

Vorlesung Anorganische Chemie II im SS 2007

(Teil 2)

**Hans-Jörg Deiseroth
Anorganische Chemie
Fb 8 Universität Siegen**

(unter Verwendung von Folien des Buches „Allgemeine und Anorganische Chemie“, Binnewies u.a., Spektrum Verlag)

Komplexchemie: Historische Aspekte



Begründer der Komplexchemie:

Alfred Werner (1866-1919, NP. 1913)

Werner untersuchte Komplexverbindungen wie z.B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ und erkannte die Existenz mehrerer chemisch unterschiedlicher Spezies (z.B. verschiedene Farben) **mit ähnlicher oder gleicher chemischer Zusammensetzung**. Insbesondere unterschied sich die Anzahl der mit Ag^+ als schwer lösliches AgCl fällbaren Cl^- -Ionen, z.B.:

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$: gelb
 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$: purpur
 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$: grün
 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$: violett

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
cis- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Grundregeln der Namensgebung für Komplexverbindungen

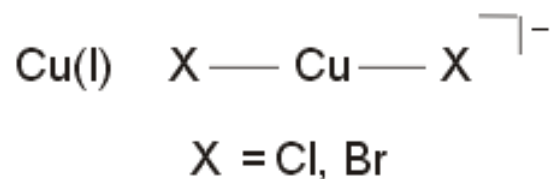
- Der Name beginnt mit den **Liganden (in alphabetischer Ordnung)**, die **anionischen zuerst**, gefolgt von **neutralen Liganden**, dem **Zentralatom** und dessen **Oxidationszahl (römische Ziffern)**
- Ist das komplexe Molekül als ganzes negativ geladen, so endet sein Name auf "**at**".
- Anionische Liganden enden auf „o“ : **chloro-**, **oxo-**, **fluoro-**, **cyano**.
(Neutrale Liganden haben i.A. keine spezifische Endung)
(Ausnahmen: H_2O : **aqua**, NH_3 : **ammin**)
- $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, **Ethylendiamin (en)**, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: **Triphenylphosphin**, CO : **carbonyl**.

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$:	Dichloro-tetra-aqua-chrom(III)chloride
$\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$:	Kalium-tri-chloro-ammin-platinat(II)
$\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$:	Diammin-di-chloro-platin(II)
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$:	Tris(ethylendiamin)-cobalt(III)chlorid
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$:	Tetrakis(phosphor(III)fluorid)-nickel(0)

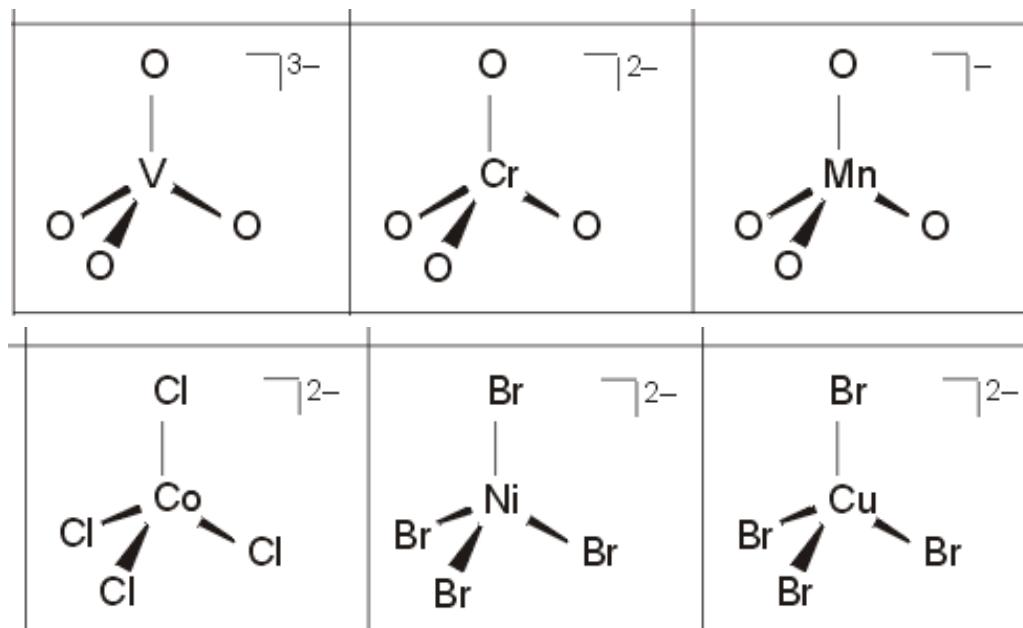
Einfache Liganden: di-, tri-, tetra-, penta-, hexa- ...

Komplexe Liganden: bis-, tris-, tetrakis- ...

