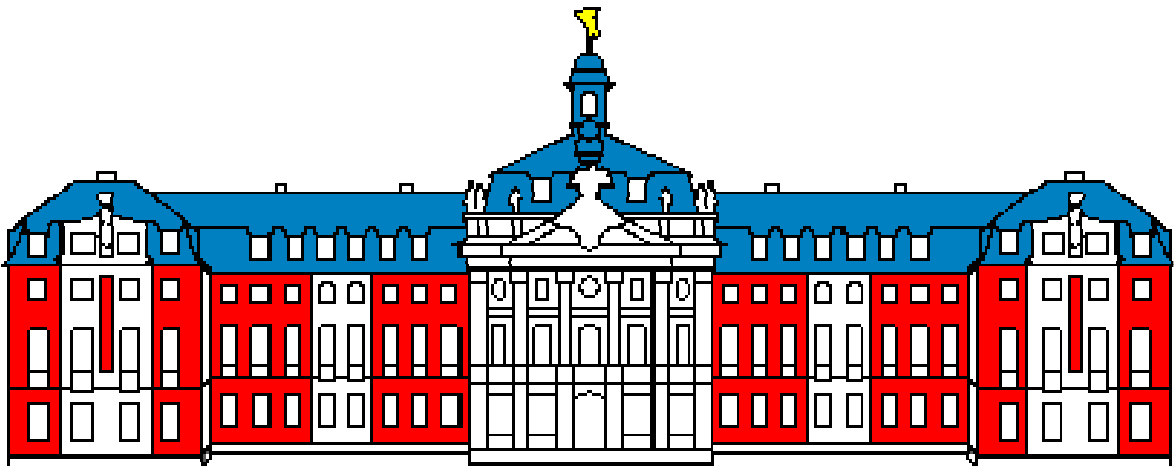


# Zusatzinformation zum Anorganisch Chemischen Grundpraktikum

## 3. Teil: Komplexe



Dr. A. Hepp

(29.06.2011)

# Nomenklatur von Komplexverbindungen

## Allgemeines:

Im Mittelpunkt einer Komplexverbindung steht das Zentralatom / -ion

Das Zentralatom ist umgeben von Liganden.

Anzahl der Liganden: Koordinationszahl (häufige KZ: 2, 4 und 6)

## Kationische Komplexe:

Anzahl der Liganden	Di
Liganden :	<u>ammin</u>
Zentralteilchen:	Silber
Oxidationszahl:	(I)
Anion:	chloride >>>> Diamminsilber(I)-chlorid

Anzahl der Liganden: mono, di, tri, tetra, penta, hexa

## Liganden

anionische Liganden: Endung **-o**:

F <sup>-</sup>	fluoro
Cl <sup>-</sup>	chloro
Br <sup>-</sup>	bromo
OH <sup>-</sup>	hydroxo
O <sup>2-</sup>	oxo
S <sup>2-</sup>	thio
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitro
CN <sup>-</sup>	cyano

neutrale Liganden:

H <sub>2</sub> O	aqua
NH <sub>3</sub>	ammin
CO	carbonyl
NO	nitrosyl

## Anionische Komplexe:

Kation:	Kalium
Anzahl der Liganden:	hexa
Liganden:	cyano
Zentralteilchen:	ferrat
Oxidationszahl:	(II)
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Kalium-hexacyanoferrat(II)

## Lateinische Namen für Zentralatome:

Blei	plumpum
Eisen	ferrum
Zinn	stannum
Kupfer	cuprum
Silber	argentum
Gold	aurum
Quecksilber	mercurium

## Formel:

Zentralatom wird zuerst geschrieben

Es folgen die Liganden:

- zuerst anionische,
- dann neutrale

Komplex von [ ] umschlossen

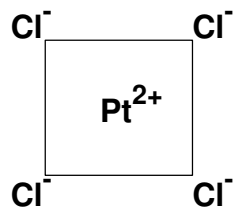
Ionen der äußeren Sphäre:

