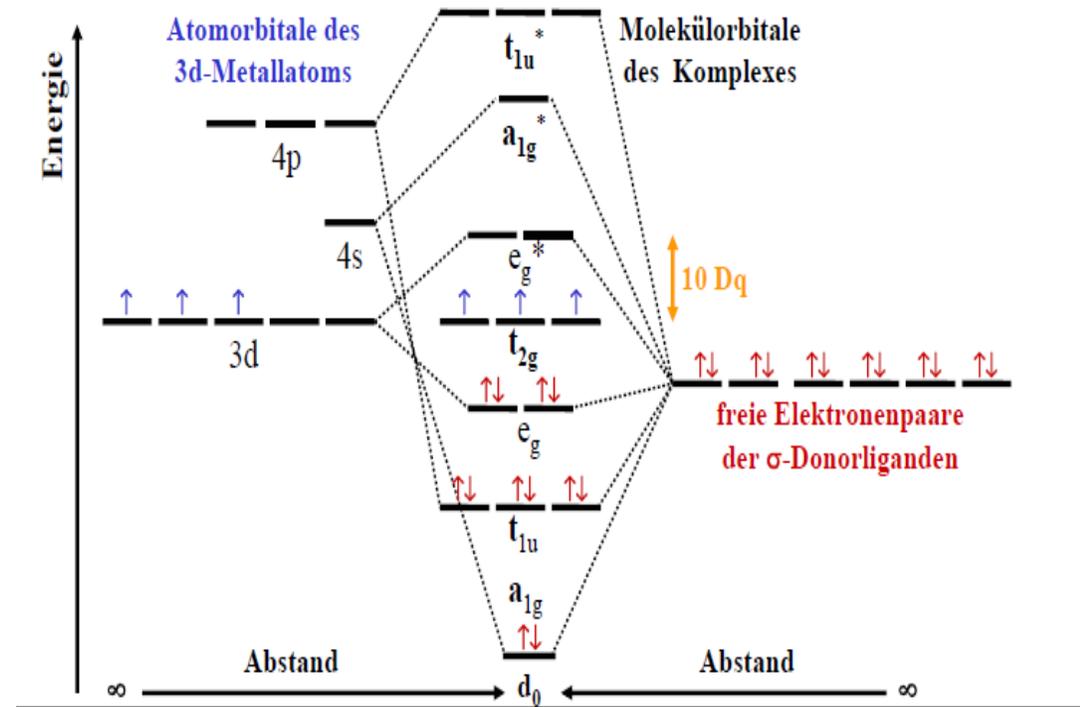


Abb. 4.17 MO-Schema eines oktaedrischen σ -Komplexes. Die sechs Orbitale der Liganden sind voll besetzt. Die zwölf Elektronen füllen im Komplex die sechs energieärmsten Orbitale (a_{1g} , t_{1u} und e_g) auf. Die Elektronen aus den d-Orbitalen des Metalls werden nun auf die t_{2g} und e_g^* -Orbitale verteilt. In Übereinstimmung mit der Ligandenfeldtheorie bestimmt die Aufspaltung zwischen den Orbitalen, ob dabei die Hundsche Regel (kleine Aufspaltung Δ_0 , high-spin-Komplex) oder das Pauli-Prinzip (große Aufspaltung Δ_0 , low-spin-Komplex) angewendet wird

Koordinationschemie



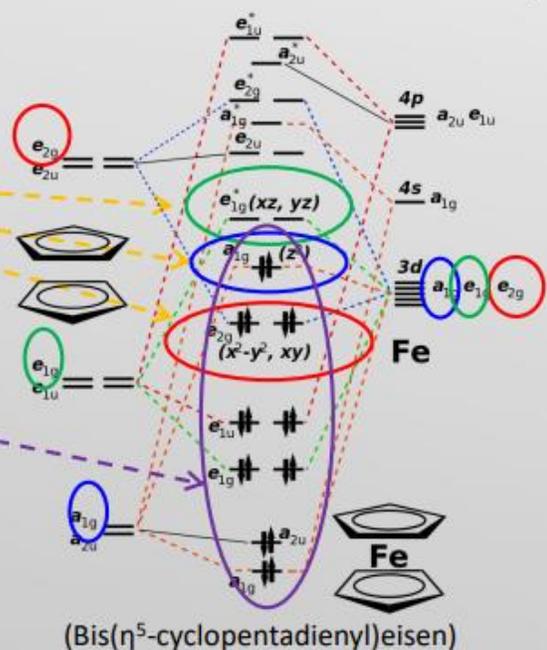
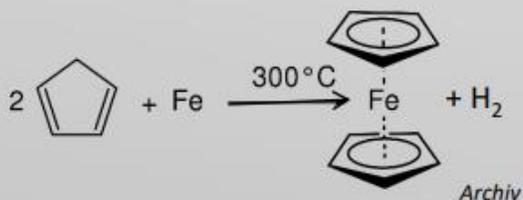
MO-Theorie liefert ein genaueres Bild der Komplexstruktur