Die Koordinationszahlen (CN) zwei und vier



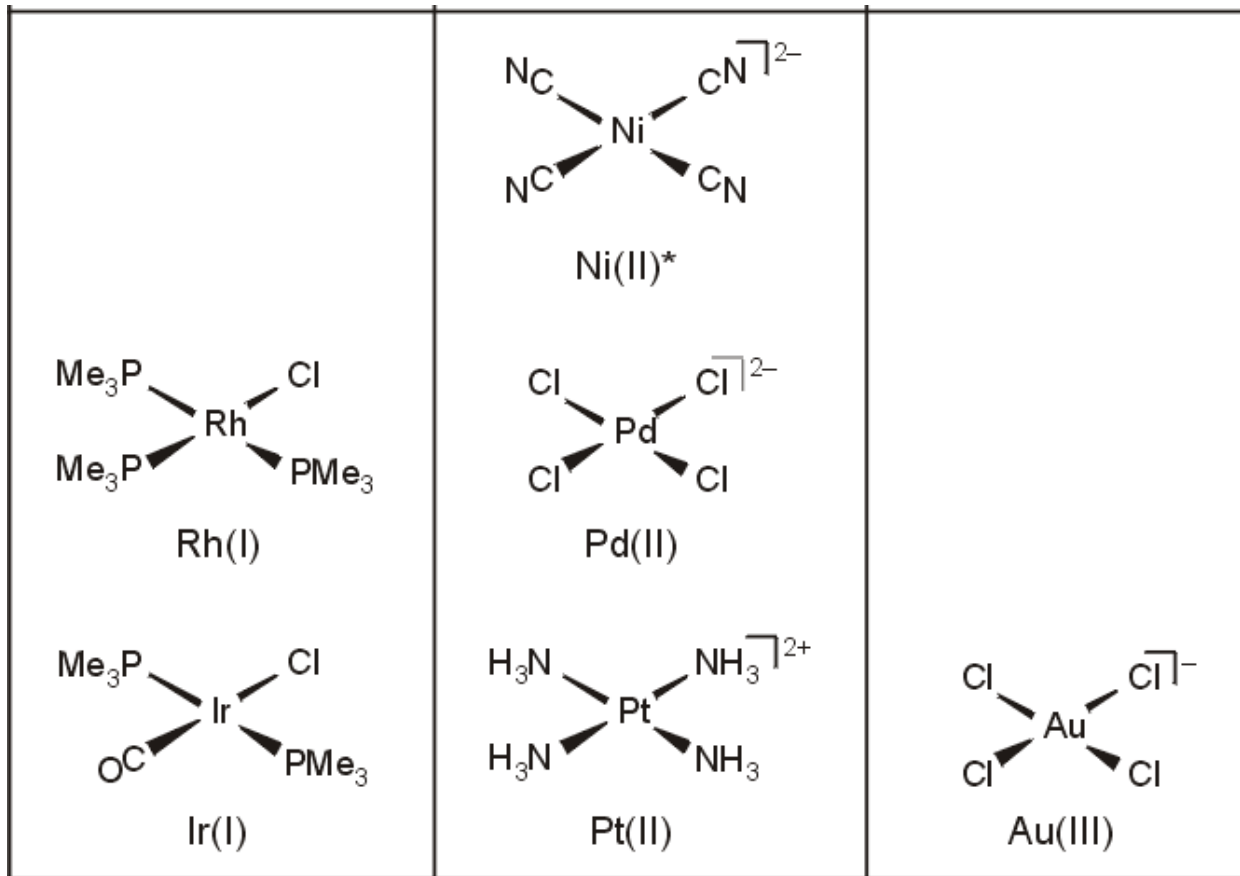
CN = 2



CN = 4

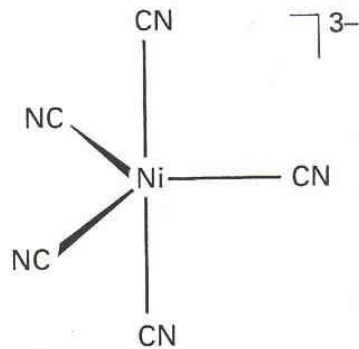
CN 2 tritt bevorzugt auf bei d^{10} -Ionen z.B. Cu(I) , Au(I) , Ag(I) and Hg(II)
 CN 4 ist dagegen weit verbreitet

CN = 4: Quadratisch planar

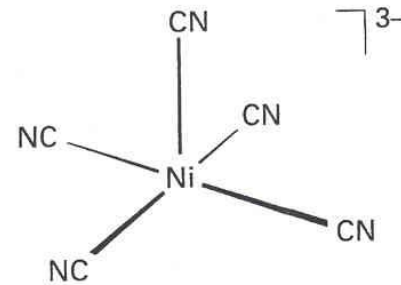


Bevorzugte Koordination für d⁸-Ionen !!

CN = 5: Quadratisch pyramidal oder trigonal bipyramidal

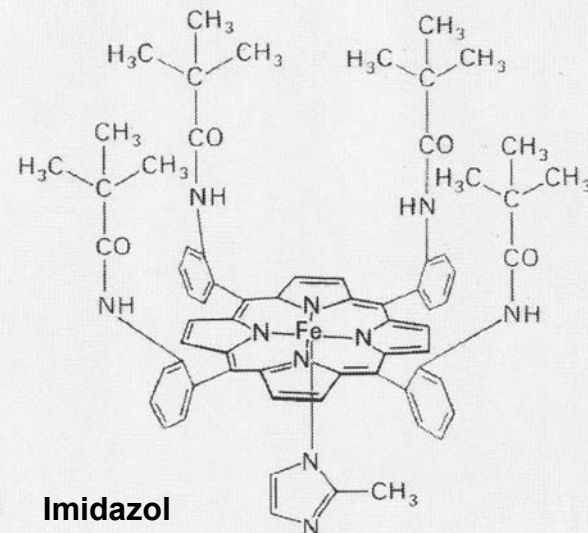


9b $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ (trigonal-bipyramidal conformation)

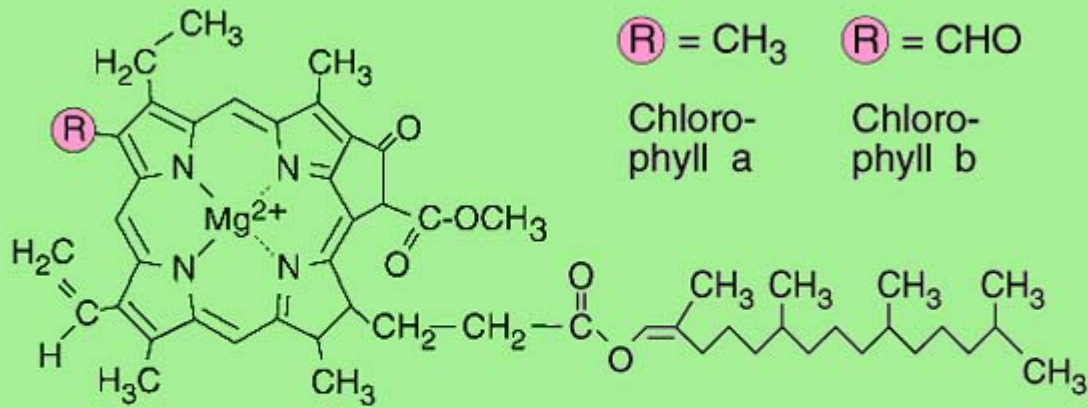


9a $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ (square-pyramidal conformation)

