Kapitel 29: Komplexchemie und Metallkomplexe



Roter amerikanischer Sumpfkrebs, Lago di Massaciucoli. Krebse standen Pate für den Begriff "Chelatkomplex".

Freies Lehrbuch der anorganischen Chemie von H. Hoffmeister und C. Ziegler (unter GNU Free Documentation License, Version 1.2 (GPL)).

Die jeweils aktuellste Fassung finden Sie unter: https://hoffmeister.it/index.php/chemiebuch-anorganik

<u>Inhalt</u>

Kapitel 29: Komplexchemie und Metallkomplexe	
Inhalt	
Komplexverbindungen im Körper	
Was sind "Komplexe"?	3
Die koordinative Bindung	
Ausbildung einer koordinativen Bindung	4
Aufbau von Metallkomplexen	
Typen von Liganden	
Benennung von Liganden	
Koordinationszahl	10
Kobaltkomplexe	10
Trans-Tetrammin-dinitro-kobalt(III)-Kation	10
Elektronenkonfiguration bei Komplexen	
a) Beispiel Aluminiumion:	
b) Beispiel Eisen(II)ion	
c) Beispiel Cobaltion	
Chelatkomplexe	12

Komplexverbindungen im Körper

Nicht nur im menschlichen Körper, sondern in allen Lebewesen findet man Komplexverbindungen. Sie sind innerhalb der anorganischen Chemie besondere Verbindungen. Die wichtigsten Komplexe sind dabei die Metallkomplexe. Sie sind für viele lebensnotwendige Funktionen verantwortlich:

- Eisenkomplexe findet man im Zentrum des Blutfarbstoffmoleküls Hämoglobin sowie in pflanzlichen Cytochromen, welche u.a. für die Lichtreaktion der Photosynthese wichtig sind.
- Chlorophyll hingegen enthält an gleicher Stelle einen Magnesiumkomplex.
- Kobaltkomplexe findet man in Vitamin B12.

Im menschlichen Alltag spielen sie eine Rolle u.a. als Farbstoffe, im Stoffwechsel und der Nahrung oder z.B. in der Krebstherapie (Platinkomplexe).

Was sind "Komplexe"?

Mit dem Begriff "Komplex", meint man Metallverbindungen, die einem bestimmten Aufbau aus einem zentralen Metallion, um welches sich mehrere Atome anordnen und diese koordinativ gebunden werden. Diese umgebenden Atome nennt man auch Liganden.

Komplexverbindungen bestehen aus einem zentralen Metall-Kation, an das mehrere Liganden (Anionen und/oder ungeladene Moleküle) gebunden sind.

Die Komplexchemie wurde erstmals durch Alfred Werner beschrieben (Nobelpreis 1913).

Definitionen:

- Zentralion: zentrales Metall-Kation
- Ligand: Anionen oder ungeladenes Moleküle, welches im Komplex an das Zentralion gebunden ist.
 Bedingung dafür ist immer, dass der Ligand ein freies Elektronenpaar hat.
 Die Liagnden eines Komplexes umgeben das Zentralion.
- Koordinationszahl: Anzahl der gebundenen Liganden, welche direkt mit dem Zentralion verbunden sind. Diese Anzahl bestimmt somit den räumlichen Bau.

Die koordinative Bindung

Komplexverbindungen halten durch einen besonderen Bindungstyp zusammen. Diese Bindung ist vor allem in Flüssigkeiten stabil. Sie wird koordinative Bindung genannt.

Im Zentrum des Komplexes befindet sich ein Metallion und die umgebenden Liganden tragen in der Regel keine Ladungen.

Vergleicht man dies mit einer Atombindung (= kovalente Bindung), bei der die Bindung durch gemeinsame Nutzung von Elektronen (den Bindungselektronen) entsteht, welche jeweils zu gleichen Teilen von <u>beiden</u> Partner kommen, so liegt bei Komplexen eine andere, aber ähnliche Voraussetzung vor.

In koordinativen Bindungen werden alle Bindungselektronen von nur einem Bindungspartner bereitgestellt.

Damit dies möglich ist, muss einer der beiden Partner mindestens ein freies Elektronenpaar haben und der andere eine Elektronenlücke, also zum Beispiel eine positive Ladung.

Die eigentliche koordinative Bindung kommt dann durch die Verbindung des Elektronenpaars und der Elektronenlücke (positive Ladung) zustande.