*auch die Liganden werden
quantenmechanisch behandelt*

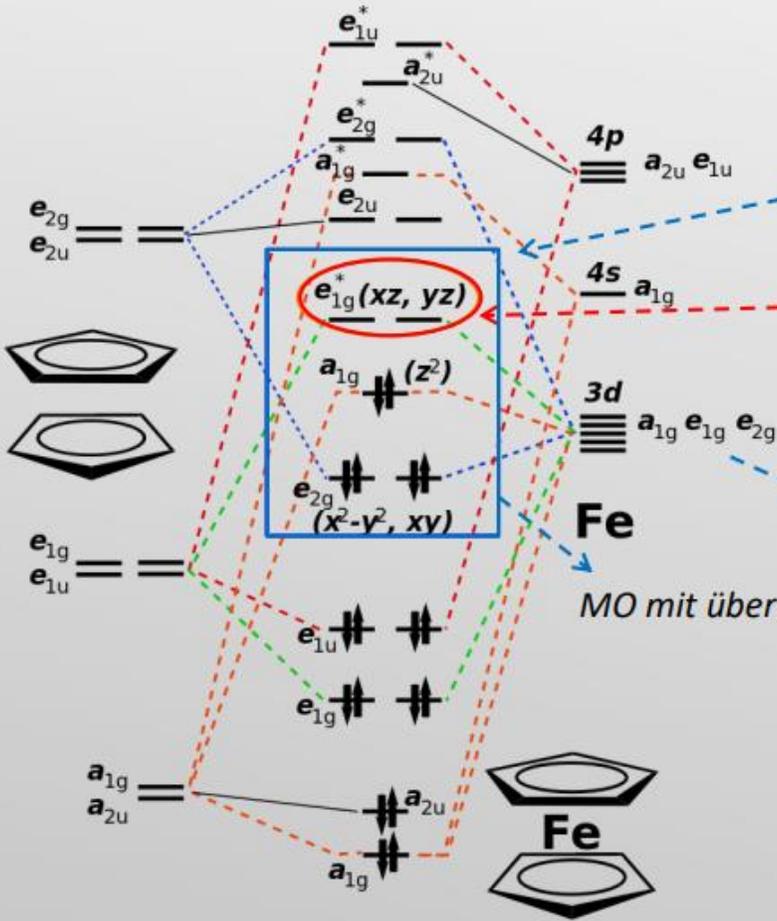
Nur die MO-Theorie liefert ein Verständnis des kovalenten Bindungsanteils bei Komplexen mit stark gebundenen Liganden (mit π -Rückbindung), wie CO, CN^- , NO, PR_3 , $\pi\text{-C}_n\text{H}_m$, etc.

Beispiel: Ferrocen $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$ (pentahapto Koordination; ein Metallocen; Sandwichstruktur)

- Atomorbitale geeigneter Energie und Symmetrie bilden Molekülorbitale, die sich über das ganze Molekül erstrecken
- Liefert Erklärung für: Stellung der Liganden in der spektrochemischen Reihe, 18-Elektronen-Regel



Koordinationschemie



- Aber: Kompliziert und oft nicht sehr intuitiv
- das resultierende **Aufspaltungsmuster** ist dasselbe wie bei der Kristallfeld- und der Ligandenfeldtheorie (*die Orbitale, die in Richtung der Liganden zeigen, werden am stärksten beeinflusst*).