Myoglobin/Hämoglobin



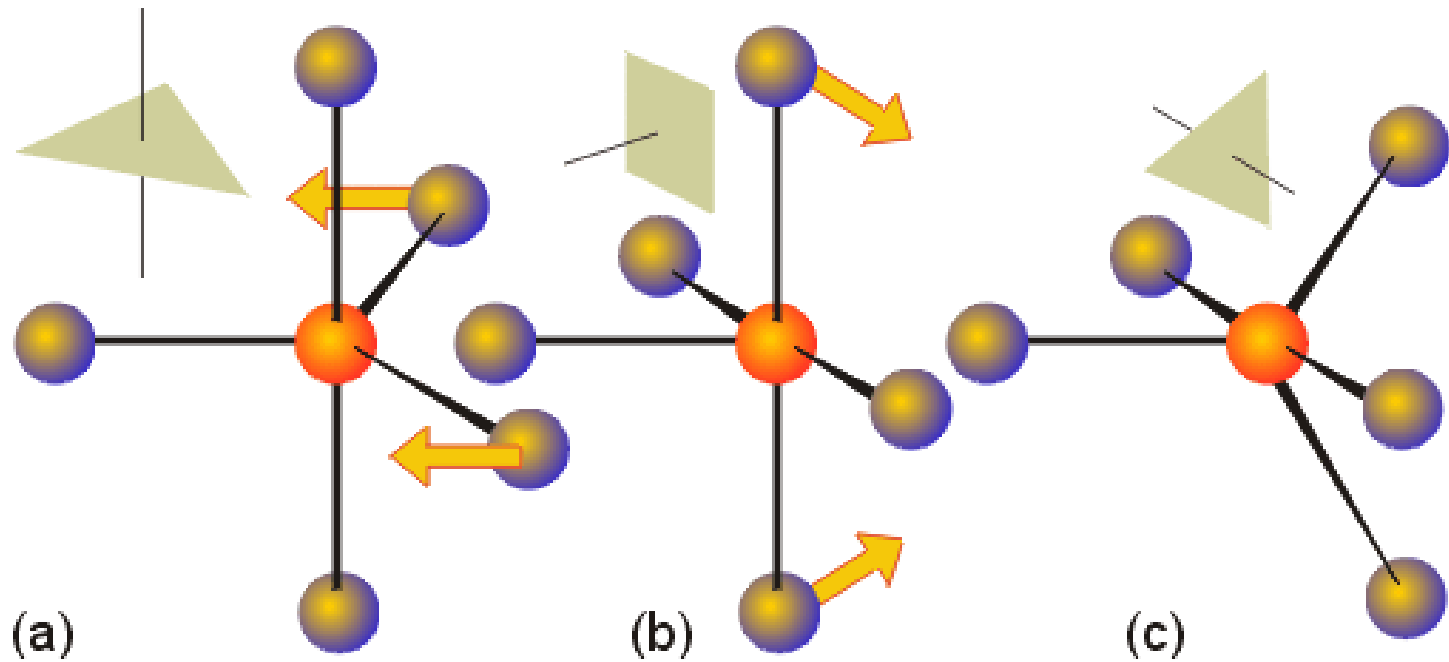
Chlorophyll



Porphyrinring

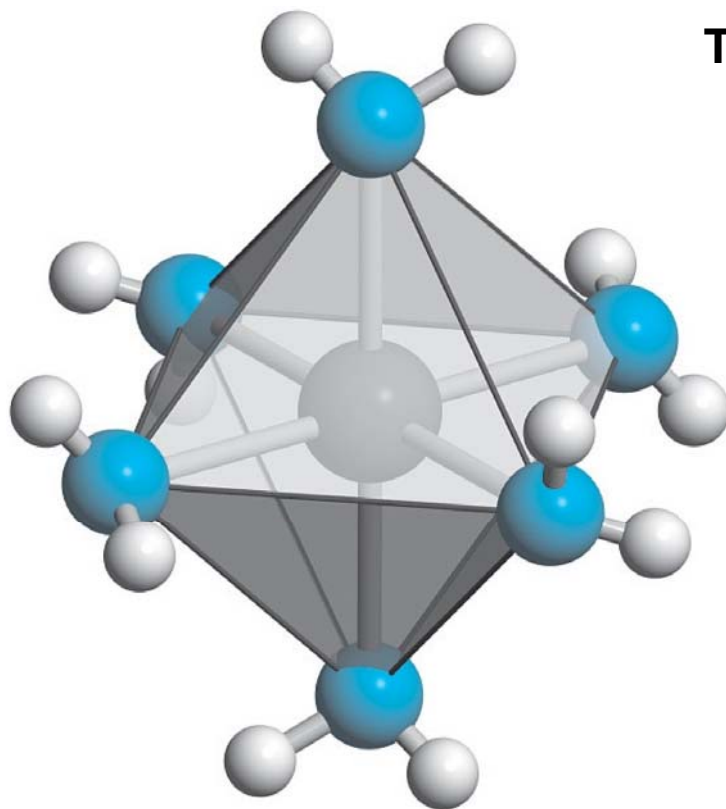
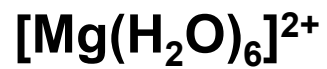
Phytolkette

