



UNIVERSITÄT ROSTOCK



Vorlesung *Allgemeine Chemie* (CH01)

Für Studierende im B.Sc.-Studiengang Chemie

Prof. Dr. Martin Köckerling

Arbeitsgruppe Anorganische Festkörperchemie

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Institut für Chemie



Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde:

Thema: Metalle

Chemische Bindungen in Metallen, Elektronengasmodell, Hochofenprozess

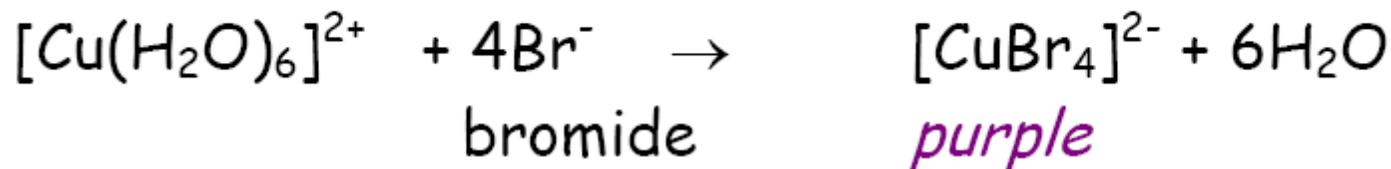
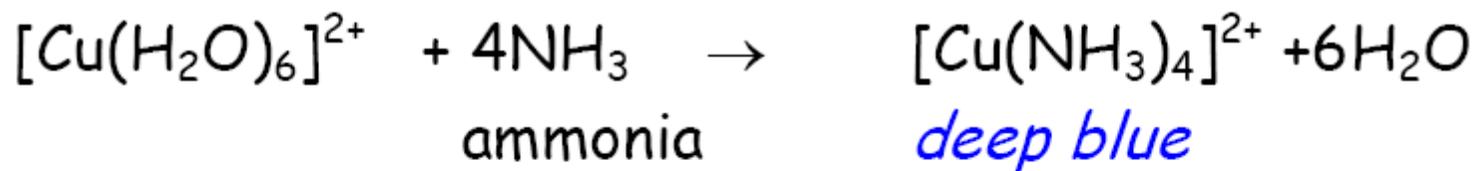
Thema heute: Koordinationschemie



Koordinationschemie/Komplexchemie

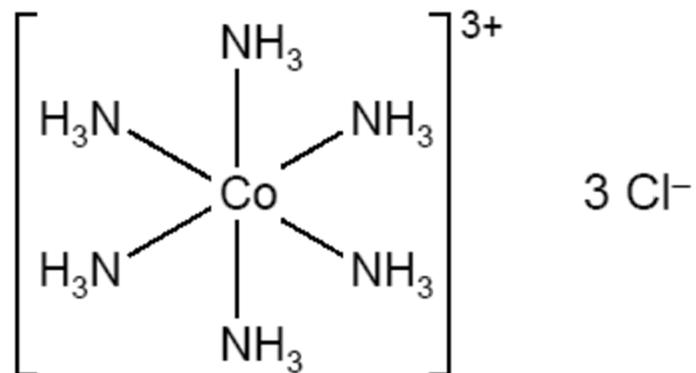
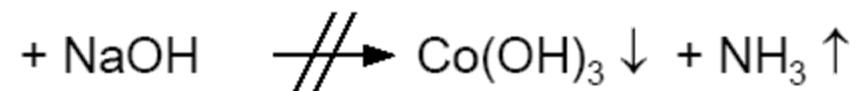
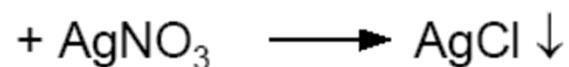
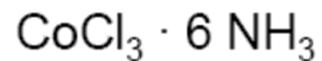
Von fast allen Metallionen sind Verbindungen bekannt, die als Komplexe / Koordinationsverbindungen bezeichnet werden. Sie haben grundsätzlich andere Eigenschaften als die Summe der Bestandteile, aus denen sie bestehen.

