

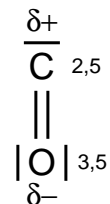
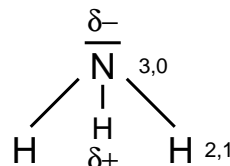
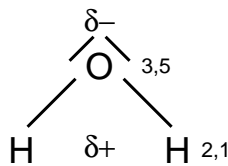
# Chemische Bindung in Komplexen

1. Warum sind in Komplexen mehr Liganden gebunden als zum Ausgleichen der positiven Ladungen des Zentralions notwendig sind?
2. Wieso gibt es Zentralatome und elektrisch neutrale Liganden?
3. Wie entsteht die regelmäßige geometrische Anordnung der Liganden?
4. Wie lassen sich unterschiedliche Komplexstabilitäten erklären?

Es existieren unterschiedliche Theorien zur Erklärung der Bindungsverhältnisse in Komplexen:

## Elektrostatische Wechselwirkungen

- Positiv geladene Metallionen bilden, wie jedes geladene Teilchen, um sich ein elektrisches Feld in alle Richtungen des Raumes.
- Dadurch kommt es zu **elektrostatischen Anziehungskräften** auf
  - **negativ geladene Ionen** wie  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  oder Halogenidionen
  - **die negative Seite von Dipol-Molekülen** wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  oder  $\text{CO}$ :

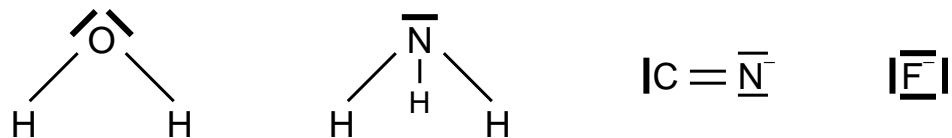


- Die **Koordinationszahl** eines Komplexes ergibt sich aus:
  - dem **Größenverhältnis zwischen Zentralion und Ligand** (je größer das Zentralion und je kleiner der Ligand, desto größer ist die Koordinationszahl)  
**Beispiel:**  $\varnothing_{\text{F}^-} \ll \varnothing_{\text{Br}^-} \rightsquigarrow [\text{FeF}_6]^{3-}$  und  $[\text{FeBr}_4]^-$
  - der **Stärke der elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Liganden** (Komplexe mit Neutralliganden haben häufig höhere Koordinationszahlen als Komplexe mit ionischen Liganden)  
**Beispiele:**  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  aber:  $[\text{FeCl}_4]^-$  und  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
- Die **räumliche Anordnung** der Liganden ergibt sich aus den **elektrostatischen Wechselwirkungen** (möglichst große Abstände zwischen gleich geladenen ionischen Liganden bzw. gleich ausgerichteten Dipol-Liganden).

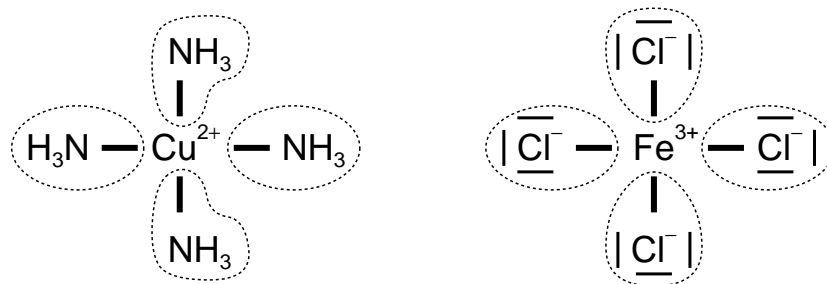
**Nicht erklärbar** sind mit dieser Theorie **Komplexe mit Zentralatomen** wie  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  und **quadratisch planare Komplexe** wie  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .  
Aussagen zur Stabilität von Komplexen sind nur bedingt möglich.

# Koordinative Bindung

- Alle Liganden besitzen **freie Elektronenpaare an den Haftatomen**, z. B.:



- Es kommt zur Ausbildung von **Atombindungen, deren bindende Elektronen nur vom Liganden stammen** (→ koordinative Bindungen), z. B.:



Dabei spielen die elektrische Ladungen von Zentralteilchen und Liganden für die Ausbildung der Bindungen keine Rolle!

- Die Zentralteilchen erreichen durch die Mitnutzung der Bindungselektronen der Liganden häufig stabile Elektronenkonfigurationen (Edelgaskonfigurationen). Solche Komplexe sind besonders stabil.

## Beispiel:

Ist der Hexammincobalt(II)- oder der Hexammincobalt(III)-Komplex stabiler?

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Elektronen des Zentralteilchens:	25 ( $\text{Co}^{2+}$ )	24 ( $\text{Co}^{3+}$ )
+ Bindungselektronen der Liganden:	$6 \cdot 2 = 12$	$6 \cdot 2 = 12$
= nutzbare Gesamtzahl für das Zentralteilchen:	37	$36 = [\text{Kr}]$
		<b>stabiler</b>

## Aufgaben

1. Begründen Sie die hohe Stabilität von Zink(II)-Komplexen mit der Koordinationszahl 4.
2. Vergleichen Sie die Stabilitäten des Oktacyanomolybdat(IV)- und des Oktacyanomolybdat(V)-Komplexes miteinander. Welcher Komplex ist stabiler?

Nicht erklärbar ist mit dieser Theorie die Existenz **quadratisch planarer Komplexe** wie  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Es existieren weitere Theorien wie z. B. die **Valenzbindungstheorie** (Ligandenorbitale überlappen mit unbesetzten Hybrid-Orbitalen des Zentralatoms; diese Theorie erklärt die geometrischen Besonderheiten solcher Komplexe wie  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) und die **Ligandenfeldtheorie**.