CN = 5: Pseudorotation

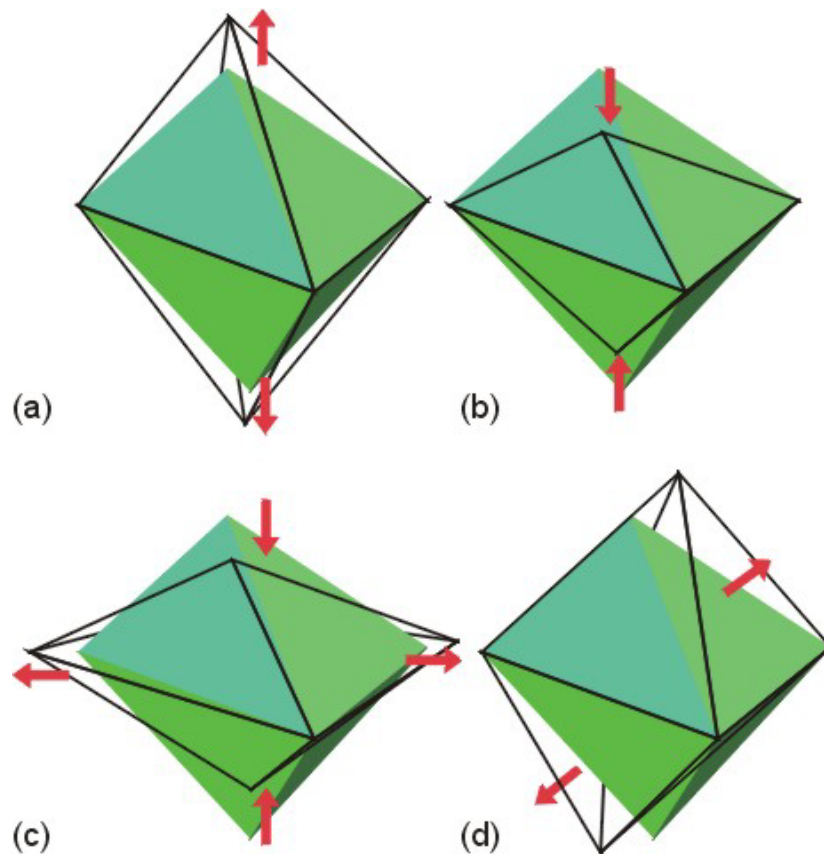


z.B. PCl_5

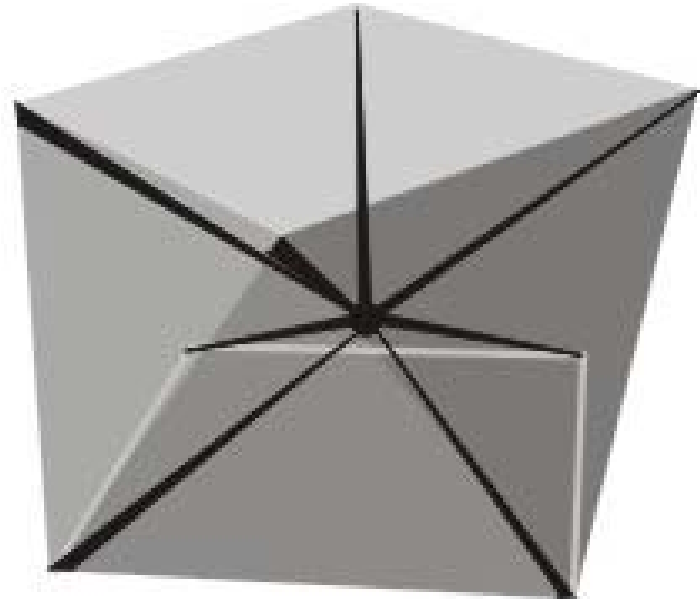
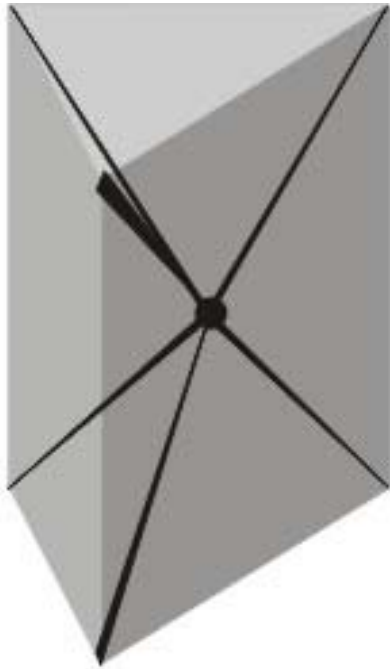
CN = 6: oktaederisch



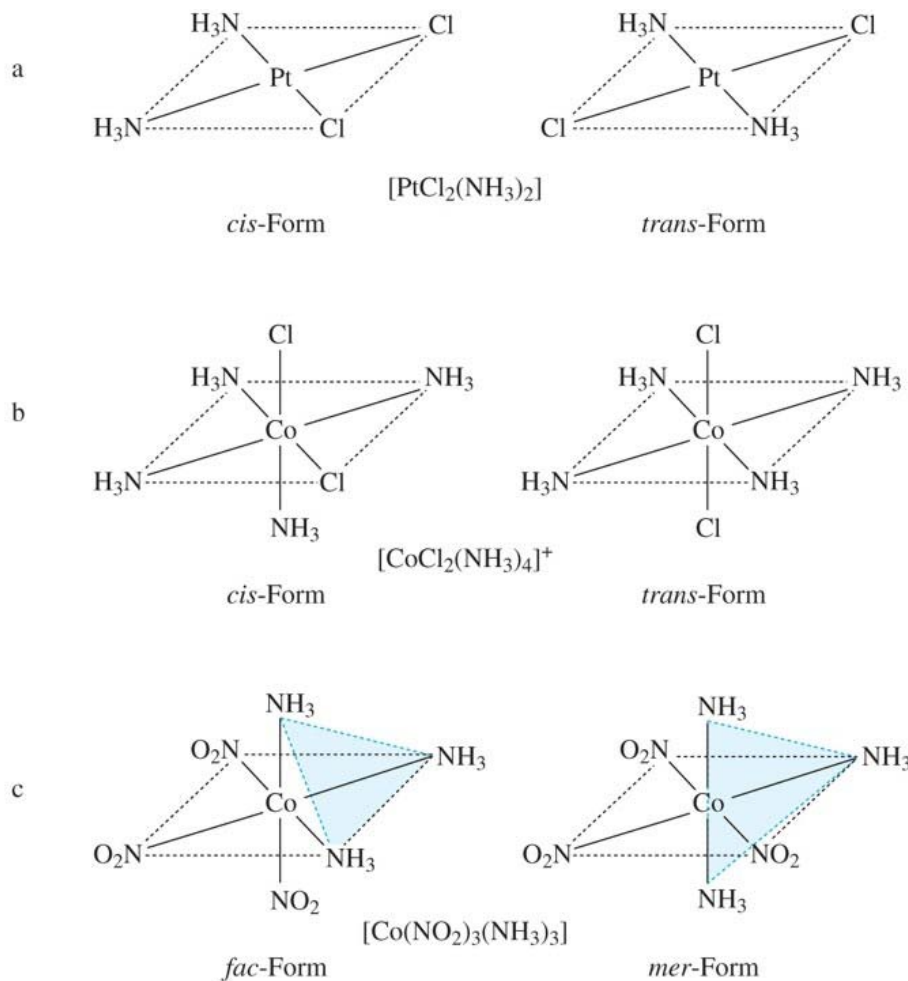
Typische Verzerrungen von Oktaedern



CN = 6: trigonal prismatic,
CN >6: z.B. quadratisches („Archimedisches“) Antiprisma