Ausbildung einer koordinativen Bindung

Bortrifluorid bildet mit Ammoniak eine koordinativen Bindung.

Andere Beispiele für die Ausbildung einer koordinativen Bildung sind die bereits bekannte Protonierung von Wasser (Bildung von H_3O^+) oder die Protonierung von Ammoniak zu Ammoniumionen (NH_4^+).

Versuch: Bildung des Kupferaminokomplexes.

V: Zu trockenem Kupfersulfat wird etwas Wasser und Ammoniak zugefügt. Das Salz liegt dann hydratisiert vor, Ammoniak reagiert mit Wasser zu Ammonium- und Hydroxidionen.

Geringe Zugabe von Ammoniak:

$$Cu^{2+} + (SO_4)^{2-} + 2NH_4^+ + 2OH^- ---> Cu(OH_2)_{(s)} + 2NH_4^+ + (SO_4)^{2-}$$

weiß blau

Zugabe von Ammoniak im Überschuss:

$$Cu(OH_2)_{(s)}$$
 +4 NH₃ ---> $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ + 2OH-blau tiefblau

Es hat sich der tiefblaue Kupfer-Tetraammin-Komplex gebildet.

Schreibweise von Komplexverbindungen:

Um Komplexe darzustellen, notiert man in eckigen Klammern zuerst das metallische Zentralion und dann die Liganden (der ersten Koordinationssphäre). Liegen verschiedene Liganden vor, so notiert man in alphabetischer Reihenfolge zuerst die anionischen und dann die neutralen Liganden.

Achtung! Bei der alphabetischen Sortierung achtet man nicht auf den ersten Buchstaben der Formel, sondern auf das im Komplex tatsächlich gebundene Atom. NH₃ wird also vor H₂O angeführt.

Beispiele:

- K₄[Fe(CN)₆]
- [PtCl₄(NH₃)₂]
- [PtCl₂(NH₃)₄]Cl₂

Exakte Nomenklatur von Komplexverbindungen:

Komplexe werden nach folgenden Regeln systematisch bezeichnet:

- Zuerst wird der Name des Kations und dann der Name des Anions angegeben.
- Die Nennung der Bestandteile der Koordinationseinheit geschieht dann in folgender Reihenfolge:
- 1. Zahl der Liganden in griechischen Zahlwörtern (mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa usw)
- 2. Die Art der Liganden (in alphabetischer Reihenfolge, ohne Berücksichtigung der Zahlwörter). Seltenere bzw. ungewöhnliche Ligandennamen können in runde Klammern gesetzt werden.

 F^- => fluoro Cl^- => chloro Br^- => bromo l^- => iodo O^{2^-} => oxo OH^- => hydroxo CN^- => cyano SCN^- => thiocyanato S^{2^-} => thio $SO_4^{2^-}$ => sulfato $S_2O_3^{2^-}$ => thiosulfato $CO_3^{2^-}$ => carbonato

 NO_2^- => nitro ONO^- => nitrito H_2O => aqua

 NH_3 => ammin (nicht "ammino", das wird bereits für die Aminogruppe $-NH_2$ verwendet!

CO => carbonyl

3. Zentralion

Bei Anionen erhält das Zentralion des Komplexes (mit lateinischem Wortstamm) die Endung -at. Bei Kationen oder neutralen Molekülen ändert sich der Name des Zentralions (mit deutscher Bezeichnung) nicht.

Zur Erinnerung: Lateinische Namen von Elementen:

Elementname	Symbol	Ursprung	Elementname	Symbol	Ursprung
Wasserstoff	Н	H ydrogenium	Aluminium	Al	Aluminium
Sauerstoff	0	O xygenium	Gold	Au	Au rum
Kohlenstoff	С	Carboneum	Silber	Ag	A rgentum
Stickstoff	N	N itrogenium	Quecksilber	Hg	H ydrar g yrum
Schwefel	s	Sulfur	Blei	Pb	P lum b um
Kupfer	Cu	Cuprum	Magnesium	Mg	M agnesia
Eisen	Fe	Ferrum	Phosphor	P	Phosphorium
Nickel	Ni	Niccolum	Zink	Zn	Zincum
Neon	Ne	to Ne on	Zinn	Sn	S ta n num

<u>Ausnahme:</u> Komplexe Anionen mit Antimon (Sb, lat. stibium) als Zentralion werden nicht als "Stibiate", sondern als Antimonate bezeichnet.