$Fe^{2+} d^6$

MO mit überwiegendem Metallcharakter

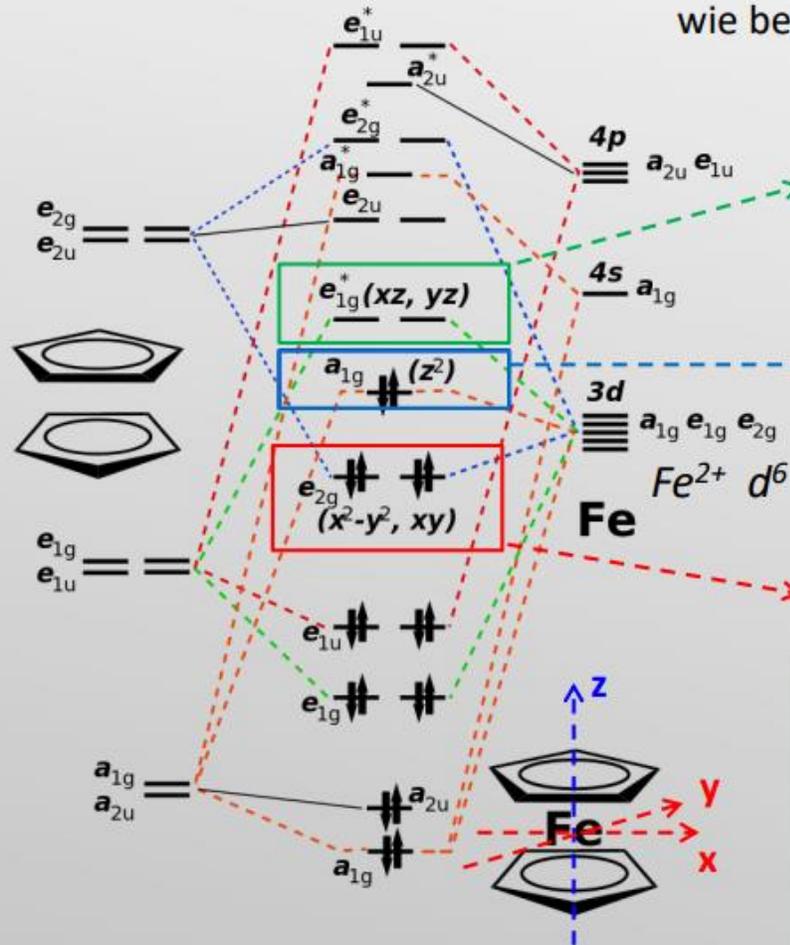


Archiv

Koordinationschemie



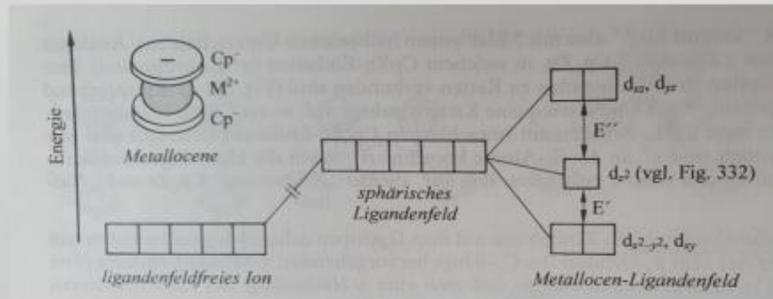
Das resultierende Aufspaltungsmuster ist dasselbe wie bei der Kristallfeld-/Ligandenfeldtheorie



am stärksten destabilisiert werden die Orbitale d_{xz} und d_{yz} , die vollständig zu den Ringen zeigen

das d_z^2 Orbital tritt nur mit einem Teil in Wechselwirkung und liegt in der Mitte

die Orbitale in der xy -Ebene (d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$) treten kaum in Wechselwirkung mit den Cp-Liganden und sind daher energetisch begünstigt