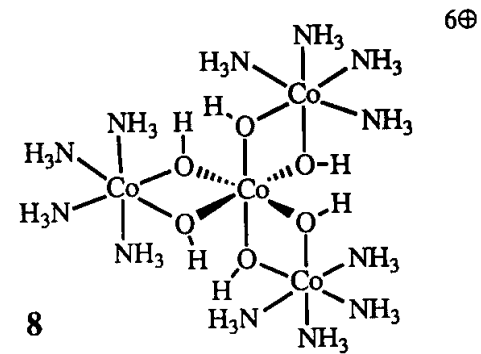
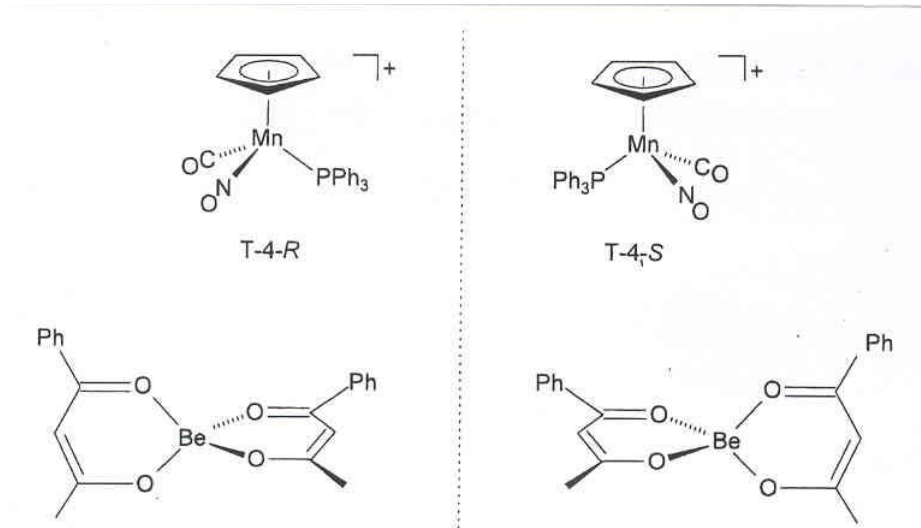
Isomerie



mer: meridional
fac: facial

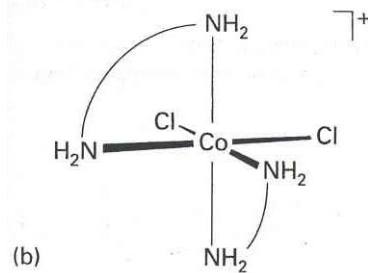
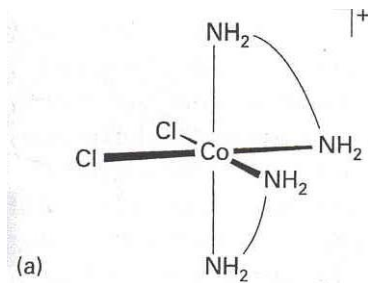
Isomerie und Chiralität

- Bei einem **chiralen** Molekül sind **Bild und Spiegelbild nicht zur Deckung** zu bringen
- Chirale Moleküle **drehen die Ebene des polarisierten Lichtes** ("optische Isomerie")
- Zwei spiegelbildlich verwandte Moleküle bilden ein **Enantiomerenpaar** (Racemat)
- **Diastereomere** sind Moleküle mit mehreren Chiralitätszentren (org. Chemie)

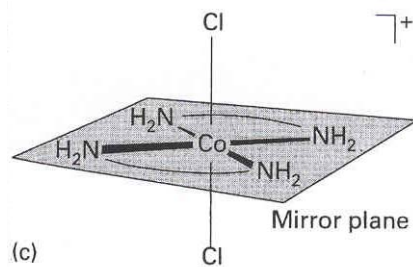


Rein anorganischer Komplex mit mehreren Chiralitätszentren (von A. Werner aufgeklärt)

Isomerie und Chiralität: Spezialfall Chelatkomplexe

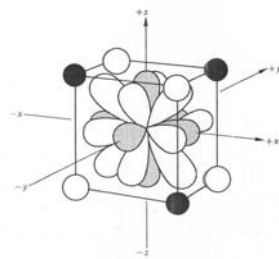
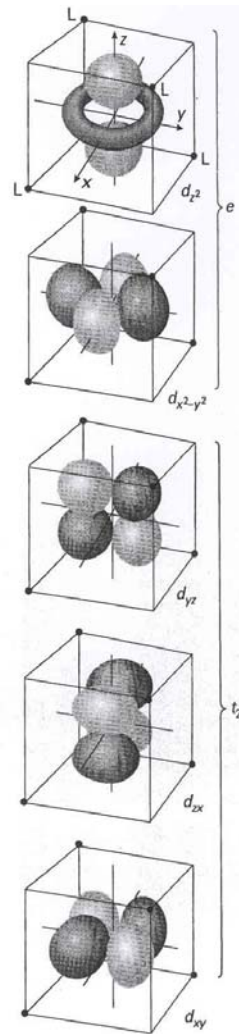


Chiral



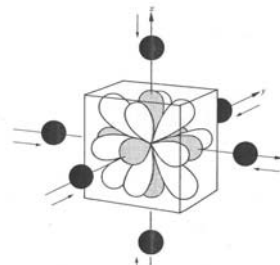
Achiral

Grundlagen der Kristallfeldtheorie: Tetraeder- und Oktaederfeld

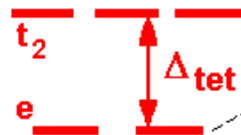


tetraedrisch

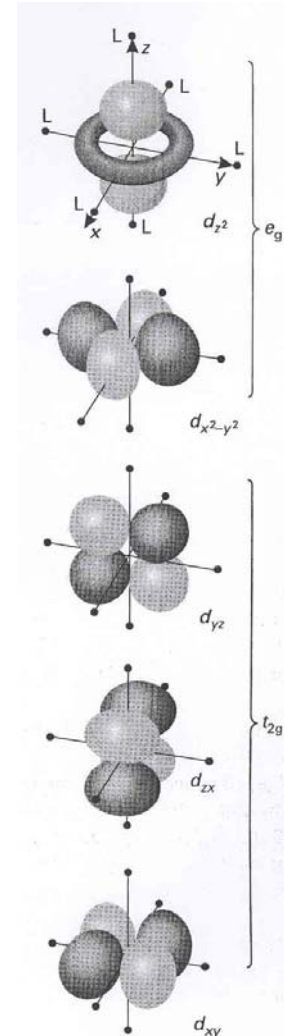
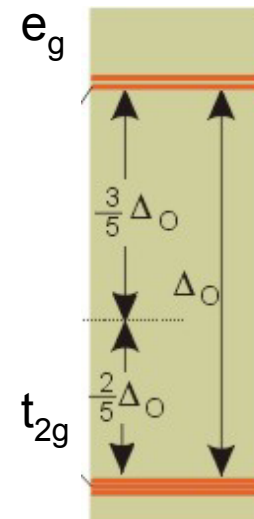
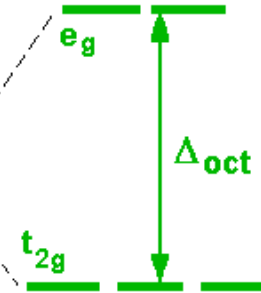
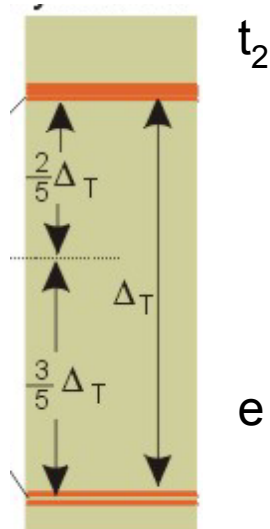
Alle
Atome/Moleküle
werden als
Punktladungen
betrachtet



