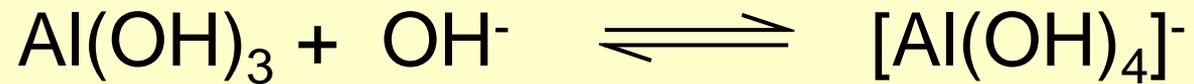
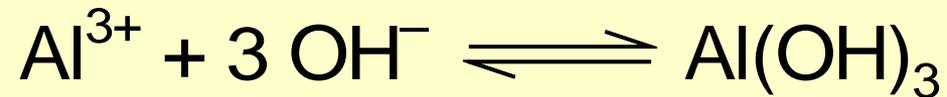


Komplexbildung – Beispiel wässrige Lösungen von Aluminium(III)



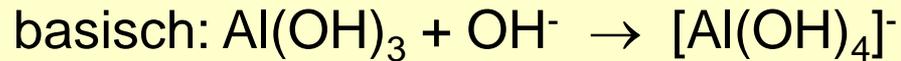
Tetrahydroxoaluminat (III)

Hydrate

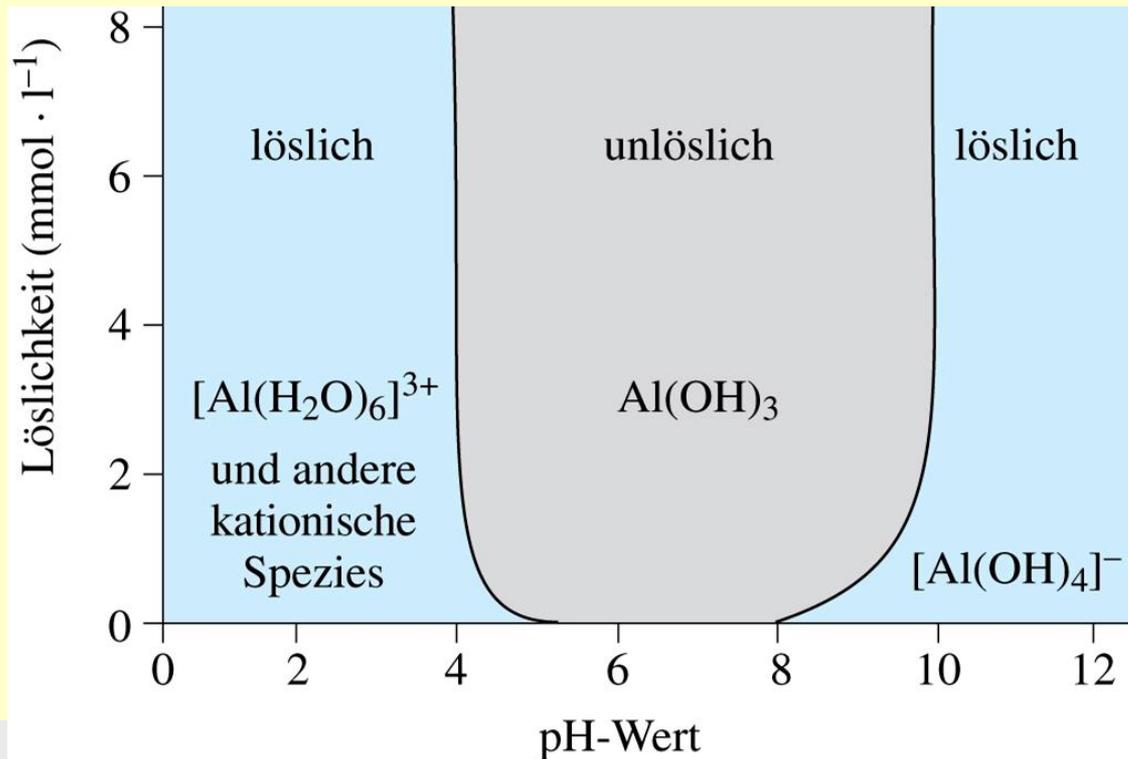
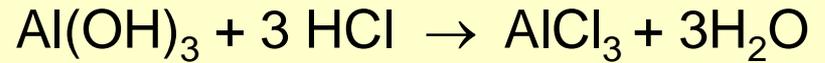
Amphoterer Verhalten von Hydroxiden (z.B. Al^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}):

→ löslich sowohl in Säure als auch in Base

Reaktionen:



sauer:

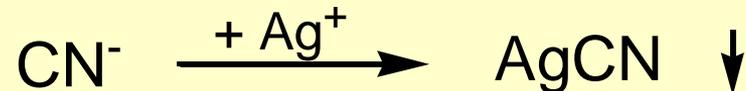
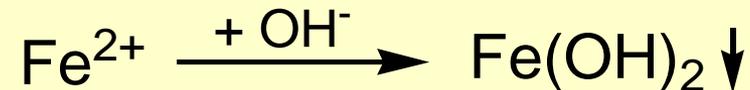


Konzept der Komplexverbindungen (Alfred Werner ~1900)

Beispiel: „Blutlaugensalz“

Summenformel Verbindung: $K_4Fe(CN)_6$

Typische Reaktionen der Komponenten:



aber:

$K_4Fe(CN)_6 + OH^-$ führt zu keiner Fällung

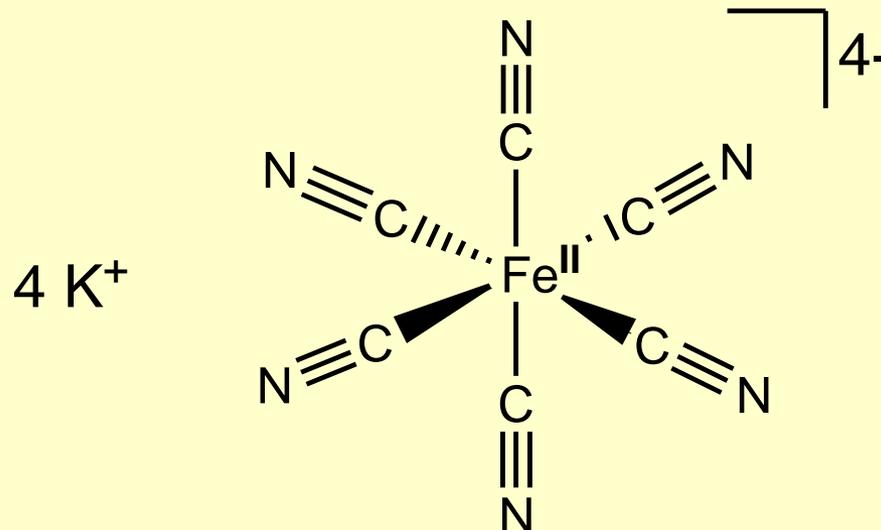
$K_4Fe(CN)_6 + Ag^+$ führt zur Bildung eines
farbigen Niederschlags

Konzept der Komplexverbindungen (Alfred Werner ~1900)

Beispiel: „Blutlaugensalz“

Summenformel Verbindung: $K_3Fe(CN)_6$

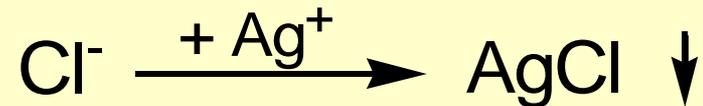
- typische Reaktionen der Bestandteile bleiben aus.
- elektrolytische Eigenschaften von $K_3[Fe(CN)_6]$ entsprechen einer Lösung von 3 K^+ und $[Fe(CN)_6]^{3-}$ Ionen und nicht einer von 3 K^+ , 1 Fe^{3+} und 6 CN^-