- Kationen schreibt man vor das komplexe Anion
- Anionen schreibt man hinter das komplexe Kation

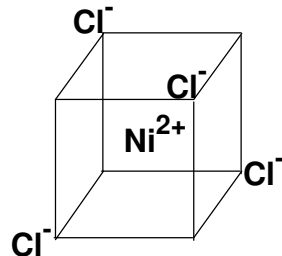
## Räumlicher Bau von Komplexen, Isomerie



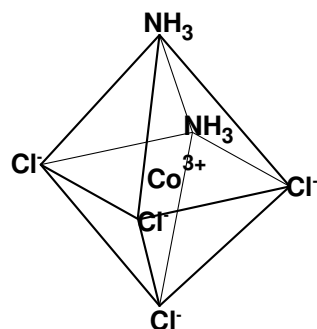
linear KZ 2



quadratisch planar KZ 4



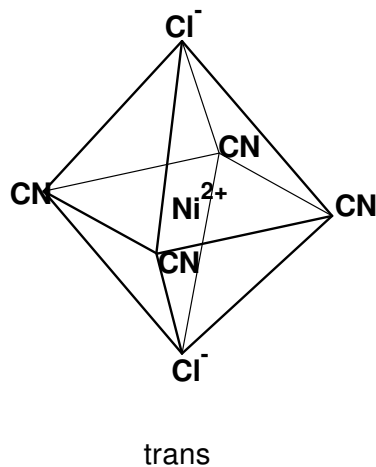
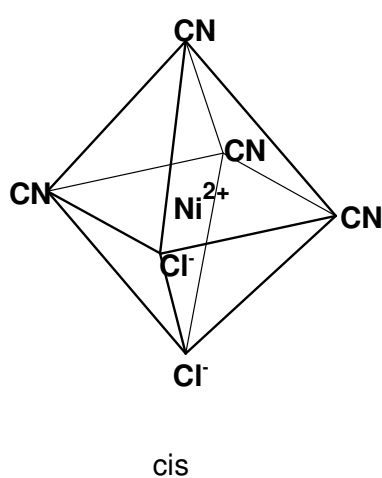
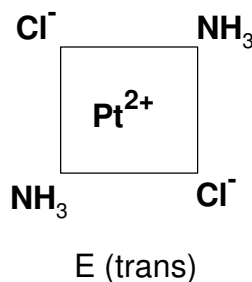
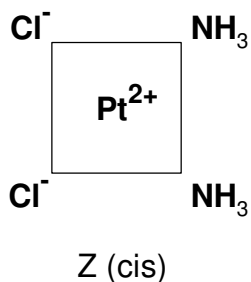
tetraedrisch KZ 4



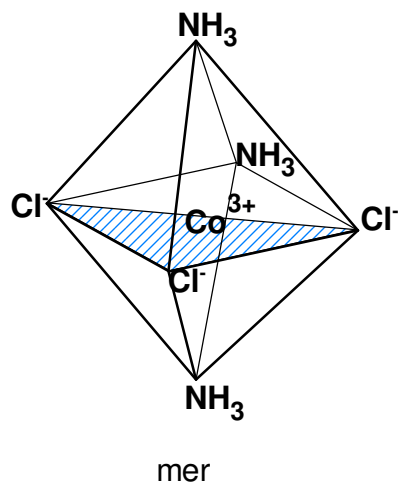
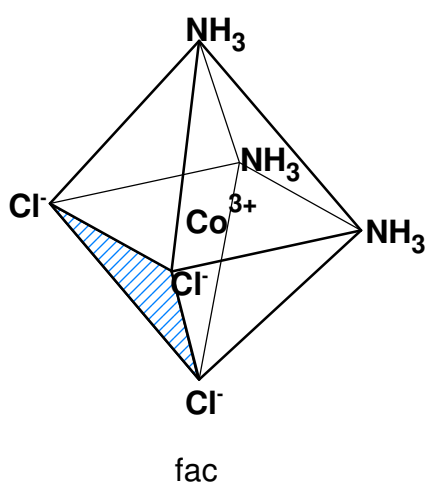
oktaedrisch KZ 6