Beispiel: Kupfer(II)sulfat, im wasserfreien Zustand: fast farblos / hellblau; nach Zusatz von Wasser: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$





Komplexchemie nach A. Werner





Komplexchemie nach A. Werner

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.

(lat. complexus = Umarmung, lat. coordinare = zuordnen)

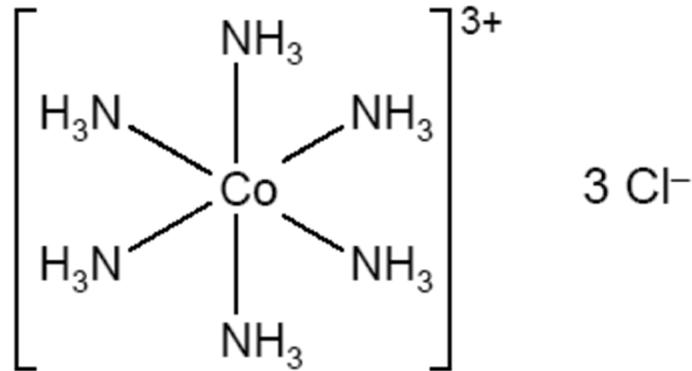
Z = Zentralatom = Komplexzentrum, Koordinationszentrum

L = Liganden  Ligandenhülle, Koordinationssphäre

alle Liganden gleichartig  homoleptisch
verschiedene Liganden  heteroleptisch



Komplexchemie nach A. Werner



Z: Zentralatom

L: Ligand

n: Koordinationszahl

Komplexbildendes Ligandenatom: Ligator NH_3

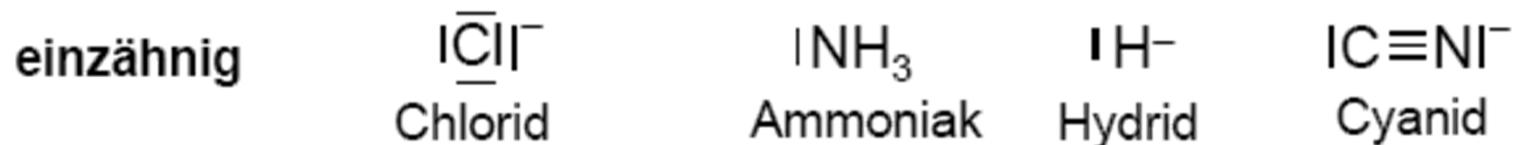


Komplexchemie nach A. Werner

Liganden: Liganden müssen mindestens über ein freies Elektronenpaar verfügen, welches eine koordinative (dative) Bindung zum Metallatom ausbildet. Eine Komplexverbindung kann auch als Lewis Säure-Base-Komplex beschrieben werden.

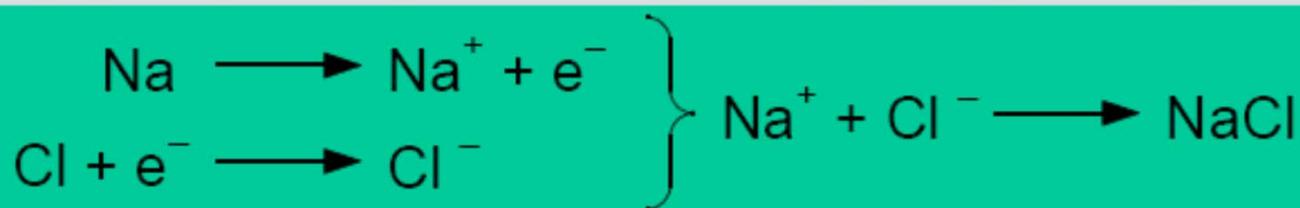
Die Zahl der koordinativen Bindungen, die ein Ligand in einem Komplex betätigt, wird als die Zähigkeit des Liganden bezeichnet.