Konzept der Komplexverbindungen (Alfred Werner ~1900)

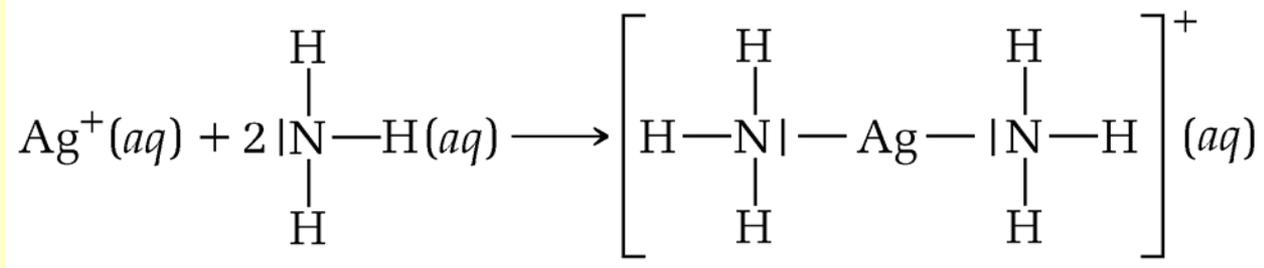
Beispiel: Silberhalogenide

Fällung von Silberhalogeniden:



aber:

Zugabe von Ammoniak führt zur Auflösung des Niederschlags, es bildet sich:



Was ist ein Komplex?

Komplexe oder Koordinationsverbindungen sind Moleküle oder Ionen ZL_n , in denen an ein ungeladenes oder geladenes Zentralatom Z entsprechend seiner Koordinationszahl mehrere ungeladene oder geladene, ein- oder mehratomige Gruppen L angelagert sind.



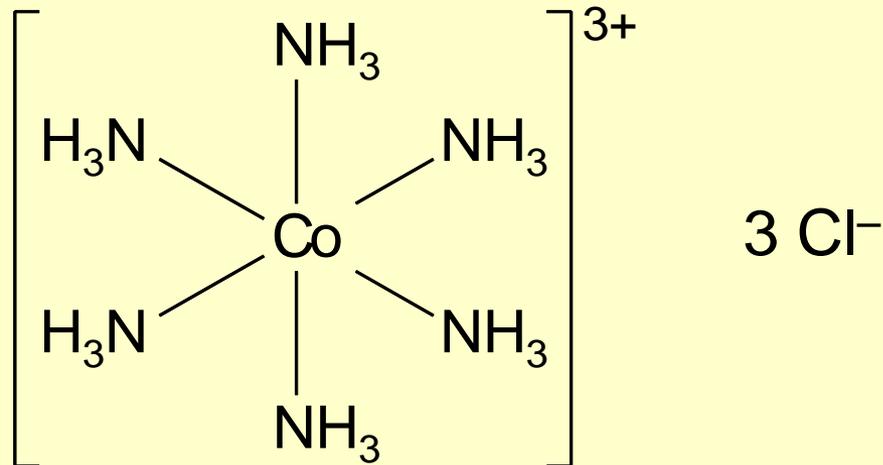
Z = Zentralatom \longrightarrow Komplexzentrum, Koordinationszentrum

L = Liganden \longrightarrow Ligandenhülle, Koordinationsosphäre

alle Liganden gleichartig \longrightarrow homoleptisch

verschiedene Liganden \longrightarrow heteroleptisch

Komplexverbindungen



Z: Zentralatom

L: Ligand

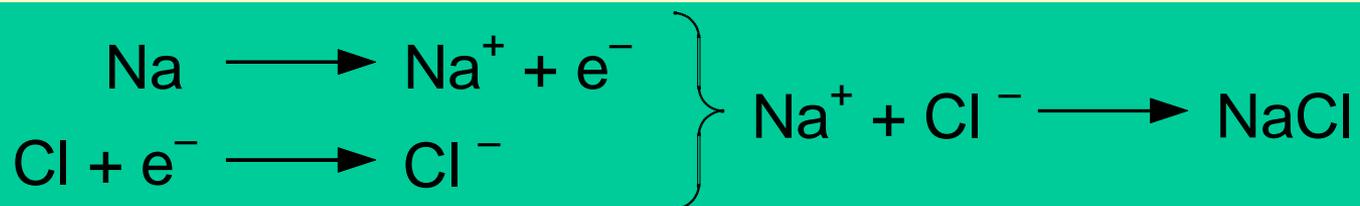
n: Koordinationszahl

Komplexbildendes Ligandenatom: Ligator NH_3

Bindung in Komplexen



kovalent



ionisch



Lewis-Säure Lewis-Base

Komplex

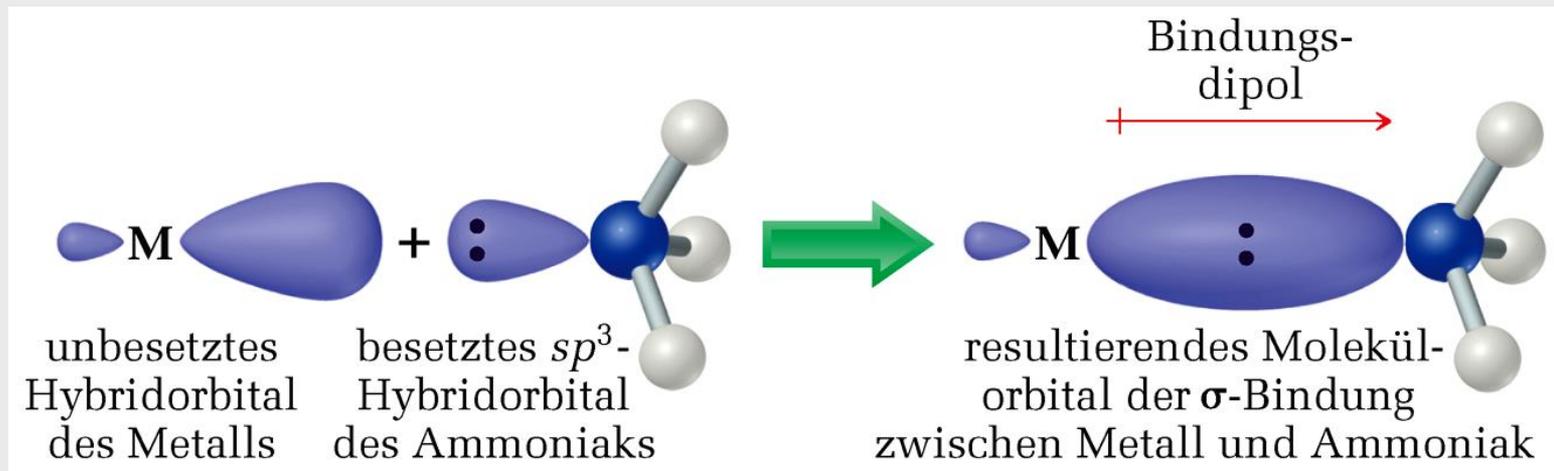
klassische Komplexbindung = koordinative Bindung:
formal ein **Lewis-Säure-Base Addukt**