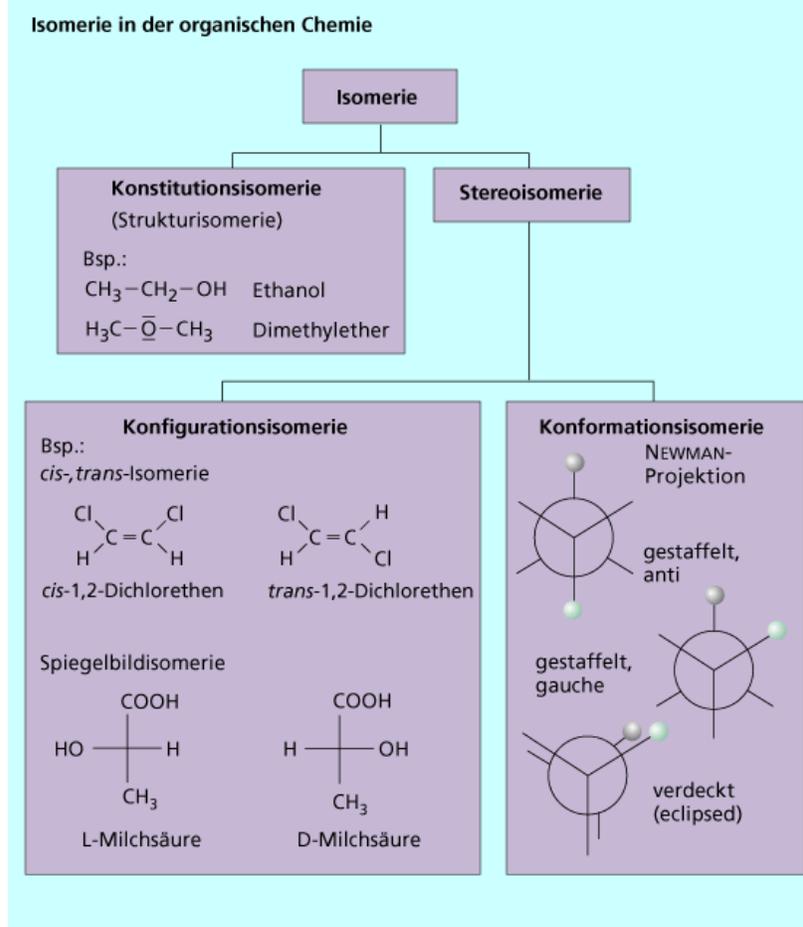
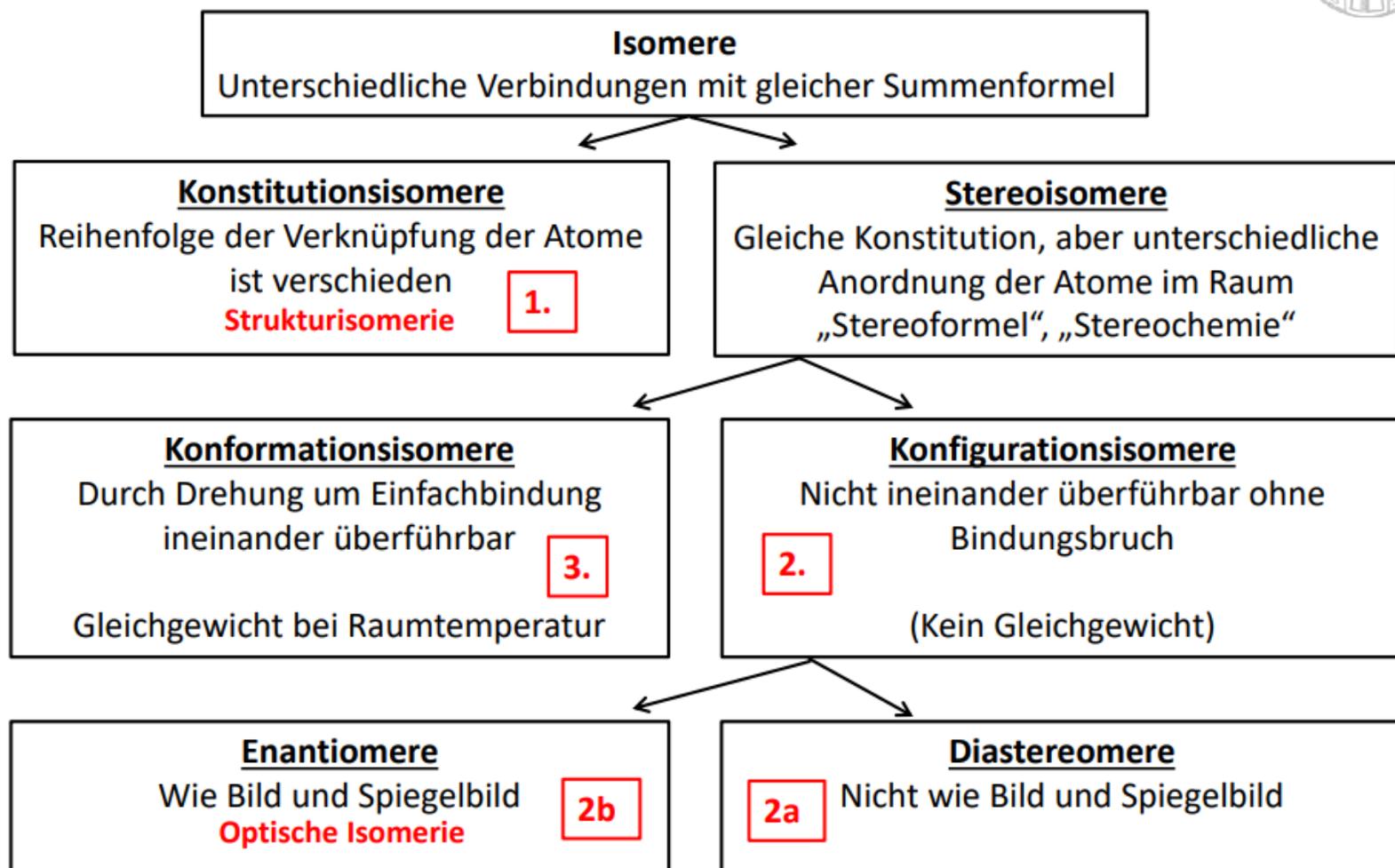