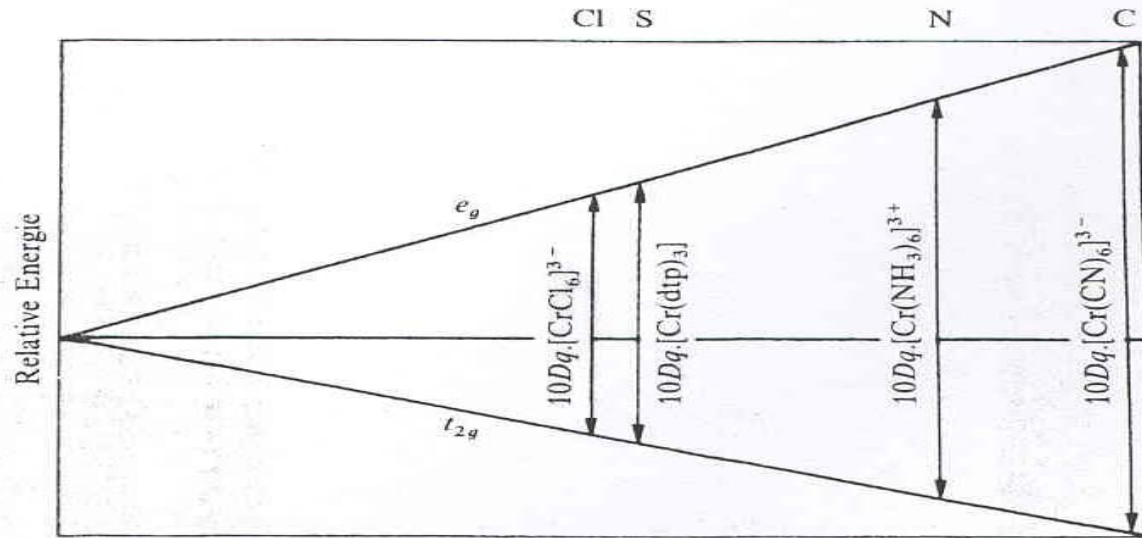
oktaedrisch



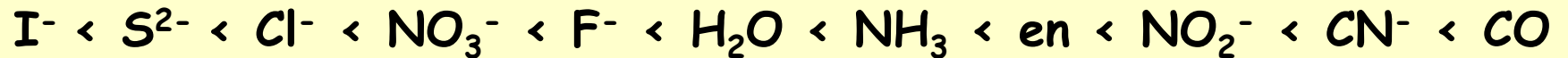
freies Ion



Kristallfeldtheorie: Größe der Kristallfeldaufspaltung Δ_{oct} Δ_{tet} ?



Zunehmende Kristallfeldaufspaltung →



Die Kristallfeldaufspaltung hängt ab von:

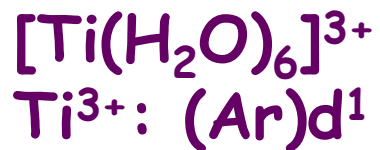
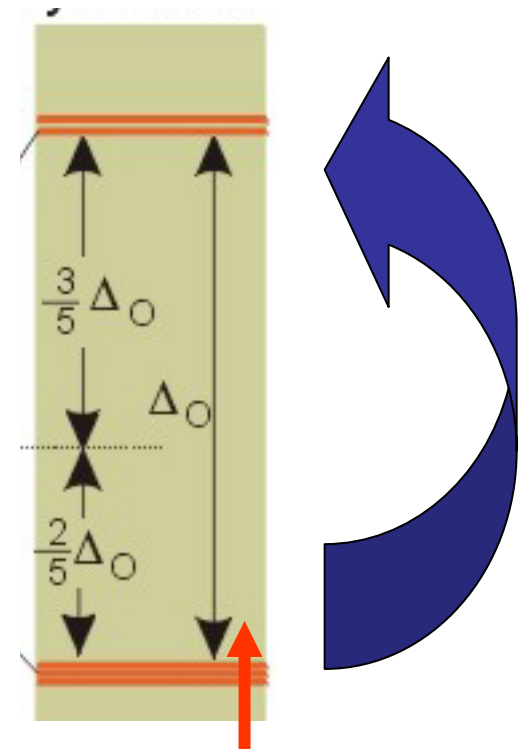
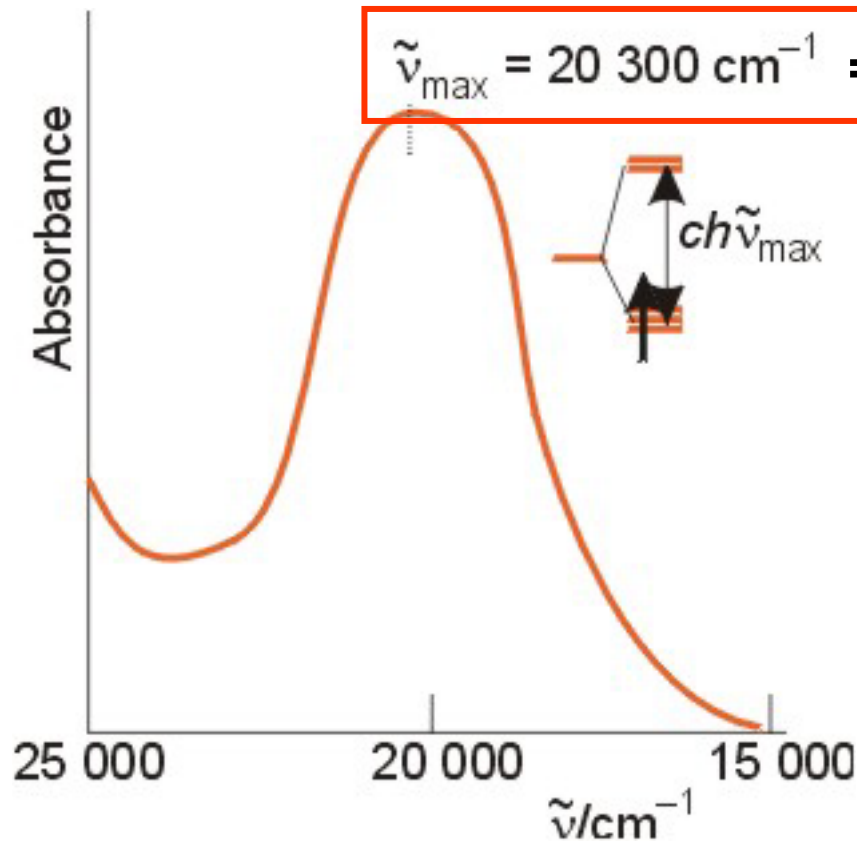
a) den chemischen Eigenschaften der Liganden
(Spektrochemische Reihe)

b) der Oxidationszahl des Zentralatoms

(Aufspaltung nimmt mit zunehmender Oxidationszahl zu)