Bindung in Komplexen



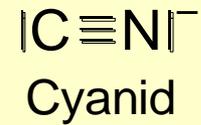
Komplex

klassische Komplexbindung = koordinative Bindung:
formal ein **Lewis-Säure-Base Addukt**



Ligandentypen

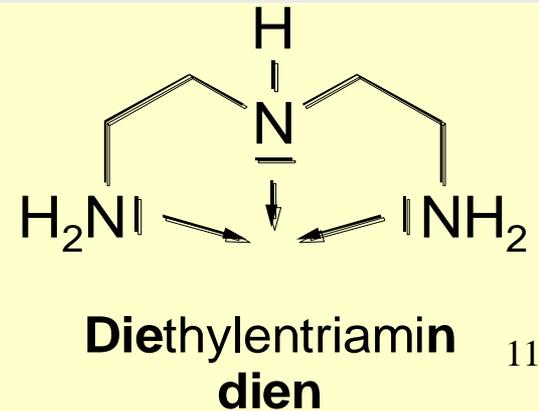
einzähnig



zweizähnig

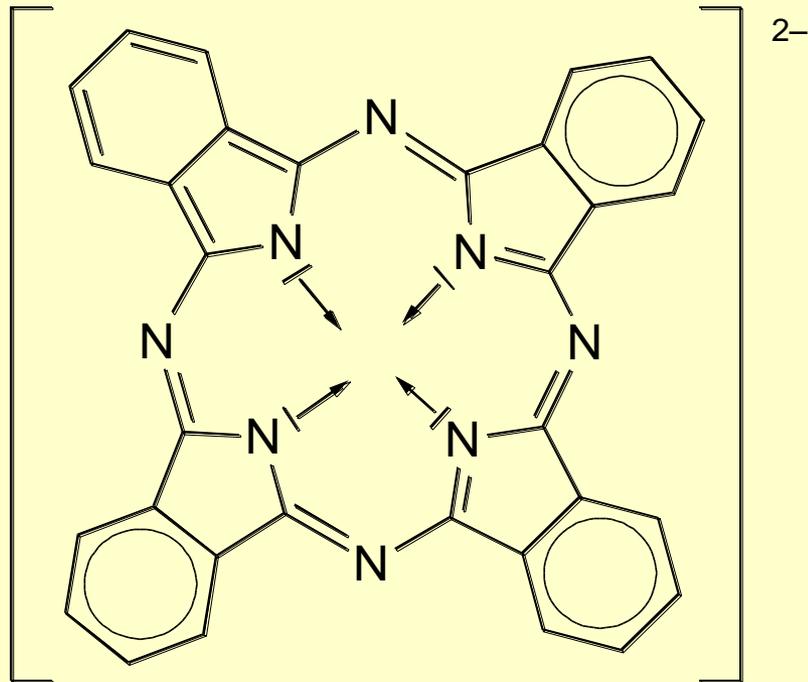


dreizähnig



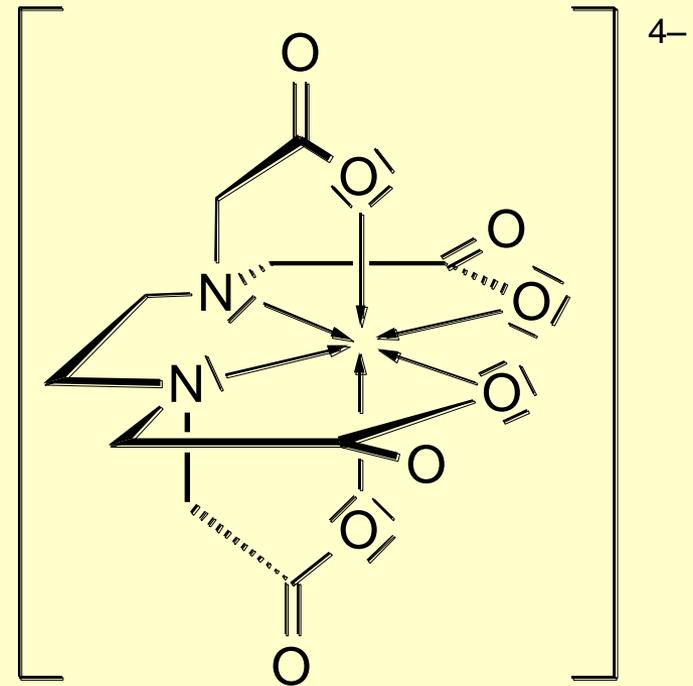
Ligandentypen

vierzählig



**Phthalocyanin
pc**

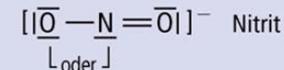
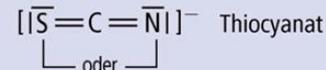
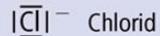
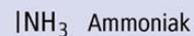
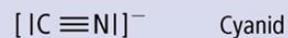
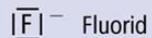
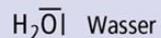
sechszählig



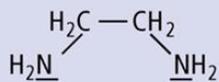
**Ethyldiamintetraacetat
EDTA⁴⁻**

Oft eingesetzte Liganden

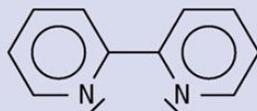
einzählig



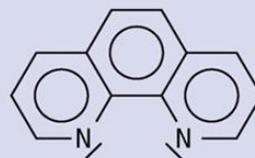
zweizählig



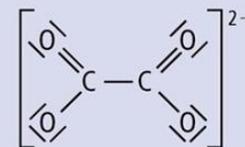
Ethylendiamin (en)



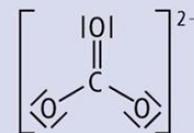
Bipyridin
(bipy)



ortho-Phenanthrolin
(o-phen)

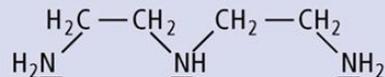


Oxalat

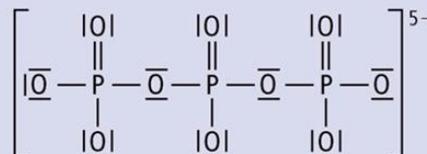


Carbonat

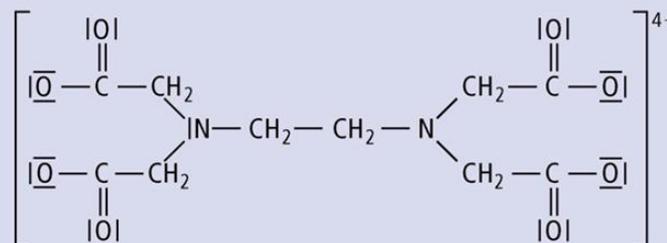
mehrzählig



Diethylentriamin



Triphosphat



Ethylendiamintetraacetat (EDTA⁴⁻)

Nomenklatur

Name der Liganden:

→ „o“ an Name des Anions

F⁻ fluorido

Cl⁻ chlorido

OH⁻ hydroxido

CN⁻ cyanido

Moleküle

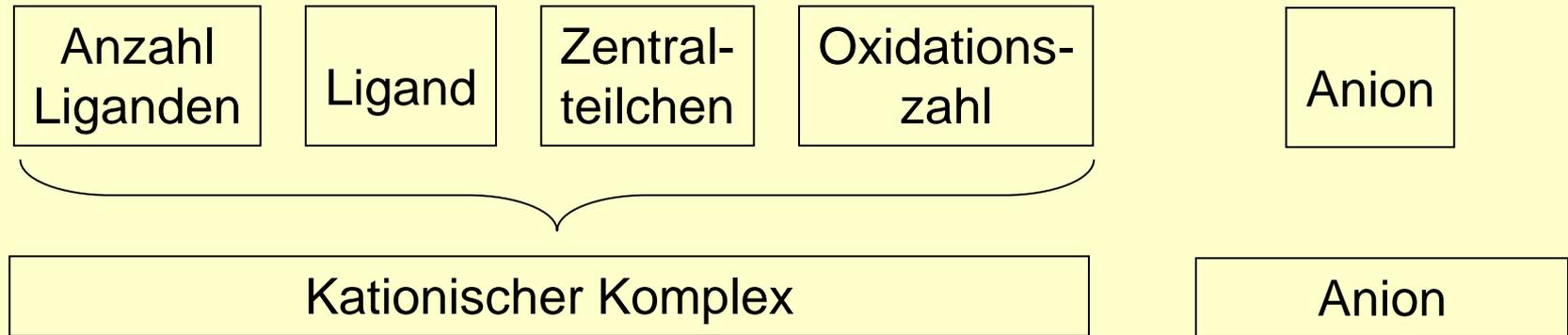
H₂O aquo

NH₃ ammin

Zahl der Liganden: mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, ...

Oxidationszahl des Metalls am Ende des Namens in runden Klammern

Nomenklatur: Kationische und neutrale Komplexe

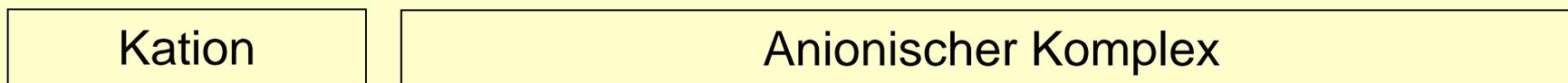
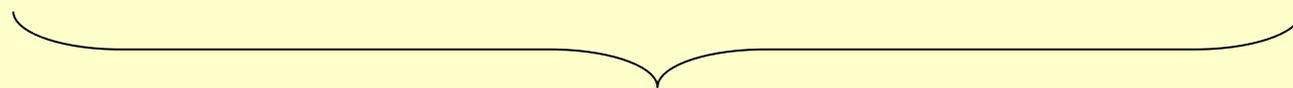


$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ Di ammin silber (I) Kation

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ Tetra ammin kupfer (II) Kation

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ Hexa aqua chrom (III) chlorid

Nomenklatur: Anionische Komplexe



$\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ Natrium di cyano argent at (I)

$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ Tetra chloro cobalt at (II)

$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ Tetra hydroxo alumin at (III)

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Kalium hexa cyano ferr at (II)

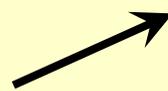
Koordinationszahl und Koordinationspolyeder

Koordinationszahl 2 → häufig bei einfach positiv geladenen Ionen von Ag, Au und Hg



linear

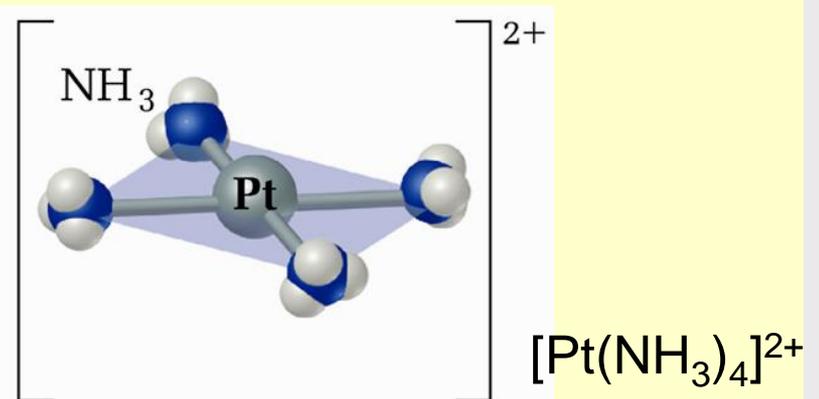
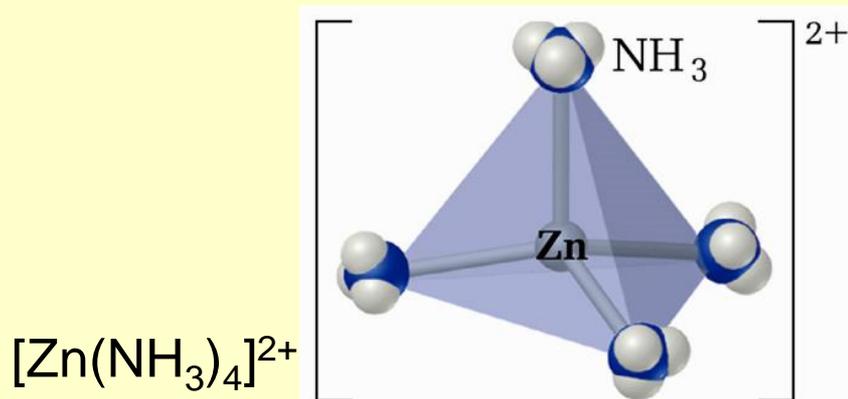
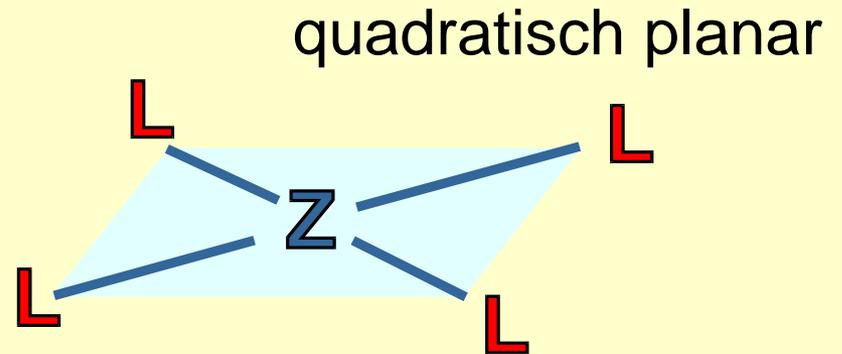
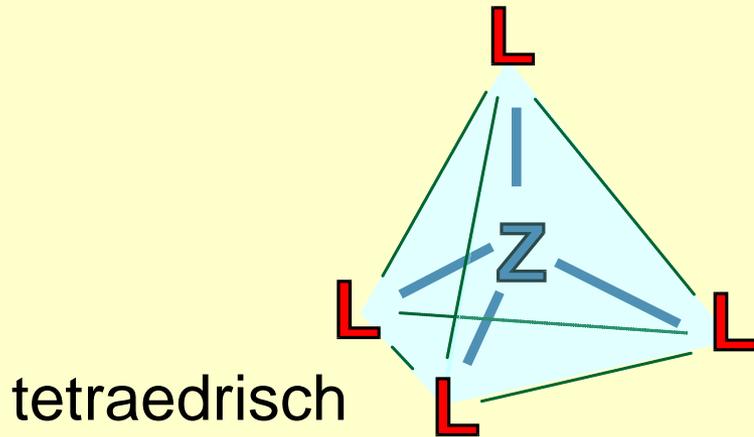
*Komplex ist wichtig
im Goldbergbau:
„Cyanidlaugerei“)*