Stex-Aufgabenbeispiele

Stex-Aufgabenbeispiele:

- 3.2 Zeichnen Sie Strukturbilder für alle möglichen Stereoisomere folgender Verbindungen und benennen Sie die vorliegende Isomerieart (py = Pyridin, en = Ethylendiamin): $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)\text{py}]$, $[\text{PtCl}_2(\text{py})_2]$, $[\text{CoCl}_2(\text{py})_2]$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ und $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]!$ Beschreiben Sie die Geometrie des jeweiligen Koordinationspolyeders (z. B. tetraedrisch, quadratisch-pyramidal, oktaedrisch usw.)!

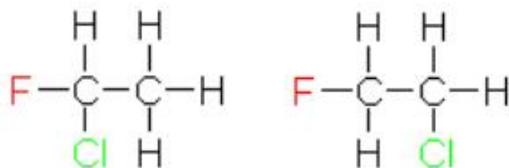
Koordinationschemie



Koordinationschemie



1. Konstitutionsisomerie: Strukturisomerie



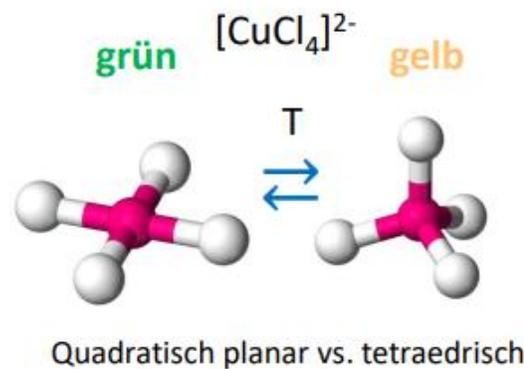
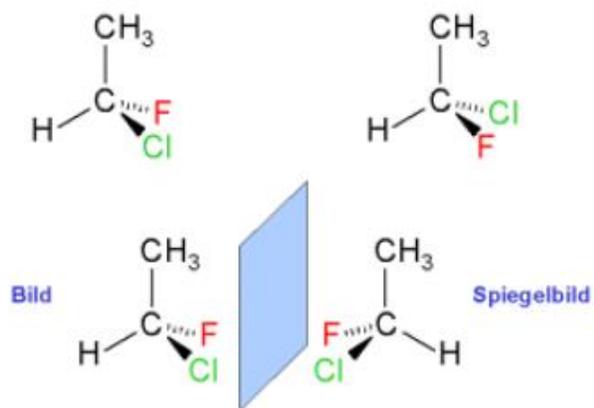
3. Stereoisomerie-Konformationsisomerie (Konformere, Rotamere)



nicht verschiedene Verbindungen



2. Stereoisomerie-Konfigurationsisomerie:



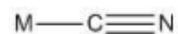
Koordinationschemie



1. Konstitutionsisomerie: Strukturisomerie (Bindungen anders geknüpft)

1a. Bindungsisomerie (Salzisierung)