## Konfigurationsisomere

Bei den quadratisch-planaren Komplexen sowie den oktaedrischen Komplexen gibt es zwei mögliche geometrische Anordnungen der Liganden. (cis/ trans-Isomerie)



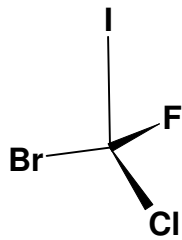
Bei den oktaedrischen Komplexen gibt es außerdem fac (facial)- und mer (meridional)-Isomerie



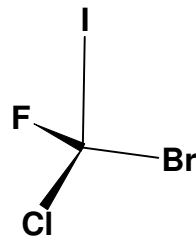
Liganden liegen: auf einer Fläche (engl. face)

auf einer Ebene bzw. einem Meridian

## Optische Isomerie (Spiegelbildisomerie)

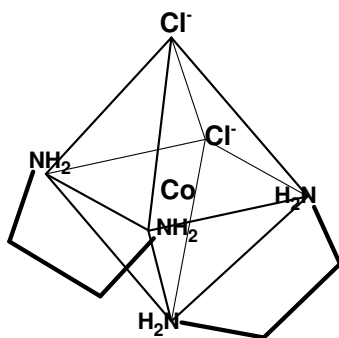


Spiegelbild

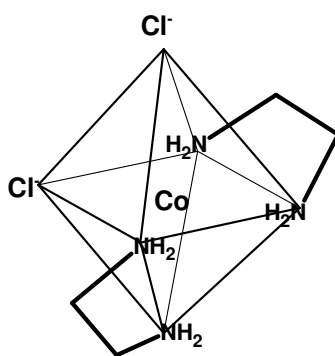


Bild

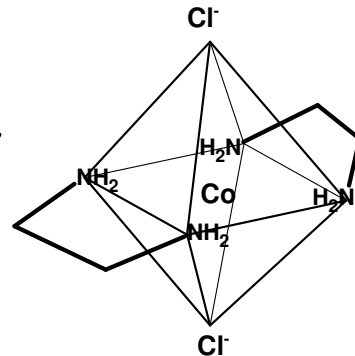
Chelat-Liganden (z.B. Ethylendiamin = en)



cis-  $\Delta$ - Form

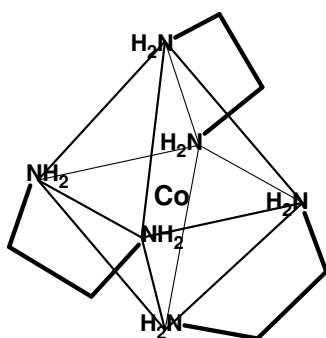


cis-  $\Lambda$ - Form

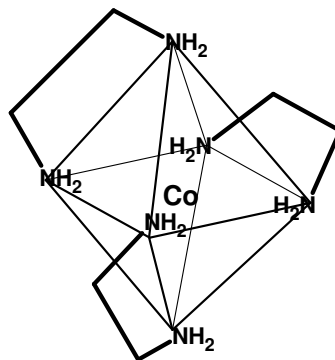


trans

Enantiomerenpaar



$\Delta$ - Form



$\Lambda$ - Form

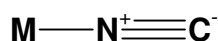
Enantiomerenpaar

(siehe Versuch 79)

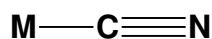
Optische Isomerie bezeichnet man auch als enantiomorph.

## Bindungsisomerie (Salzisierung)

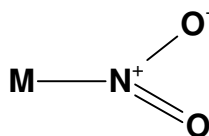
Sie tritt auf, wenn z.B.  $\text{CN}^-$  oder  $\text{NO}_2^-$  durch verschiedene Atome an das Zentralatom gebunden sind.