Dicyanidoaurat(I)

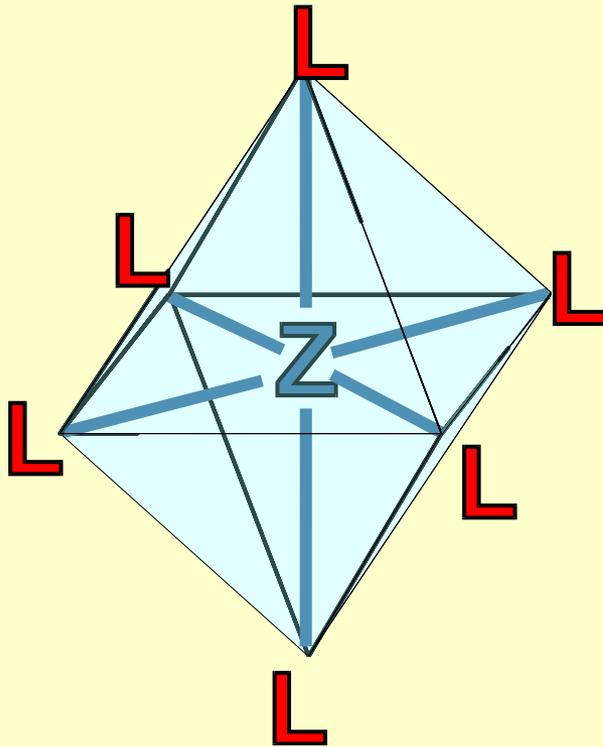
Koordinationszahl und Koordinationspolyeder

Koordinationszahl 4

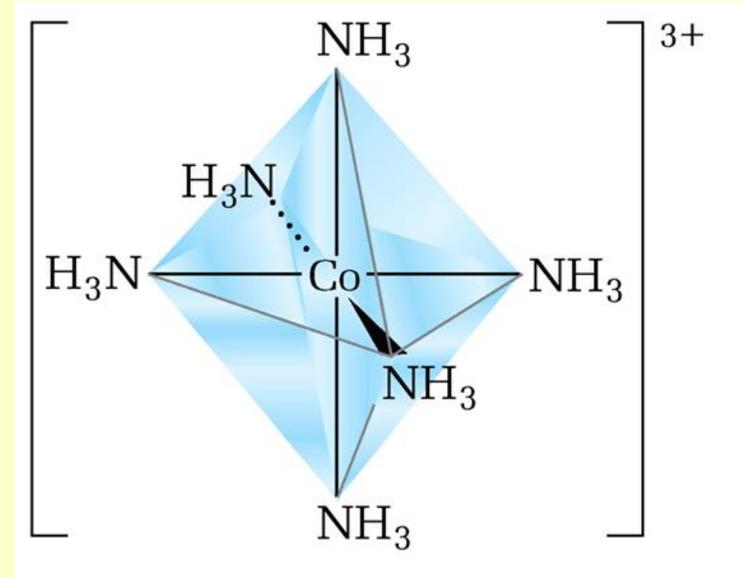


Koordinationszahl und Koordinationspolyeder

Koordinationszahl 6

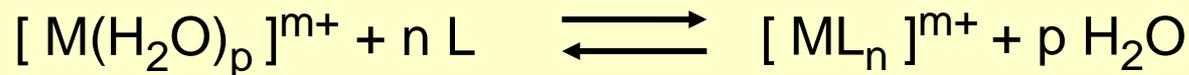


oktaedrisch

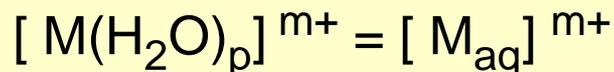


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Gleichgewichte, Komplexstabilität

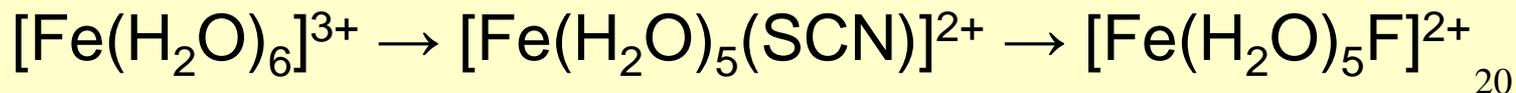


Komplexbildung ist eine Stufenreaktion, auf die sich das MWG anwenden lässt



Komplexbildungskonstante:
$$K_B = \beta_n = \frac{[ML_n^{m+}]}{[M_{aq}^{m+}] \cdot [L]^n}$$

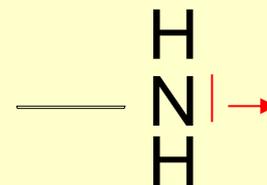
Komplexbildungskonstante hängt von M und L ab – so kann auch ein Ligand einen anderen aus der Koordinationssphäre verdrängen:



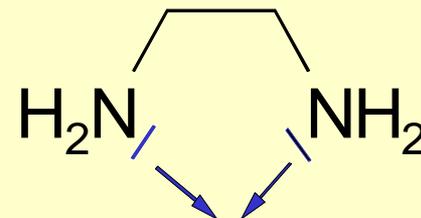
Chelateffekt



NH_2Me : Methylamin: $\text{CH}_3\text{-NH}_2$



en : Ethylendiamin: $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$:



Komplexe mit mehrzähligen Liganden sind stabiler als Komplexe mit vergleichbaren einzähligen Liganden!