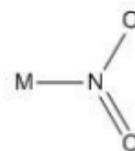
Gleicher Ligand kann über verschiedene Atome an das Zentralteilchen binden (CN^- , SCN^- , NO_2^-)



Cyanido



Isocyanido



Nitro



Nitrito

Archiv

1b. Koordinationsisomerie

Bei Verbindungen, bei denen Anion und Kation Komplexe sind



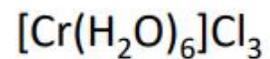
Koordinationschemie

1c. Ionenisomerie

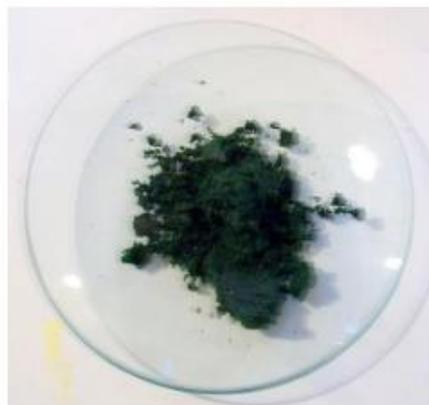
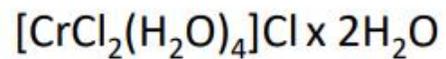
Ligand kann im Komplex gebunden oder als Gegenion vorliegen



Spezialfall **Hydratisomerie**: Wasser liegt gebunden oder als Kristallwasser vor



Archiv



Archiv

Koordinationschemie

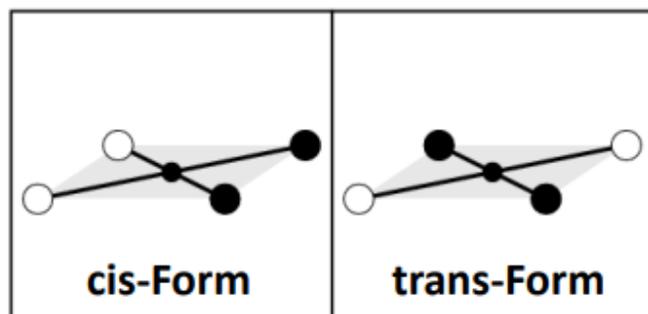
2. Konfigurationsisomere (Stereoisomerie)

Komplexe, die dieselbe chemische Zusammensetzung und Ladung, aber einen verschiedenen räumlichen Bau haben, nennt man **stereoisomer**.

2a. Diastereomerie

cis-trans-Isomerie (oktaedrische und quadratisch-planare Komplexe)

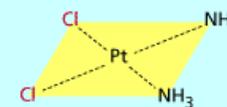
cis-trans-Isomerie im quadratisch planaren Komplexen:



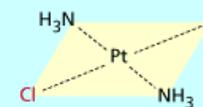
$[MA_2B_2]$
Diastereomere

Archiv

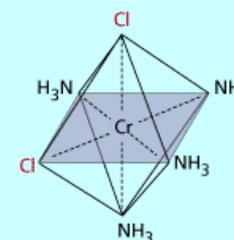
Beispiele für *cis/trans*-Isomerie bei Komplexen