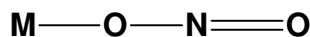
Isocyano-Komplex



Cyano-Komplex



Nitro-Komplex

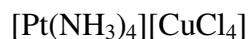
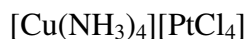
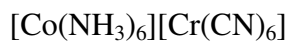


Nitrito-Komplex

## Koordinationsisomerie

Sie tritt bei Verbindungen auf, bei denen Anionen und Kationen Komplexe sind.

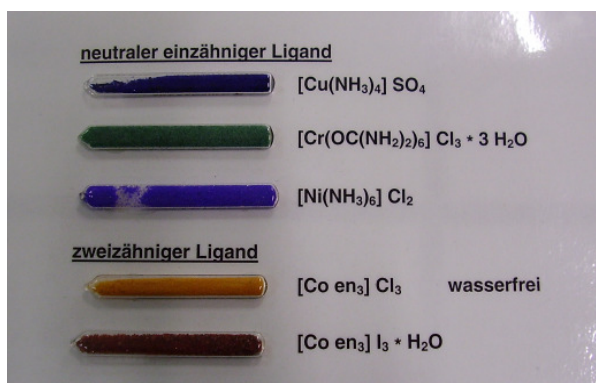
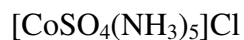
Beispiele:

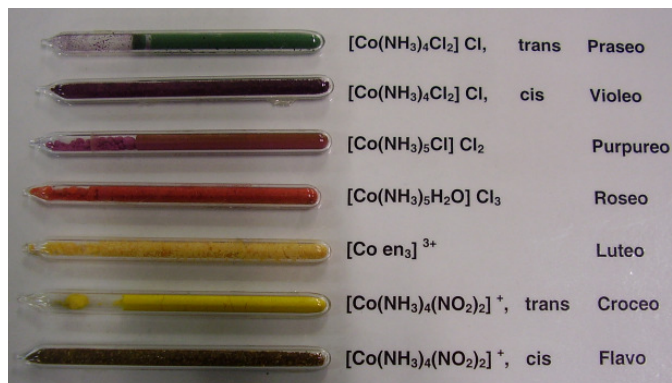


## Ionenisomerie

In einer Verbindung kann ein Ion als Ligand im Komplex oder außerhalb des Komplexes gebunden sein. In der Lösung treten dann verschiedene Ionen auf.

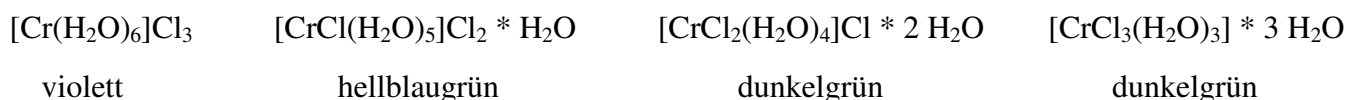
Beispiel





Lit.: Chemie in unserer Zeit, 2002, Nr.3, S. 168 ff

### Ein spezieller Fall der Ionenisomerie ist die Hydratisomerie (siehe Versuch 87).

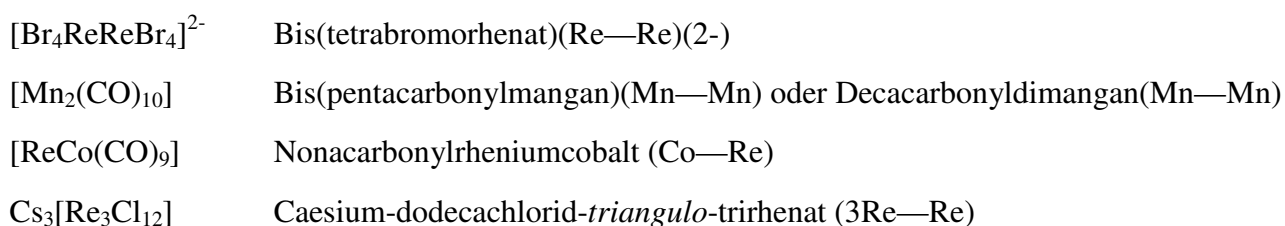


[Holleman, Wiberg ; 101. Auflage ; S. 1449; 102. Auflage ; S. 1573]