Wechselwirkung Metall-Ligandsphäre: Farbigkeit

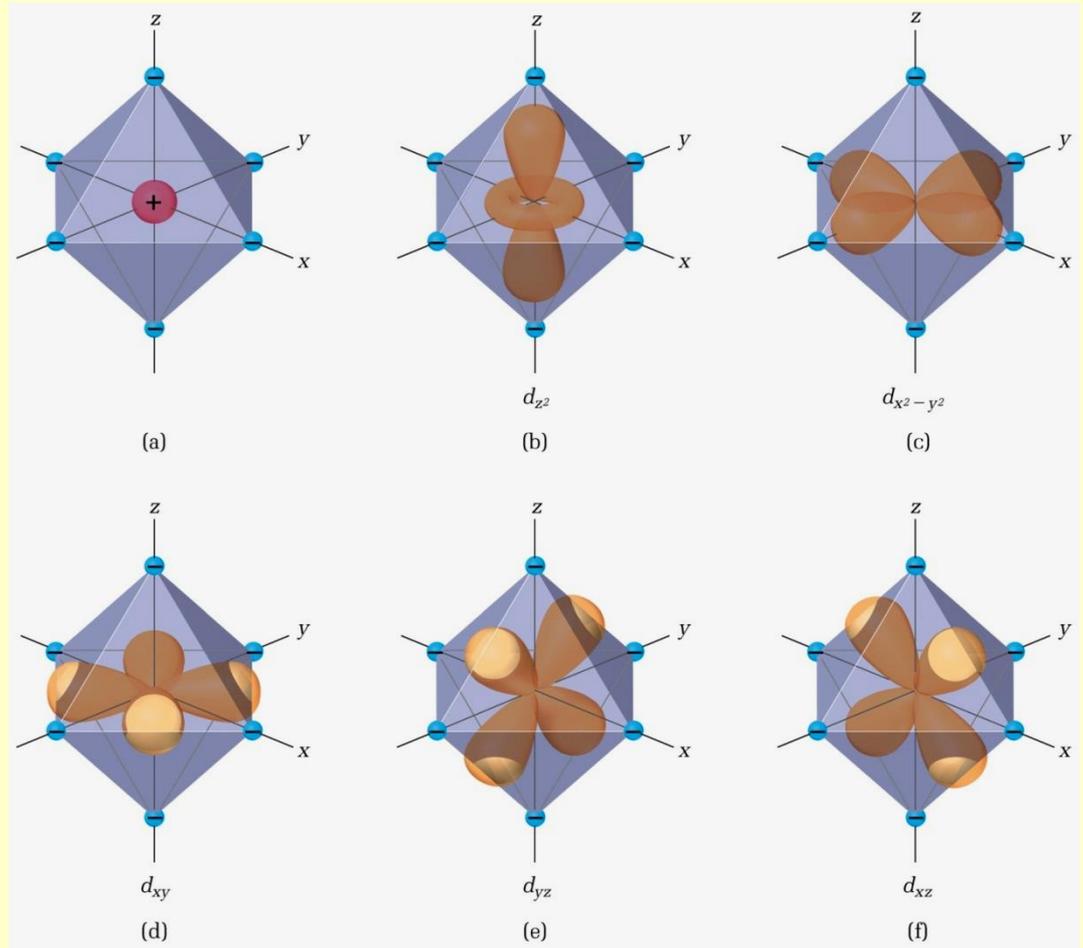
Beispiel: Reaktion von Cu^{2+} -Lösung mit Ammoniak



Wechselwirkung Metall-Ligandsphäre: Farbigkeit

Beispiel oktaedrischer Komplex:

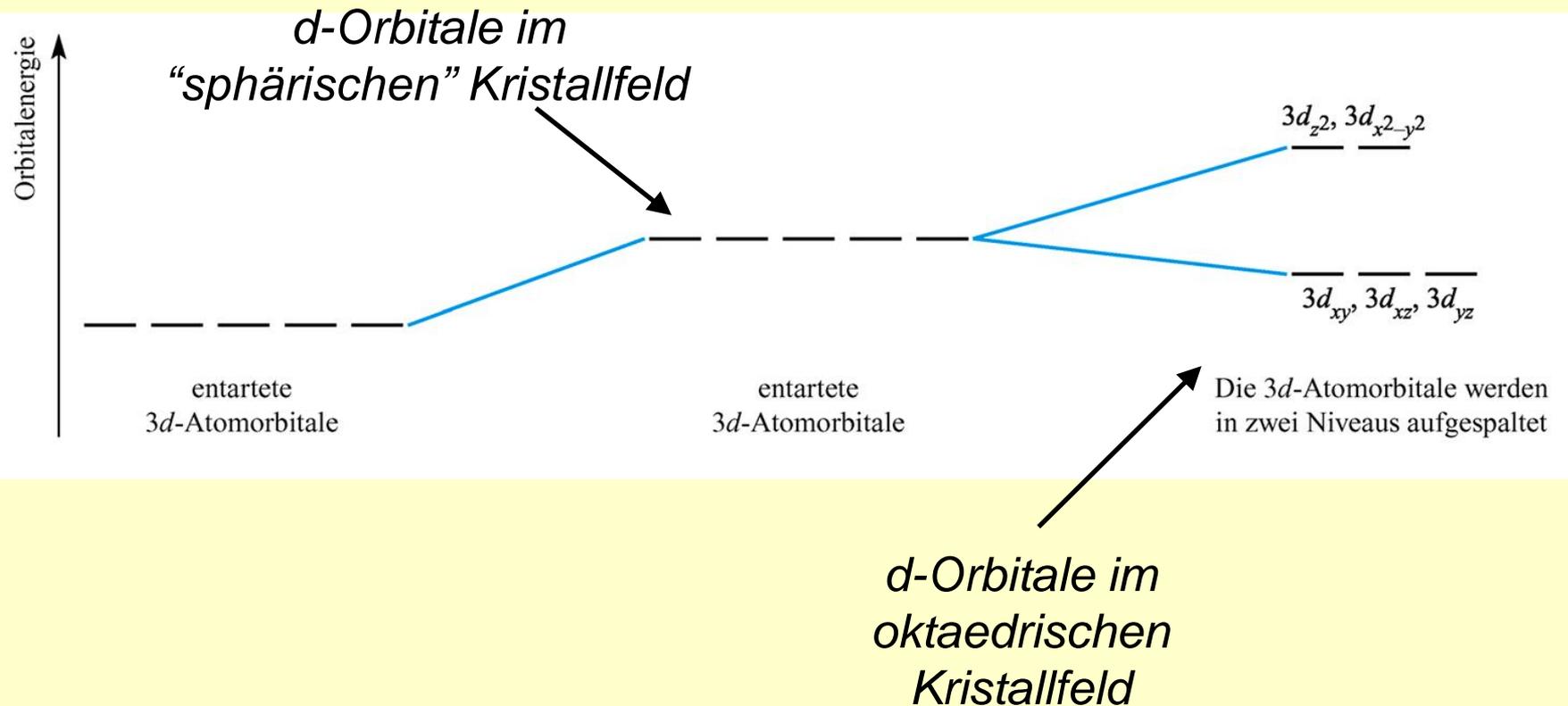
Wechselwirkung der sechs Liganden (hier als negative Punktladungen dargestellt) hat unterschiedliche Auswirkungen auf die d-Orbitale je nach Orientierung derselben



Wechselwirkung Metall-Ligandsphäre: Farbigkeit

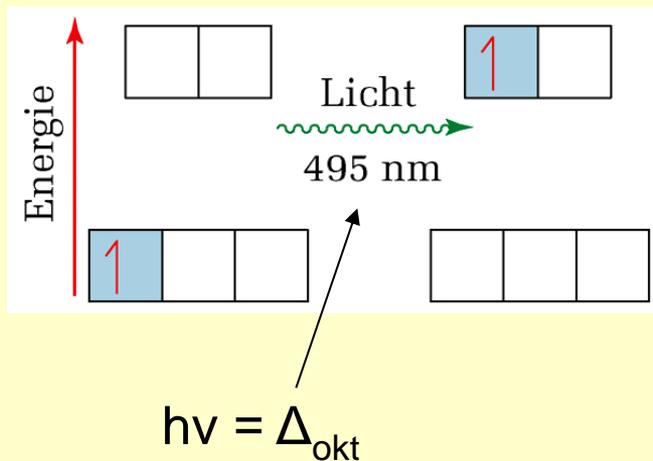
Folge:

Aufspaltung der d-Orbitale in zwei Sets mit unterschiedlichen Energieniveaus:



Wechselwirkung Metall-Ligandsphäre: Farbigkeit

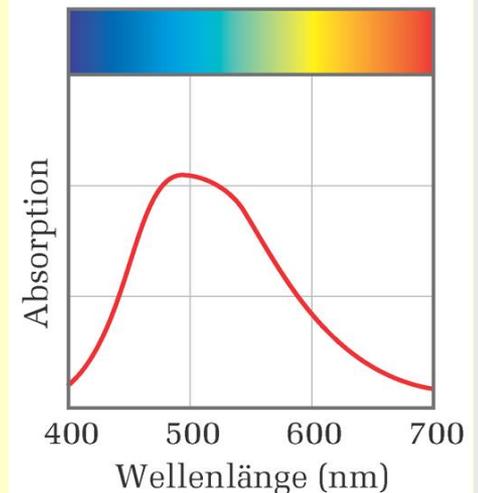
Durch Lichtabsorption kann ein Elektron von einem tiefen in ein höheres Niveau angehoben werden. Dieses Licht wird durch das Auge (oder ein Spektrometer) als Differenz von "weißem Licht" wahrgenommen → Lösung erscheint farbig



Farbe und UV-Vis – Absorption von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d^1 -System)



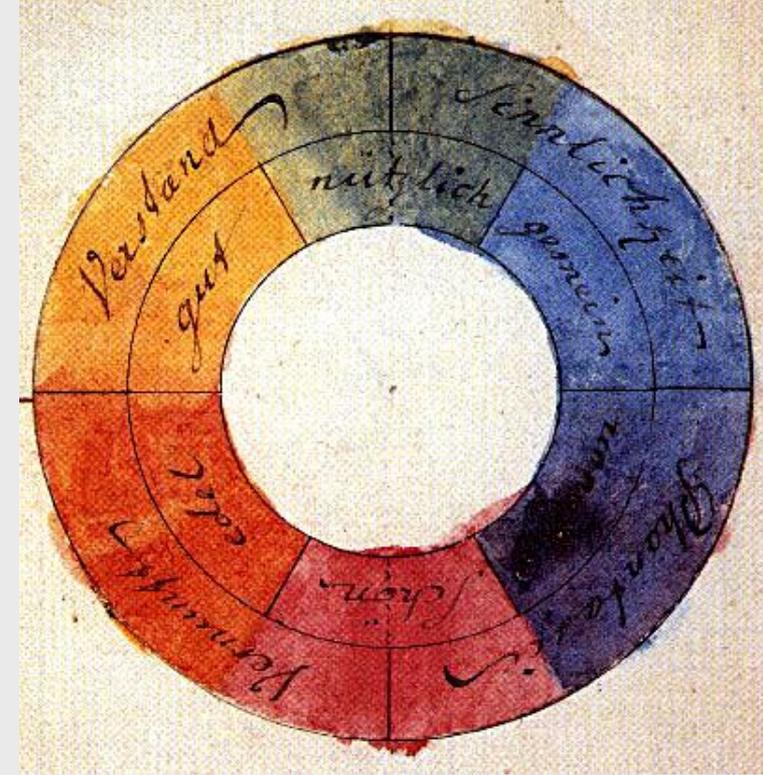
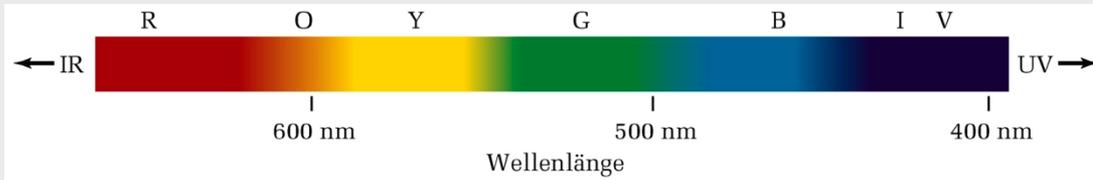
(a)



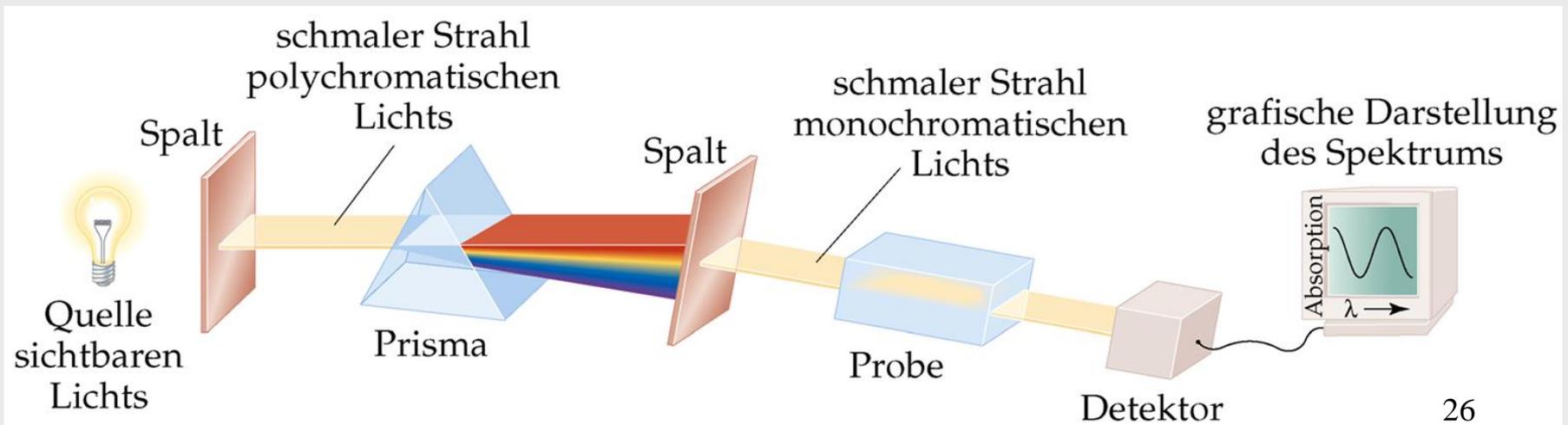
(b) 25

Wechselwirkung Metall-Ligandsphäre: Farbigkeit

UVVis- Spektroskopie und Farbe



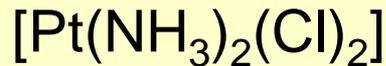
Goethes Farbrad aus der Farbenlehre von 1810