Die besondere Stabilität von Komplexverbindungen resultiert aus dem Erreichen einer 18-Elektronen-Schale des Metallions.





kovalent



ionisch



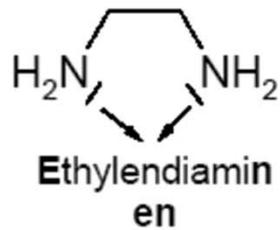
Lewis-Säure Lewis-Base

komplex

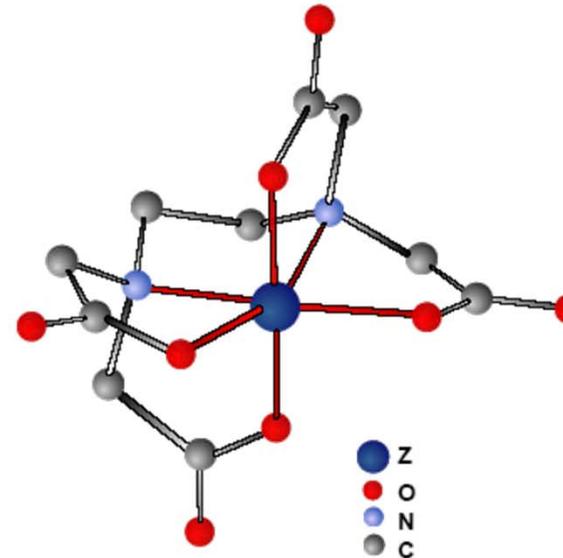
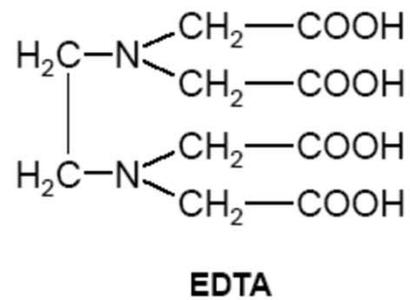


Komplexchemie nach A. Werner

zweizählig



dreizählig





Komplexchemie nach A. Werner

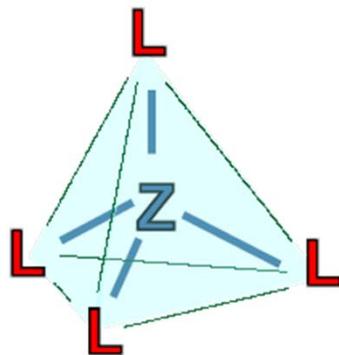
Typische Liganden

Name	Formel	Abkürzung	Klassifizierung
Hydrido	H^-		E
Chloro	Cl^-		E
Fluoro	F^-		E
Bromo	Br^-		E
Iodo	I^-		E
Oxo	O^{2-}		E
Aqua	H_2O	aq	E(O)
Ammin	NH_3		E(N)
Cyano	CN^-		E(C)
Cyanato	OCN^-		E(O)
Sulfido	S^{2-}		E
Thiolato	RS^-		E(S)
Etylendiamin	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	en	Z(N)
Isocyanato	NCO^-		E(N)
Etylendiamintetraacetato	$\{(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{-}\}_2$	edta	V(O)
Phosphan	PR_3		E(P)
etc.			