## Nomenklatur für zweikernige Komplexe

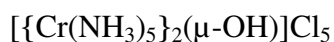
### Metall-Metall-Bindungen

Metall-Metall-Bindungen können im Namen durch kursiv geschriebene Atomsymbole der entsprechenden Metalle angegeben werden, getrennt durch einen langen Strich und in runden Klammern eingeschlossen. Dieser Ausdruck steht nach dem Namen der Zentralatome und vor der Ladung.

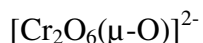


## Brückenliganden

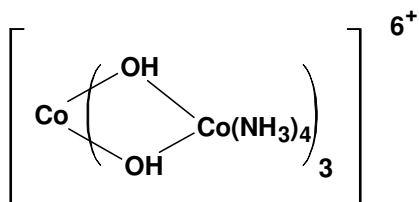
Brückenliganden werden, soweit sie sich spezifizieren lassen, durch den griechischen Buchstaben  $\mu$  vor dem Ligandennamen gekennzeichnet und von diesem durch einen Bindestrich getrennt.



$\mu$ -Hydroxo-bi(pentamminchrom)(5+)-pentachlorid



m-Oxido-Hexaoxiddichromate(2-) (siehe Versuch 74)



Dodecammin-1 $\kappa^4$ N,2 $\kappa^4$ N,3 $\kappa^4$ N-hexa- $\mu$ -hydroxido-1:4 $\kappa^4$ O; 2:4 $\kappa^4$ O;3:4 $\kappa^4$ O-tetracobalt(6+)

## Unsymmetrische Einheiten

Wenn es notwendig ist, wird das Symbol Kappa,  $\kappa$ , mit den kursiv geschriebenen Symbolen der Donoren zur Angabe der koordinierenden Atome und deren Anordnung verwendet. Eine Anordnung als Brücke und eine unsymmetrische Verteilung der Liganden werden durch den numerischen Lokanten des Zentralatoms angegeben, an das der Ligand gebunden ist. Der numerische Lokant des Zentralatoms wird auf in der Zeile direkt vor  $\kappa$  gesetzt. So bedeutet (Benzenthio-1 $\kappa$ S), dass das Schwefelatom von Benzenthioat an das Zentralatom 1 gebunden ist. Ein Exponent wird verwendet, um die Anzahl der gleichartig an das vorgegebene Zentralatom koordinierten Atome anzugeben.



Octachlorido-1 $\kappa^4$ Cl,2 $\kappa^4$ Cl-dirhenate(Re—Re)(2-)