4. Ladung des Zentralions

Die formale Ladung des Zentralions (entspricht auch dessen Oxidationszahl) wird in römischen Ziffern (bzw. 0) in runden Klammern notiert und dem Namen der Koordinationseinheit nachgestellt.

Der Name der Koordinationseinheit wird als Wort nicht getrennt! Der Name von Komplexsalzen hingegen wird zwischen dem Namen des Kations und dem Namen des Anions durch ein Bindestrich getrennt.

Beispiel:

[Al(OH)(H₂O)₅]²⁺ Pentaaquahydroxoaluminium(III)-Ion

[Cu(NH₃)₄]SO₄Tetr(a)amminkupfersulfat

Beachte: Sulfat steht außerhalb der Klammer! Es ist also ein Anion und kein Ligand!

[Ca(H₂O)₆]Cl₂ Hex(a)aquacalciumchlorid

Chlorid ist hier ein Anion.

[Co(NH₃)₃Cl₃] Triammintrichlorokobalt(III)

Komplexe können eine Reihe von verschiedenen Liganden enthalten.

Aufbau von Metallkomplexen

Der Aufbau der Metallkomplexe ist im Grunde immer sehr ähnlich:

Mehrere Liganden (also Atome oder Moleküle mit freien Elektronenpaaren) ordnen sich um ein Zentralatom, welches eine positive Ladung, bzw. eine Eletronenlücke aufweist. Daraufhin entstehen die koordinativen Bindungen.

Beachte:

- Die (eventuell vorhandenen) Ladungen der Liganden sowie des Zentralatoms müssen übrigens nicht null ergeben. Komplexe können Ladungen tragen.
- Komplexe werden in eckigen Klammern angegeben. Dabei wird zuerst das Zentralion und dann die Liganden notiert. Falls die Liganden Moleküle sind, werden diese in normalen, "runden" Klammern gesetzt. Hinter der letzten eckigen Klammer wird die eventuell vorhandene Ladung notiert: z.B. Kupfertetraaminkomplex: [Cu(NH₃)₄]²⁺.
- Die Ladung des Komplexes bestimmt man durch Addition der Ladung des Zentralions und der Summe der Ladungen der Liganden. Tragen die Liganden keine Ladung (also Summe = null), so ist die Komplexladung logischerweise gleich der Ladung des Zentralions.

Beispiele zur Ladungsbestimmung: $Cu^{2+} + 4NH_3 ---> [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

$$Cu^{2+} + 4Cl^{-} ---> [CuCl_4]^{2-}$$

Typen von Liganden

Wie schon erwähnt, brauchen Liganden mindestens ein freies Elektronenpaar. Dies findet man zum Beispiel bei recht vielen Molekülen, aber auch bei anderen Teilchen der Chemie.

Die Ligandenladung hängt demzufolge von seinem Aufbau ab. Handelt es sich um Wasser oder Ammoniak, so sind diese ungeladen.

Negative Ladungen findet man z.B. bei Halogenidionen (Cl $^-$), Hydroxidionen (OH $^-$) oder auch Thiosulfationen (S₂O₃)²⁻⁻.

Aufgrund der Abstoßung des positiven Zentralatoms, gibt es im Grunde keine positiv geladenen Liganden (=kationische Liganden).

Benennung von Liganden

Anionischen Liganden enden oft auf -id oder at. Diese Endung fällt weg und wird durch den Buchstaben -o ersetzt.

	Name des Liganden	Summenformel	Name im Komplex
neutrale Liganden	Ammoniak	:NH ₃	Ammin-
	Wasser	H ₂ O	Aqua- (Aquo-)
	Kohlenmonoxid	:C=O:	Carbonyl-
Anionen	Chlorid	CI	Chloro-
	Hydroxid	OH-	Hydroxo-
	Rhodanid (Thiocyanat)	SCN-	Thiocyanato-
	Cyanid	CN-	Cyano-

Koordinationszahl

Die Koordinationszahl gibt an, wie viele Partner an das Zentralion gebunden sind. Bei einfachen Liganden, die nur eine Bindung zum Zentralion ausbilden, ist die Koordinationszahl gleich der Zahl der Liganden. Es gibt Liganden, die mehrfach an das Zentralion gebunden sind. Diese nennt man mehrzähnige oder Chelat-Liganden. Bei diesen entspricht die Koordinationszahl der Gesamtzahl der Zähne der Liganden, die an das Zentralion gebunden sind.