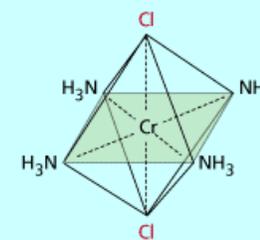
cis-Form



trans-Form



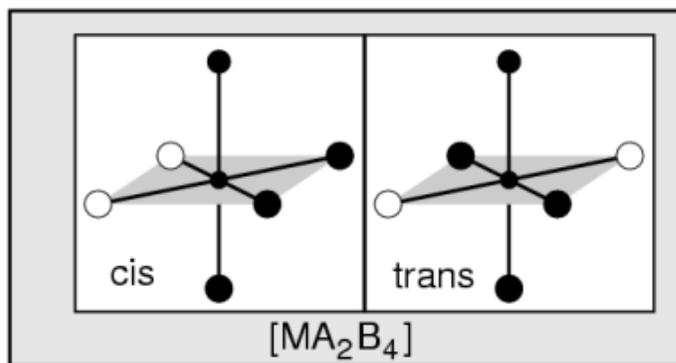
cis-Form



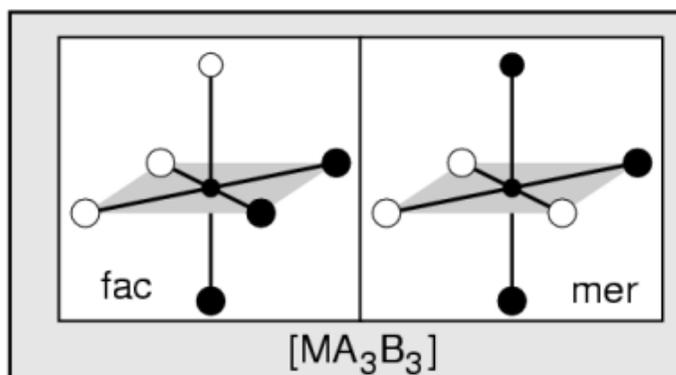
trans-Form

Koordinationschemie

cis-trans-Isomerie im Oktaeder:

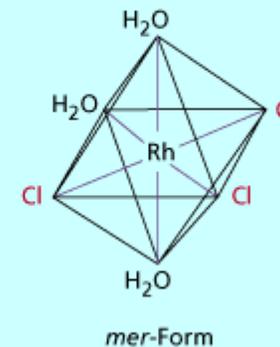
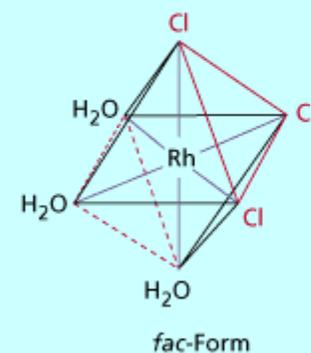


fac-mer-Isomerie im Oktaeder (facial und meridional):



Archiv

Beispiele für fac/mer-Isomerie bei Komplexen



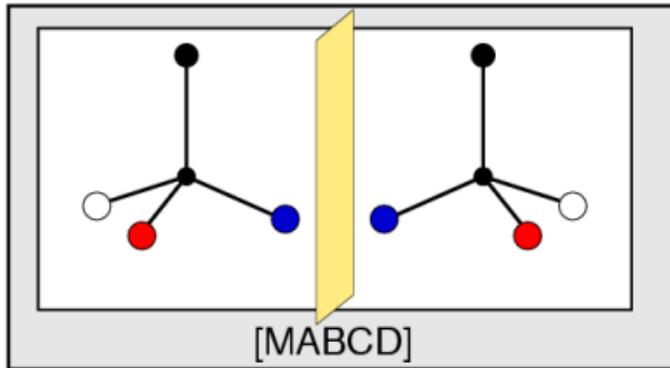
<https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie-abitur/artikel/isomerie-von-komplexverbindungen>

Koordinationschemie

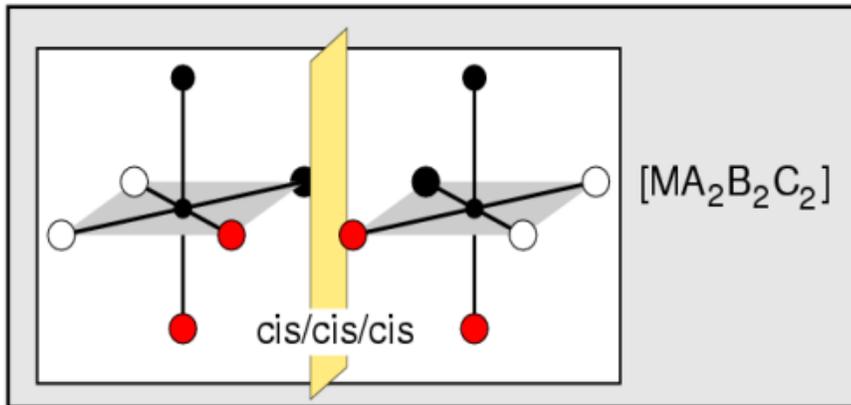
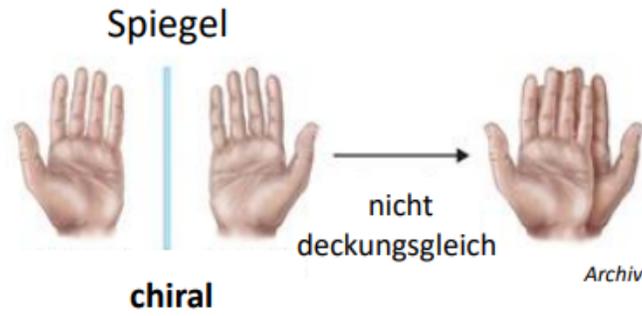