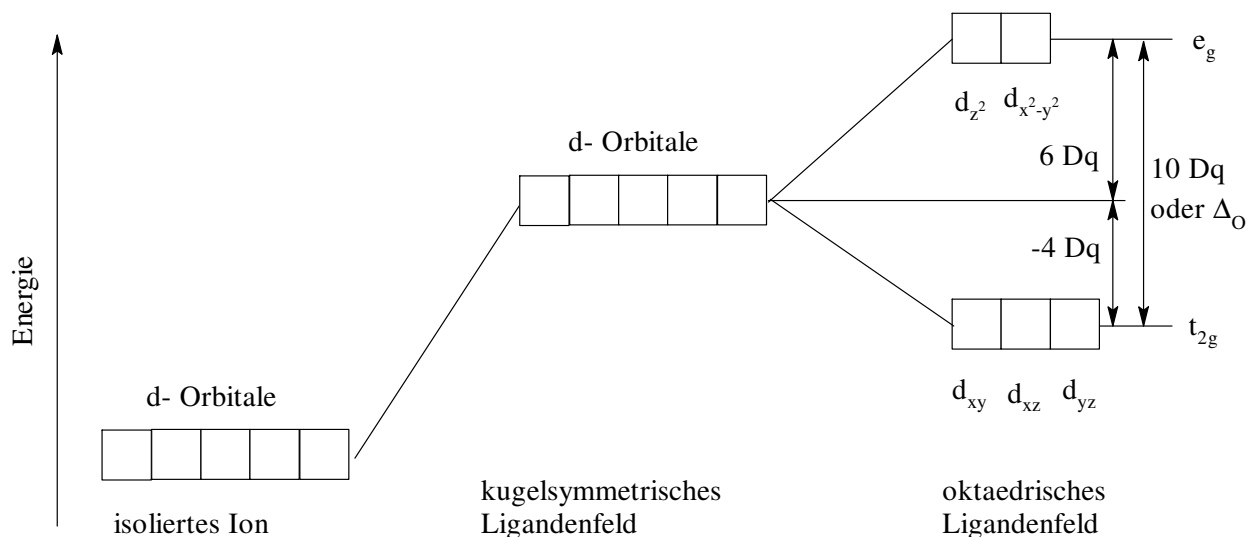


Nonacarbonyl-1 $\kappa^5$ C,2 $\kappa^4$ C-rheniumcobalt(Re—Co)



# Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)

Aufspaltung der d-Orbitale am Beispiel eines oktaedrischen Komplexes



Die d-Orbitale besitzen unterschiedliche Lagen im Raum / kartesischen Koordinatensystem:

$d_{x^2-y^2}$ ;  $d_{z^2}$  liegen auf den Achsen; zeigen auf die Ecken eines Oktaeders

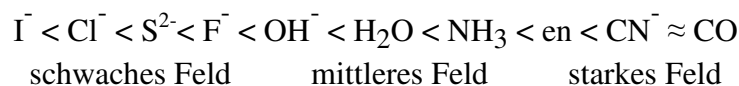
$d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  liegen zwischen den Achsen; zeigen auf die Ecken eines Tetraeders

## Die Spektrochemische Reihe

Die Größe der Aufspaltung ist vom Liganden und dem Metallion abhängig.

### a. Ligand:

Ordnet man die Liganden nach ihrer Fähigkeit, d-Orbitale aufzuspalten, erhält man eine Reihe, die spektrochemische Reihe genannt wird. Die Reihenfolge gilt für die häufiger vorkommenden Liganden.

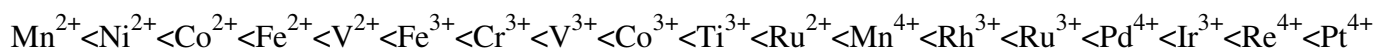


### b. Metallionen:

Bei gleichen Liganden wächst  $\Delta$  mit der Hauptquantenzahl der d-Orbitale der Metallionen:  $5d < 4d < 3d$ .

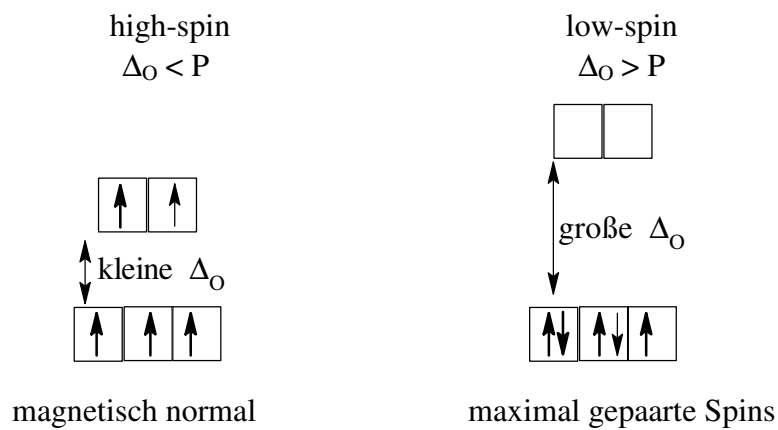
Eine Zunahme von  $\Delta$  erfolgt auch, wenn die Ladung des Zentralions erhöht wird. Zum Beispiel ist  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ein high-spin-,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ein low-spin-Komplex. z.B.:  $\text{Mn}^{2+} < \text{Mn}^{4+}$  oder  $\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$

Damit ergibt sich folgende Reihe:



## Spez. Fall für Metallionen mit $d^4$ bis $d^7$ Elektronenkonfiguration

Hier gibt es zwei Möglichkeiten. Ist die Aufspaltungsenergie ( $\Delta_O$ ) größer als die Spinpaarungsenergie ( $P$  – Paarbildungsenergie), so entsteht ein low Spin Komplex und umgekehrt.