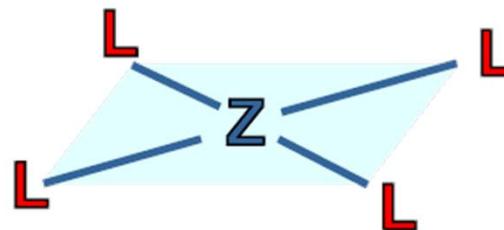


Komplexchemie nach A. Werner

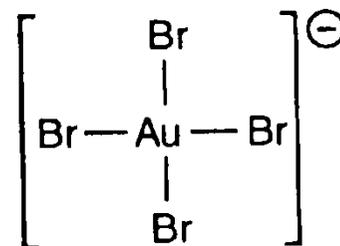
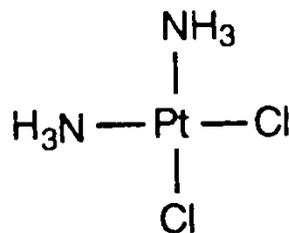
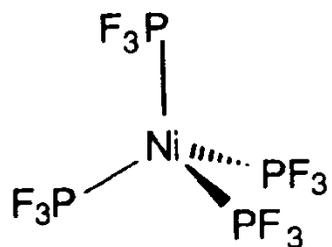
Koordinationszahl 4



tetraedrisch



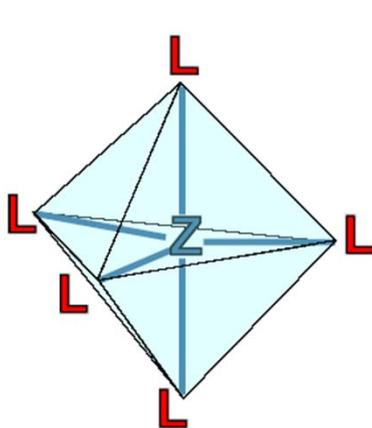
quadratisch planar



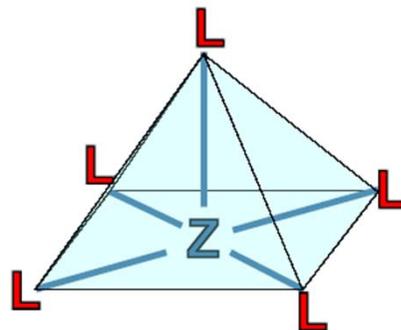


Komplexchemie nach A. Werner

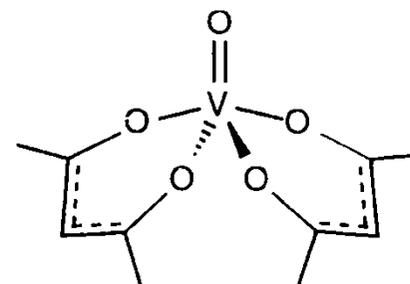
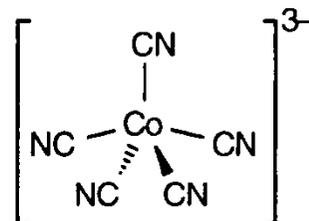
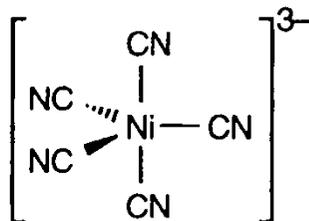
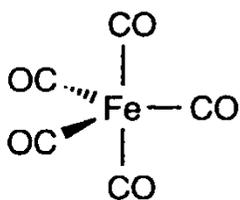
Koordinationszahl 5