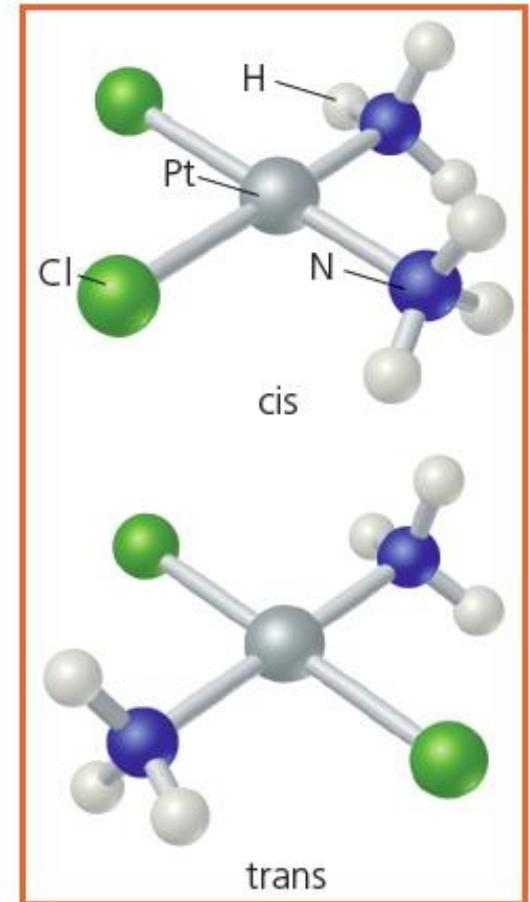
Beispiele wichtiger Komplexe

Cisplatin: Platin in der Krebstherapie

cis- Diammindichloridoplatin(II):



trans-Isomer ist nicht wirksam



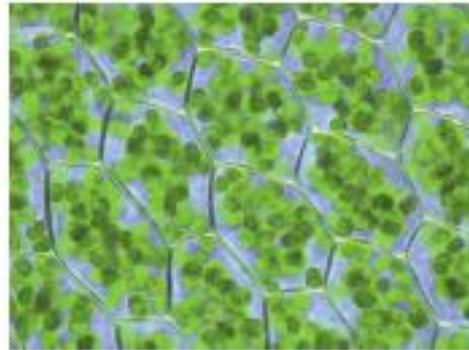
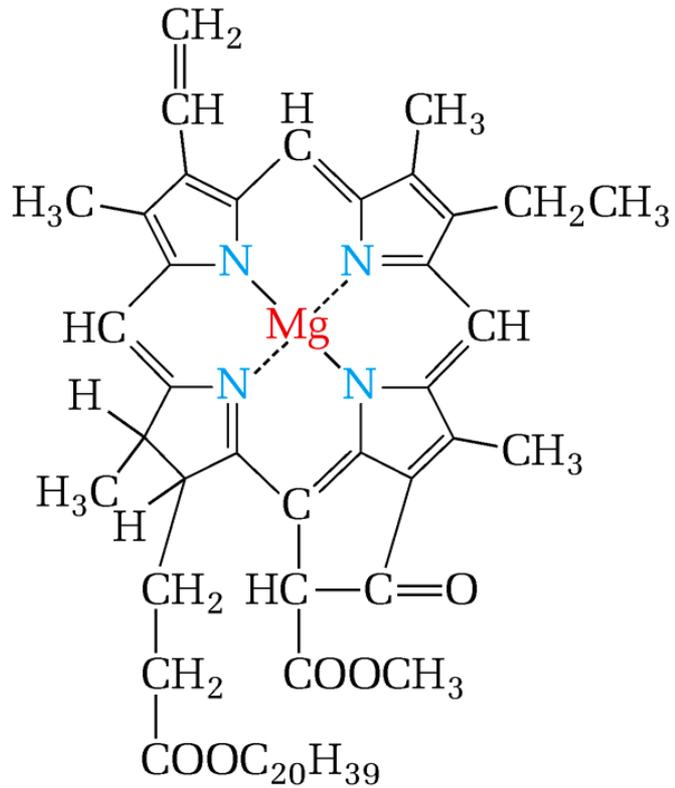
Isomerie

Auftreten von zwei oder mehreren chemische Verbindungen mit gleicher Summenformel und Molekülmasse wobei sich die Verknüpfung oder räumliche Anordnung der Atome unterscheidet.

Die entsprechenden Verbindungen werden *Isomere* genannt

Beispiele wichtiger Komplexverbindungen

Chlorophyll: Magnesium in der Photosynthese



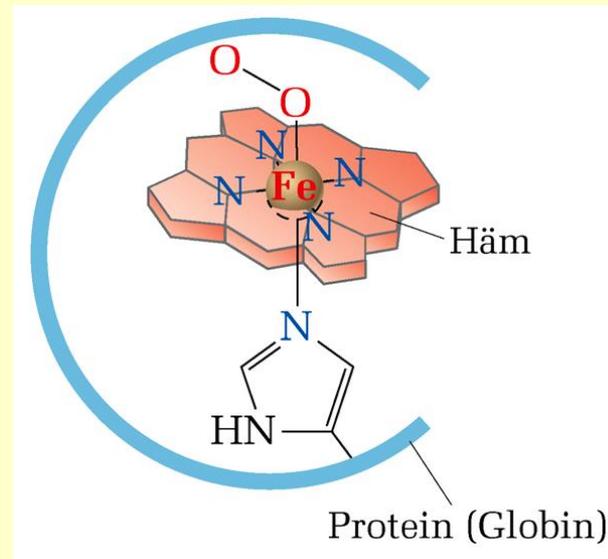
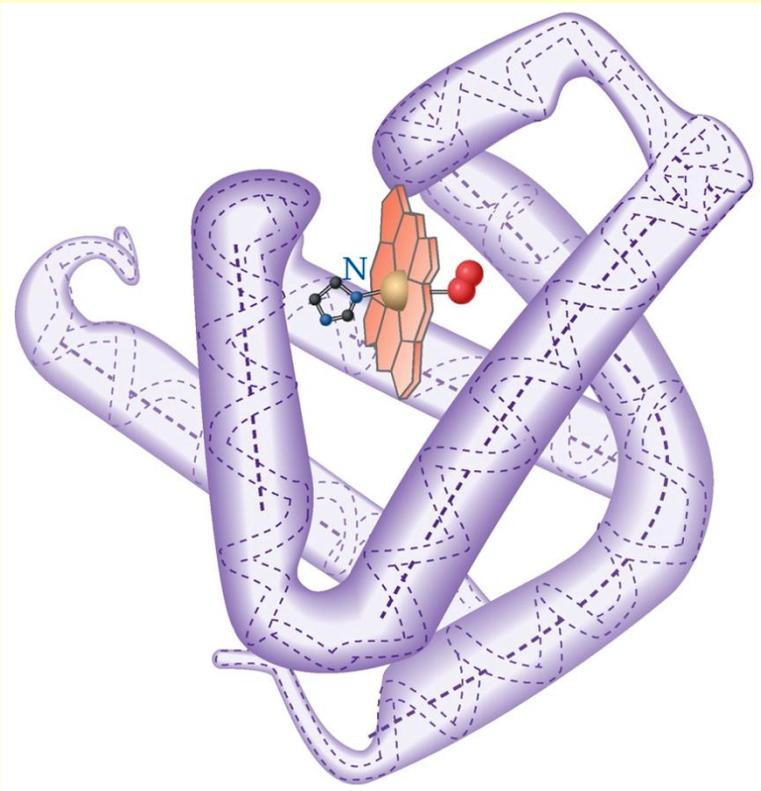
Chlorophyll in den Chloroplasten einer Grönpflanze



Spinat

Beispiele wichtiger Komplexverbindungen

Hämoglobin / Myoglobin: Eisen für Transport und Lagerung von Sauerstoff *in vivo*



Wichtige Begriffe:

Definition von Komplexen

Ligand, Koordinationzahlen

Koordinative Bindung

Zähnigkeit

Chelatkomplex, Chelateffekt

Nomenklatur von Komplexen

Koordinationszahlen und -geometrien