## $\Delta$ -Werte in kJ/mol von einigen oktaedrischen Komplexen

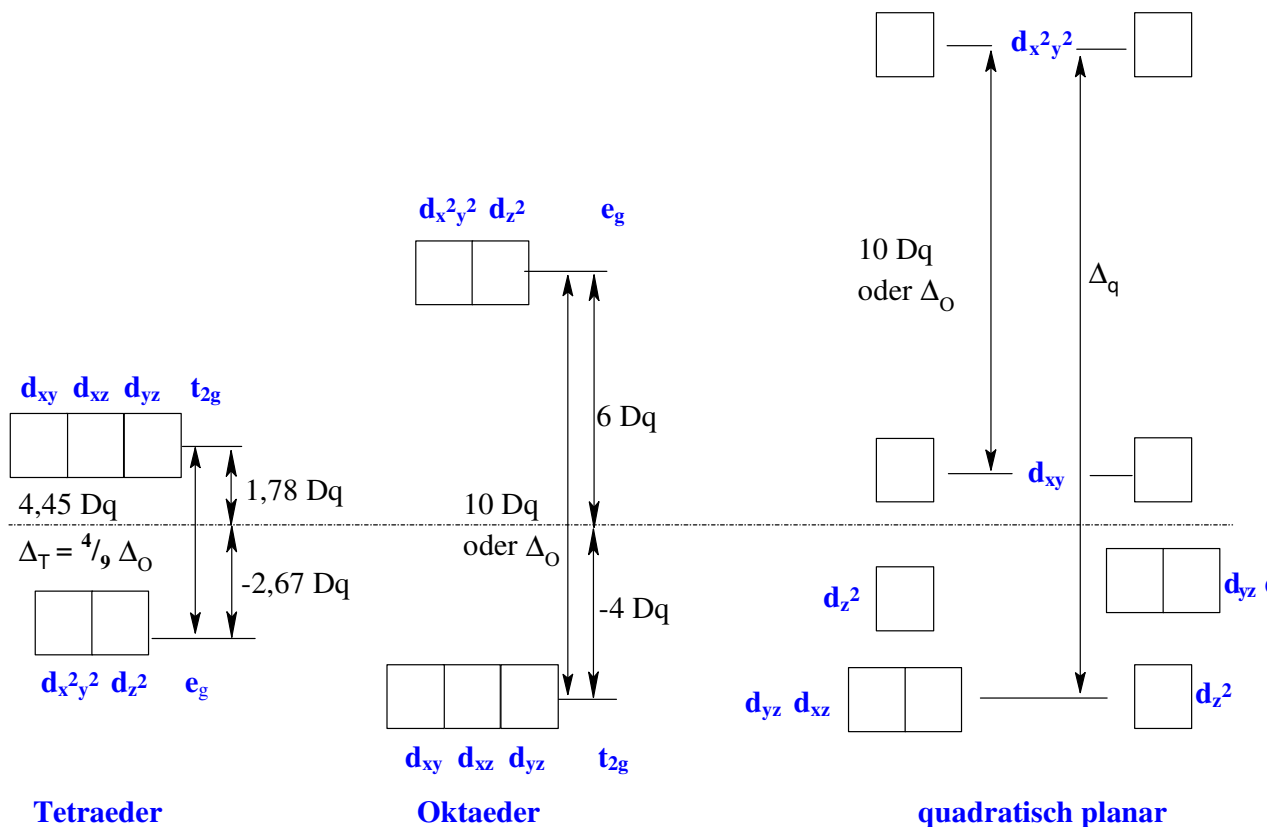
Zentralion \ Ligand		$Cl^-$	$F^-$	$H_2O$	$NH_3$	$CN^-$
3d <sup>1</sup>	$Ti^{3+}$	---	203	243	---	---
3d <sup>2</sup>	$V^{3+}$	---	---	214	---	---
3d <sup>3</sup>	$Cr^{3+}$	158	182	208	258	318
3d <sup>4</sup>	$Cr^{2+}$	---	---	166 hs	---	---
	$Mn^{3+}$	---	---	251	---	---ls
3d <sup>5</sup>	$Mn^{2+}$	---	---	93 hs	---	---
	$Fe^{3+}$	---	---	164 hs	---	419 ls
3d <sup>6</sup>	$Fe^{2+}$	---	---hs	124 hs	---	395 ls
	$Co^{3+}$	---	156 hs	218ls	274 ls	401 ls
3d <sup>7</sup>	$Co^{2+}$	---	---	111 hs	122 hs	---
3d <sup>8</sup>	$Ni^{2+}$	87	---	102	129	---
4d <sup>6</sup>	$Rh^{3+}$	243 ls	---	323ls	408 ls	---
5d <sup>6</sup>	$Ir^{3+}$	299 ls	---	---	490 ls	---