trigonal-bipyramidal



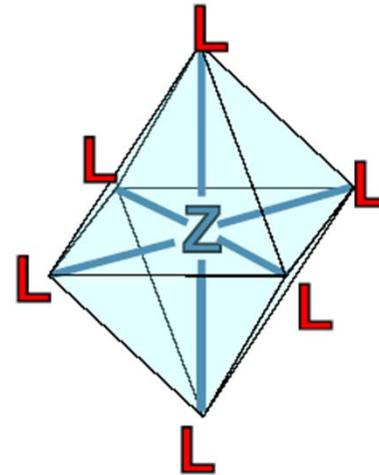
quadratisch-pyramidal



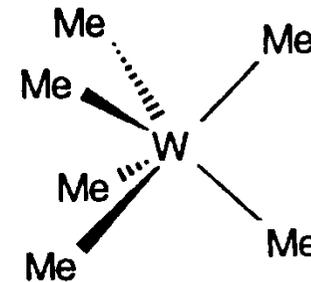
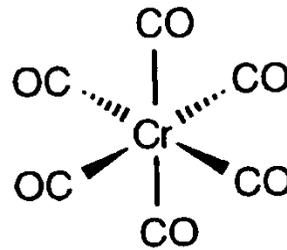
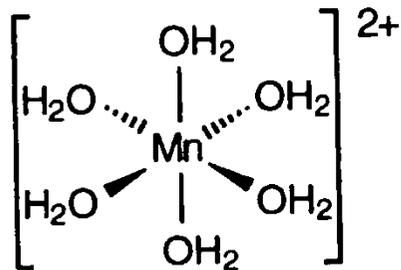


Komplexchemie nach A. Werner

Koordinationszahl 6



oktaedrisch





Komplexchemie nach A. Werner Nomenklatur

1. Kationen zuerst, dann Anionen
2. Komplexanionen bekommen die Endung -at
3. Anzahl Liganden nach griechischen Zahlwörtern
4. Oxidationszustand des Metalls wird mit angegeben

Griechische Zahlworte

Einfache Zahlen		Multiplikativ-Zahlen	
ein-	móno-	zweimal	dis
zwei-	di-	dreimal	tris
drei-	tri-	viermal	tetrákis
vier-	tétra-	fünfmal	pentákis
fünf-	pénta-	sechsmal	hexákis
sechs-	héxa-	siebenmal	heptákis
sieben-	hépta-	achtmal	oktákis
acht-	ócta-	neunmal	ennákis
neun-	ennéa-	zehnmal	dekákis
zehn-	déca-	elfmal	hendekákis
elf-	héndeca-	zwölfmal	dodekákis
zwölf-	dódeca-		



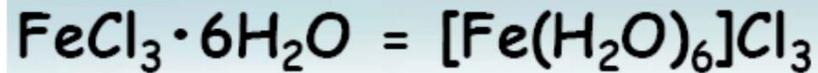
Komplexchemie nach A. Werner Nomenklatur

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: Cobalt(III)hexamin-chlorid

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$: Eisen(II)hexaqua-dichlorid

$\text{Na}[\text{CoCl}_4]$: Natrium-tetrachloro-cobaltat(III); Natrium-tetrachloridocobaltat(III)

$\text{Na}_2[\text{NiCl}_4]$: Natrium-tetrachloro-nickelat(II); Natrium-tetrachlorido-nickelat(II)



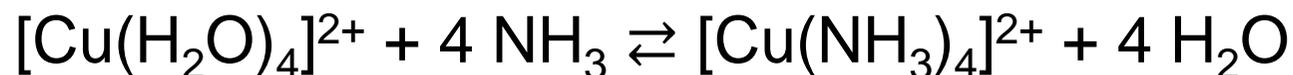
Eisen(III)-hexaqua-trichlorid



Kalium-hexacyano-ferrat(II)



Komplexverbindungen als Lewis-Säure-Base-Addukte



Cu^{2+} : Lewis-Säure

NH_3 , H_2O : Lewis-Basen

Komplex: Lewis-Säure-Base-“Addukt“

H_2O ist eine schwache Lewis-Base,

NH_3 ist eine starke Lewis-Base

oder:

H_2O ist ein schwacher Ligand,

NH_3 ist ein starker Ligand !



18-Elektronen-Regel

Die besondere Stabilität von Komplexverbindungen resultiert aus dem Erreichen einer 18-Elektronen-Schale des Metallions (Valenzelektronenanzahl des folgenden Edelgases).