Die Koordinationszahl ist abhängig von der Art des Zentralions. Am häufigsten treten die Koordinationszahlen 4 und 6 auf. Sind vier Liganden gebunden (Koordinationszahl 4), können diese tetraedrisch oder quadratisch-planar angeordnet sein. Komplexe mit der Koordinationszahl 6 sind in der Regel oktaedrisch gebaut.

Koordinationszahl	Zentralion	Beispiel
2	Ag⁺	[Ag(NH₃)₂] ⁺
4	Cu ²⁺	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
4	Pt ²⁺	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]
4	Zn ²⁺	[Zn(OH) ₄] ²⁻
6	Co ³⁺	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺
6	Fe ²⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻
6	Ca ²⁺	[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺

Kobaltkomplexe

<u>Trans-Tetrammin-dinitro-kobalt(III)-Kation</u>

Das Zentralion (Co³⁺) hat in diesem Beispiel verschiedene Liganden:

• 4 Amminliganden: NH₃

• 2 Nitro-Liganden: (NO₂)⁻

Der Komplex hat die Koordinationszahl 6.

Die beiden Nitro-Liganden stehen an gegenüberliegenden Ecken des Oktaeder => trans-Konfiguration.

Die Gesamtladung ergibt sich aus der Summe der Ladungen: Co³⁺ und zwei Anionen mit der Ladung 1-=> Gesamtladung des Komplexes ist daher +1.

Elektronenkonfiguration bei Komplexen

Obwohl das Zentralion in der Regel stabil ist, so kann die Bildung des Komplexes ein energetisch besserer Zustand entstehen, der mehr Orbitale füllt, sodass Edelgaskonfiguration entsteht:

a) Beispiel Aluminiumion:

Elektronenkonfiguration Al3+: 1s2 2s2 2p6

Fügt man nun zum Aluminiumion 4 Hydroxid-Liganden hinzu, so gelangen 8 (!) weitere Elektronen in die Anordnung:

Elektronenkonfiguration [Al(OH)₄]⁻: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ => Edelgaskonfiguration von Argon (1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶)

b) Beispiel Eisen(II)ion

Elektronenkonfiguration Fe²⁺: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁶

Fügt man nun die 6 Cyanidliganden hinzu, so gelangen 12 (!) weitere Elektronen in die Anordnung:

Elektronenkonfiguration $[Fe(CN)_6]^{4-}$: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶

=> Edelgaskonfiguration von Krypton (1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶)

c) Beispiel Cobaltion

Elektronenkonfiguration Co³⁺: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁶

Fügt man nun die 6 Ammoniumliganden hinzu, so gelangen 12 (!) weitere Elektronen in die Anordnung:

Elektronenkonfiguration $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶

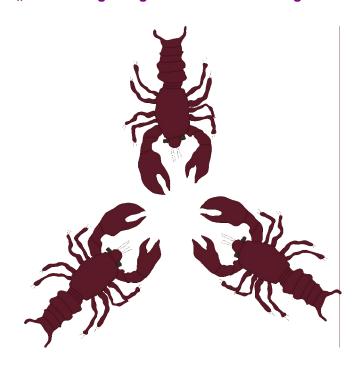
=> Edelgaskonfiguration von Krypton (1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶)

Chelatkomplexe



Der Name "Chelat" stammt aus dem Griechischen: chelae = Krebsschere.

Chelatkomplexe entstehen, wenn ein Molekül mehrere Atome mit freien Elektronenpaaren hat, sodass diese mehrfach an ein Zentralion gebunden werden können. Man nennt diese auch "mehrzahnige" Liganden bzw. Chelat-Liganden.



Bilden sie fünfgliedrige Ringstrukturen aus, sind sie besonders stabil.

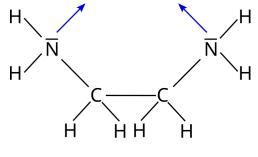
Einzahnigen Liganden besetzten nur eine Koordinationsstelle.

Beispiele: NH₃ oder Cl⁻

Mehrzähnige Liganden: Liganden, die mehrere Koordinationsstellen besetzen und so ein Ringsystem

bilden.

Beispiele: 1,2-Diaminoethan (= Ethylendiamin)



1,2-Diaminoethan

Weitere Beispiele:

- Dichlorobis(ethylendiamin)cobalt(III)-perchlorat:
- Bisethylendiaminkupfer(II)-Kation