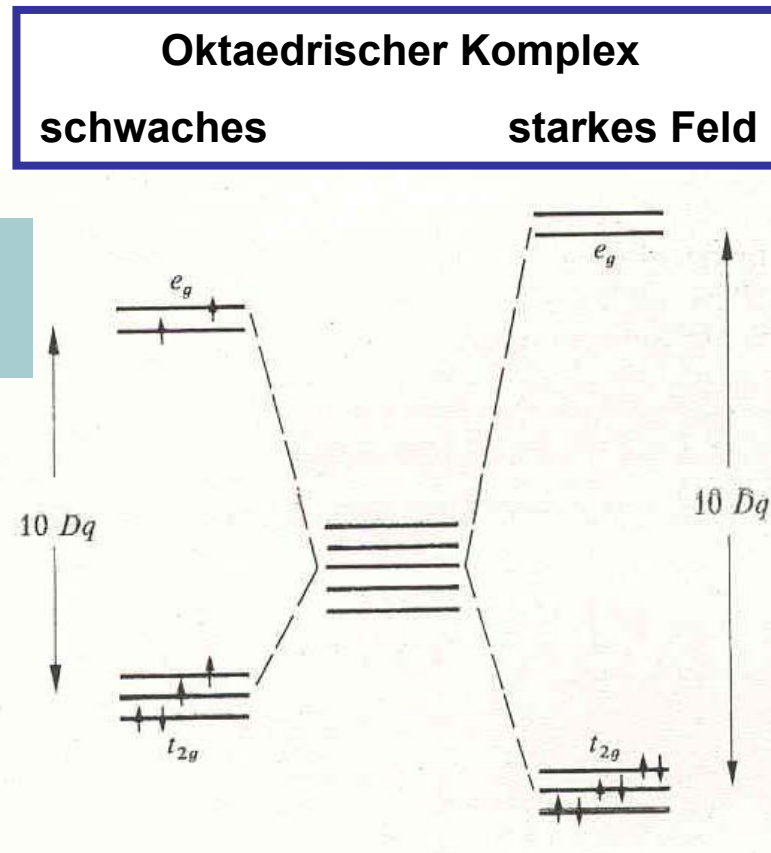
Kristallfeldtheorie: Farbe von Komplexen

$\approx 500 \text{ nm}$ (rot) – Absorption im blau-grünen Bereich (Komplementärfarbe)



Kristallfeldtheorie: Schwaches Feld - Starkes Feld (Magnetismus)

Spinpaarungsenergie (E_s) konkurriert mit Kristallfeldaufspaltung (E_k)



d^6 high spin
(paramagnetisch)

d^6 low spin
(diamagnetisch)

highspin:

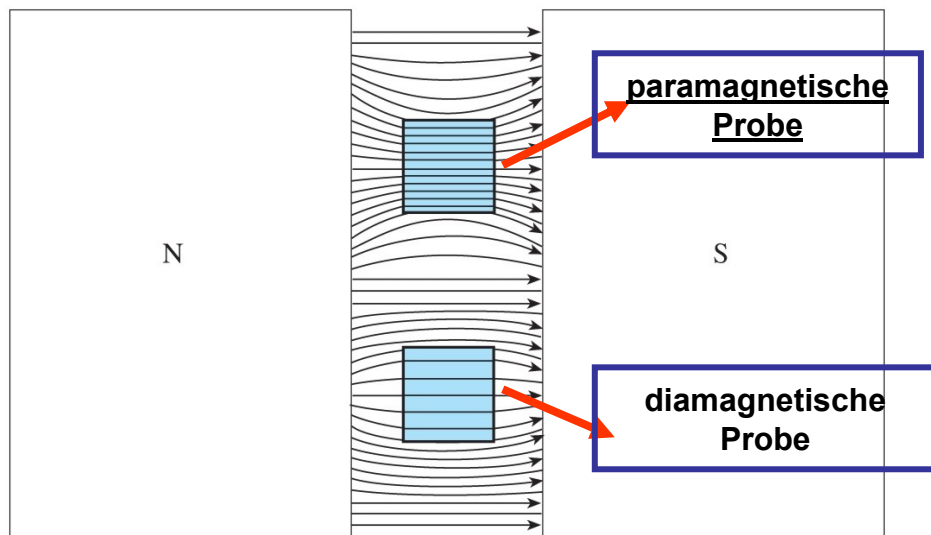
Maximalzahl an ungepaarten Elektronen

low spin:

Minimalzahl an ungepaarten Elektronen

→ Messung des magnetischen Moments

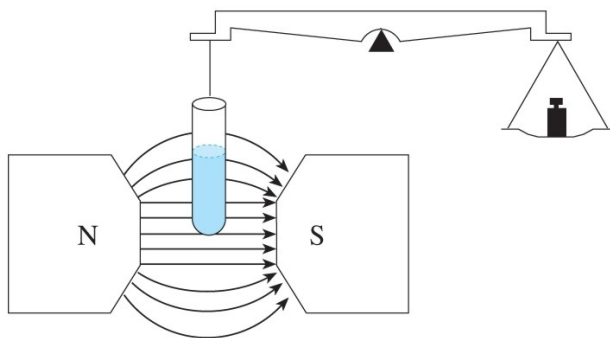
Magnetismus von Komplexverbindungen



Zentralatom mit ungepaarten Valenzelektronen
⇒ **Paramagnetismus**

Zentralatom mit gepaarten Valenzelektronen
⇒ **Diamagnetismus**

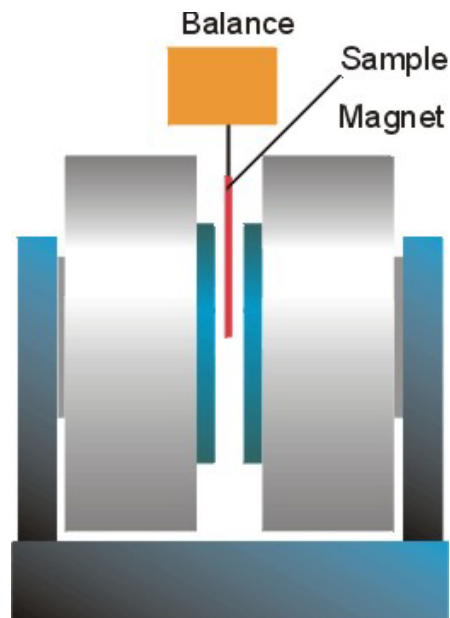
a



b

Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung23-13.jpg

Prinzip einer magnetischen Waage

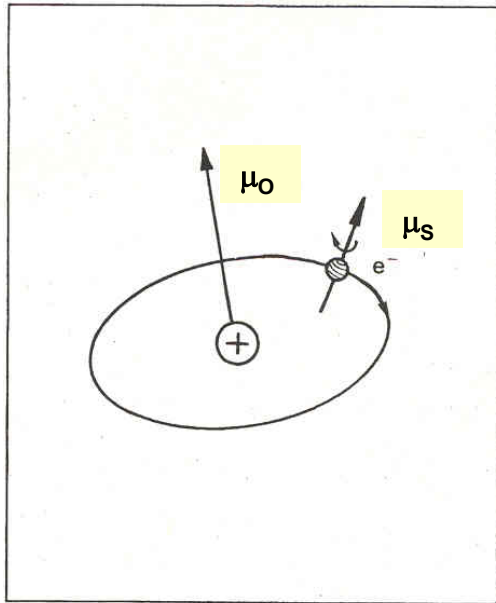


Kristallfeldtheorie: Das magnetische Moment

Prinzipiell gibt es :

⇒ **Orbitalmoment (μ_O)** ⇒ **Spinmoment (μ_S)**

In Komplexen, die nur 3d-Elemente als Zentralatome enthalten, spielt das Orbitalmoment keine Rolle ("spin only Magnetismus").



S

Definition des Spinmoments μ_S

(in Einheiten von Bohrschen Magnetonen μ_B):

$$\mu_S = (2 \times \sqrt{S(S+1)}) \mu_B$$

$\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ (Bohr magneton,
kleinste Einheit des magnetischen Moments)

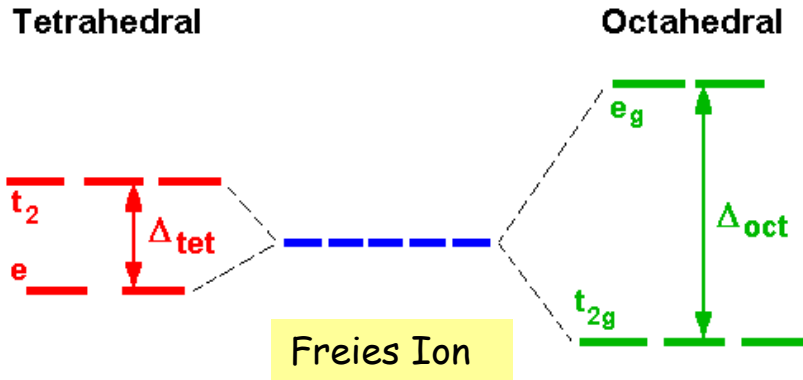
$$S = \frac{1}{2} \times n \text{ (Gesamtspinmoment)}$$

n: Zahl der ungepaarten Elektronen

n	1	2	3	4	5
μ_S	1,73	2,83	3,87	4,90	5,91

Spezielle Aspekte der Elektronenstruktur von Komplexen mit CN = 4

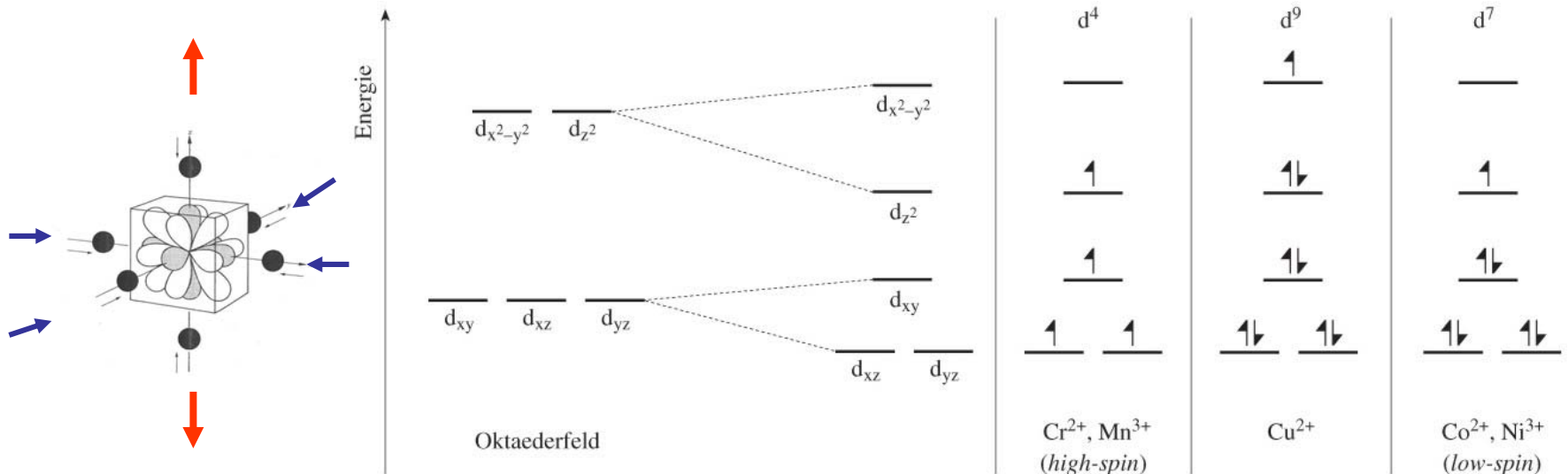
1. Tetrahedrische Koordination



- „Umkehrung“ der Aufspaltung im Vergleich zum Oktaederfall

- Nur der Fall „schwaches Feld“ ist von Bedeutung (weil Δ_T klein)
(bevorzugt **high spin** Magnetismus)

2. Tetragonal elongierte oder quadratisch planare Koordination $\Rightarrow$ **Jahn-Teller-Effekt**



Das elektromagnetische Spektrum