hs: high-spin, ls: low-spin

Holleman, Wiberg; 101. Auflage ; S. 1253; bzw. 102. Auflage ; S. 1358

Riedel; 6. Auflage ; S. 686 bzw. Riedel / Jamiak, 7. Auflage ; S. 696

## Aufspaltung im Vergleich bei unterschiedlicher Koordination



Da die Aufspaltung im Tetraederfeld nur halb so groß ist, wie die der entsprechenden Oktaederfeldaufspaltung, liegen nur selten low-Spin Komplexe vor, d.h. in der Regel liegen high-Spin-Komplexe vor.

Bei quadratisch koordinierten Metallionen können sogar drei Varianten auftreten. Low-, high- und intermediate-Spin Komplexe. Des Weiteren können die Lagen der d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitale je nach Wechselwirkung stärker oder schwächer abgesenkt werden als die d<sub>yz</sub>/d<sub>xz</sub>-Orbitale.

### Berechnung der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)

Die LFSE lässt sich einfach berechnen, da der Schwerpunkssatz gilt.

Die Aufspaltung im Oktaedrischem Ligandenfeld beträgt 10 Dq (=Δ<sub>O</sub>). Somit liefert jedes Elektron welches das energetisch günstigere Niveau besetzt -4 Dq und jedes Elektron welches das höhere Niveau besetzt 6 Dq.

Oktaeder	Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) in Dq-Einheiten										
	d0	d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	d9	d10
high spin	0	-4	-8	-12	-6	0	-4	-8	-12	-6	0
low spin					-16	-20,0	-24	-18			

Die Aufspaltung im Tetraedrischem Ligandenfeld beträgt 4,45 Dq (=4/9 Δ<sub>O</sub>). Somit liefert jedes Elektron welches das energetisch günstigere Niveau besetzt -2,67 Dq und jedes Elektron welches das höhere Niveau besetzt 1,78 Dq.

## **Literatur & Dank:**

Vorbereitung des IAAC, für Überlassung der Bilder

Nomenklatur der Anorganischen Chemie, 1990

Nomenclature of Inorganic Chemistry, 2005, RSC Publishing

Chemie in unserer Zeit, 2002, Nr.3, S. 168 ff

Riedel - Anorganische Chemie; Auflage 6 und 7.

Holleman/Wiberg -Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Auflage 101 und 102.

<http://de.wikipedia.org/wiki/>

<http://www.experimentalchemie.de/>

<http://infos.aus-germanien.de/>

<http://www.crystalgrowing.com/>

und allen anderen die Ihre Sachen ins Netz gestellt haben.