2b. Optische Isomerie (Spiegelbildisomerie)

→ Isomere (Enantiomere) verhalten sich wie Bild und Spiegelbild



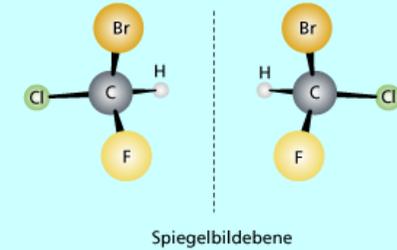
Archiv



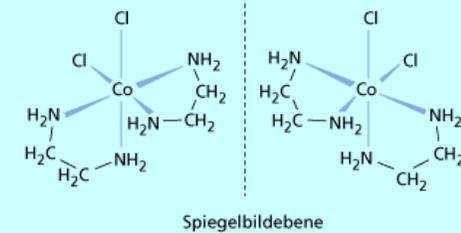
Archiv

Beispiele für Spiegelbildisomerie (optische Isomerie) bei Komplexen

Die optische Isomerie bei tetraedischen Komplexen entspricht der Spiegelbildisomerie bei folgendem organischen Molekül:



optische Isomerie bei oktaedrischen Komplexen:



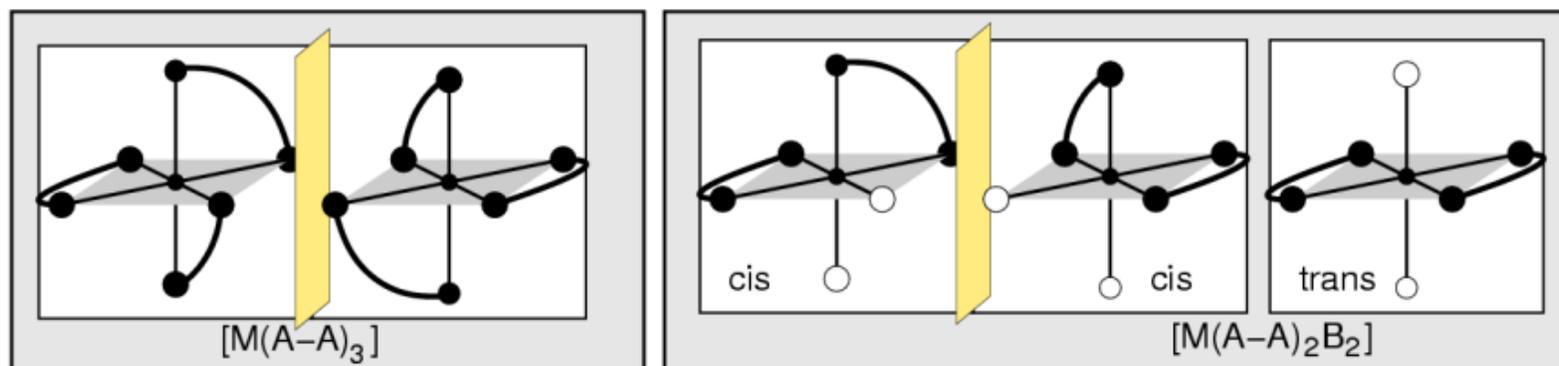
<https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie-abitur/artikel/isomerie-von-komplexverbindungen>

Koordinationschemie



Helikalität zweier "windschiefer Geraden" Chiralität von Tris- und Bis(chelat)-Komplex

Δ -/ λ -Formen: Δ rechts drehend, Λ links drehend



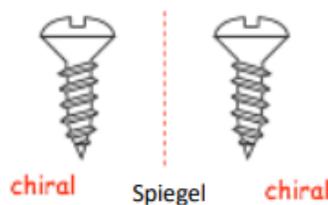
Δ -Form

Λ -Form

Δ -Form

Λ -Form

Δ - Rechtshändige Schraube



Λ - Linkshändige Schraube