$K_4[Fe(CN)_6]$

Fe^{2+} : (Ar)3d⁶, d.h. 6 Valenzelektronen

CN⁻: 2 Elektronen von dem bindenden C-Atom

$6 + (6 \times 2) = 18 \rightarrow$ diamagnetisch, keine ungepaarten Elektronen

$K_3[Fe(CN)_6]$

Fe^{3+} : (Ar)3d⁵, d.h. 5 Valenzelektronen

CN⁻: 2 Elektronen von dem bindenden C-Atom

$5 + (6 \times 2) = 17 \rightarrow$ paramagnetisch, ein ungepaartes Elektron

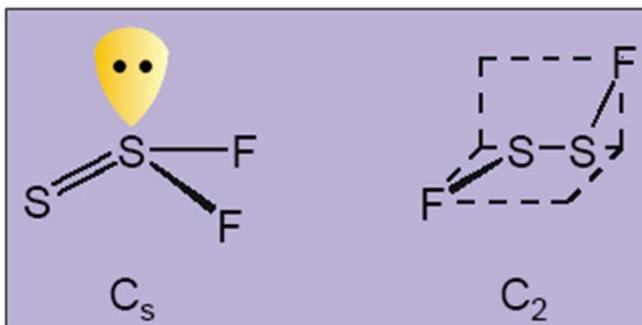
$[Ni(CO)_4]$

$10 + (4 \times 2) = 18 \rightarrow$ diamagnetisch



Komplexchemie nach A. Werner Isomerie

Chemische Verbindungen gleicher Zusammensetzung, besitzen eine unterschiedliche Struktur



Isomerie bei Komplexen:

- Ionisationsisomerie
- Hydratisomerie
- Koordinationsisomerie
- Salzisomerie
- Stereoisomerie (cis-trans-Isomerie, Spiegelbildisomerie)



Stereochemie

Die **Stereochemie** (von Übergangsmetallkomplexen) beschäftigt sich mit

- dem **räumlichen Aufbau** von Molekülen (Übergangsmetallkomplexen). Bei gleicher **Summenformel** und unterschiedlicher **Atomverknüpfung (Konstitution)** bzw. gleicher Atomverknüpfung und unterschiedlicher **Atomanordnung (Konfiguration, Konformation): Isomere**

und

- der Lehre vom **räumlichen Ablauf chemischer Reaktionen** stereo-isomerer Moleküle (Stereoselektivität, Stereospezifität, Katalyse)



Stereochemie

Alfred Werner

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ purpur Purpureo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ gelb Luteo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

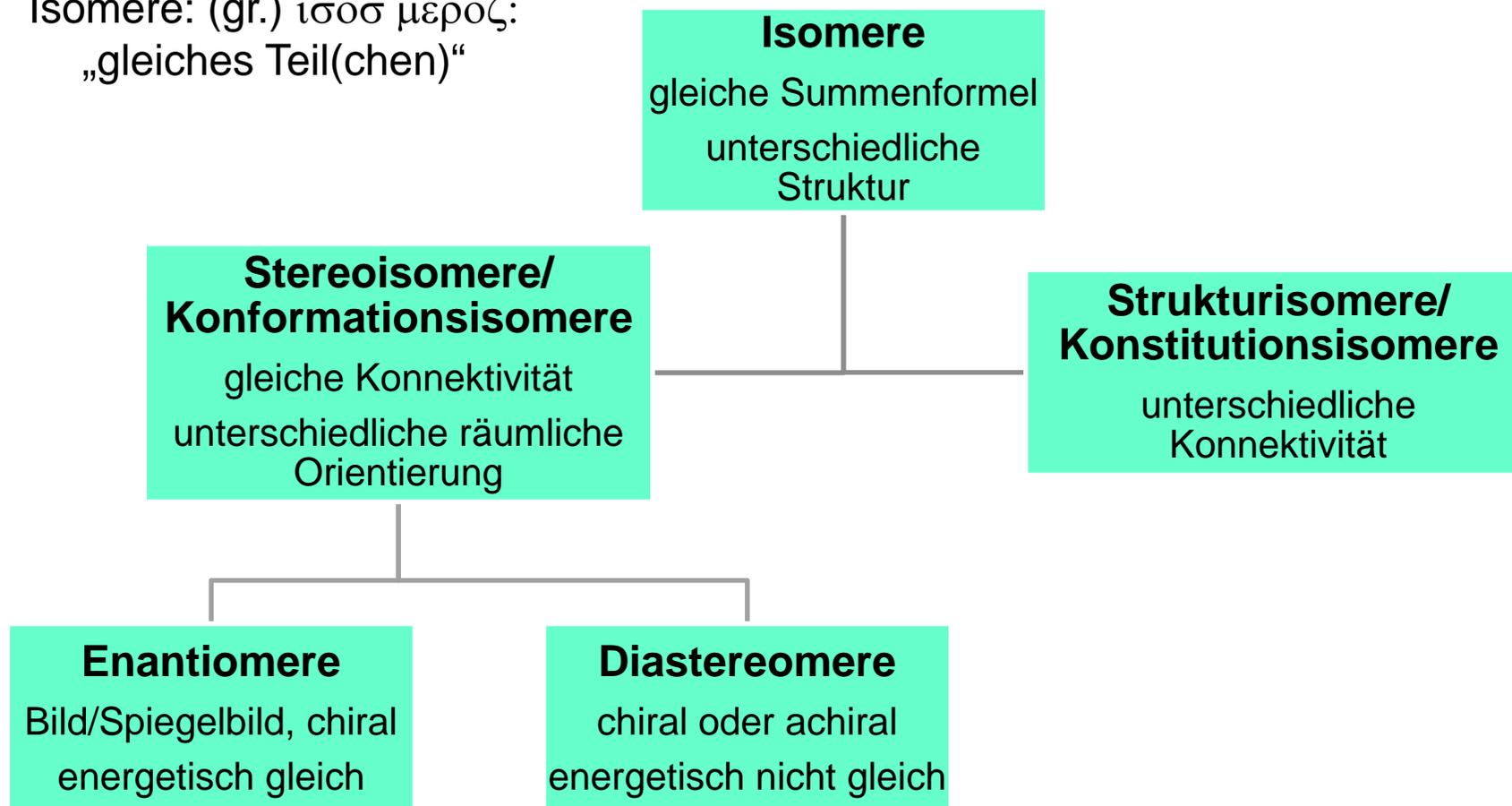
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ violett Violeo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ grün Praseo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$



Stereochemie: Der räumliche Aufbau – Struktur Unterschiedliche Typen von Isomere

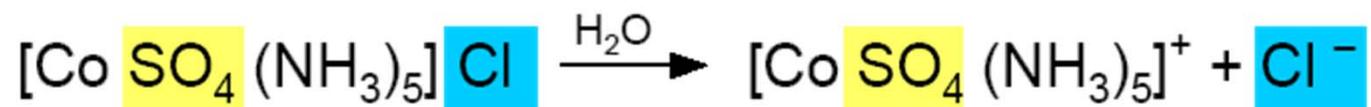
Isomere: (gr.) ἰσος μέρος:
„gleiches Teil(chen)“



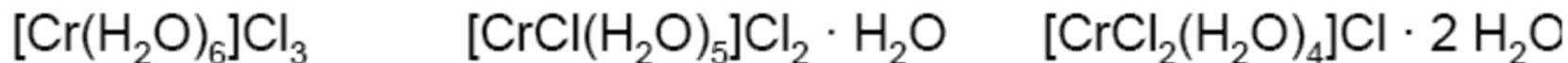


Strukturisomere / Konstitutionsisomere

Ionisationsisomerie:



Hydratisomerie:

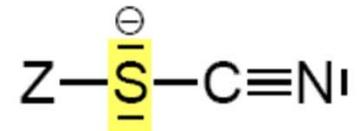


Koordinationsisomerie:

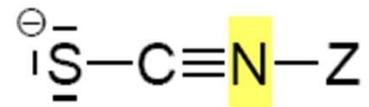




Salzisomerie:



Thiocyanato-S-Komplex



Thiocyanato-N-Komplex