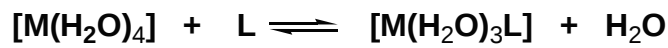


Beispiel Bildung von $[ML_4]^{n+}$ aus $[M(H_2O)_4]^{n+}$



Massenwirkungsgesetz: $K = \frac{c([M(H_2O)_3L]) \cdot c(H_2O)}{c([M(H_2O)_4]) \cdot c(L)}$

in verdünnter Lösung: keine Änderung der Konz. des Wassers
 $c(H_2O) = \text{konstant}$

$$\hookrightarrow \frac{K}{c(H_2O)} = \frac{c([M(H_2O)_3L])}{c([M(H_2O)_4]) \cdot c(L)} = K_1$$

(Ladung weggelassen)

Stabilitätskonstante

8. Komplexbildungsgleichgewichte

Individuelle Stabilitätskonstanten

vereinfachte Schreibweise: $[M(H_2O)_3L]^{n+} = ML$



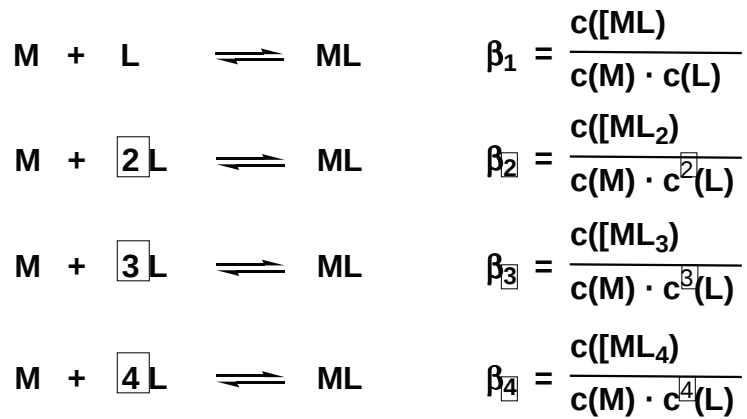
$$K_2 = \frac{c([ML_2])}{c([ML]) \cdot c(L)}$$

$$K_3 = \frac{c([ML_3])}{c([ML_2]) \cdot c(L)}$$

$$K_4 = \frac{c([ML_4])}{c([ML_3]) \cdot c(L)}$$

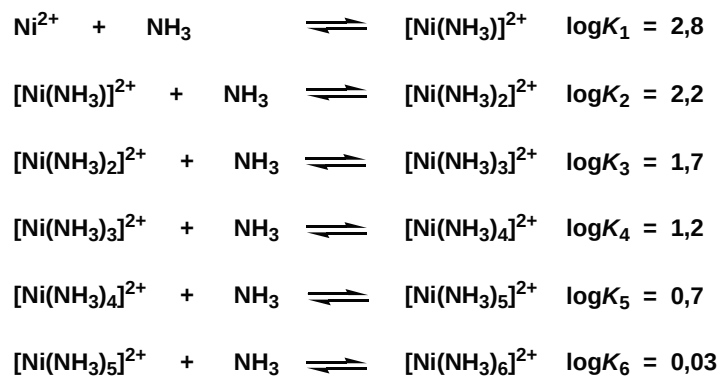
8. Komplexbildungsgleichgewichte

Direkte Bildung der Komplexe

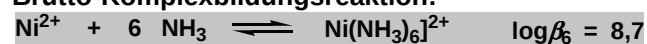


8. Komplexbildungsgleichgewichte

Stabilitätskonstanten am Beispiel von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

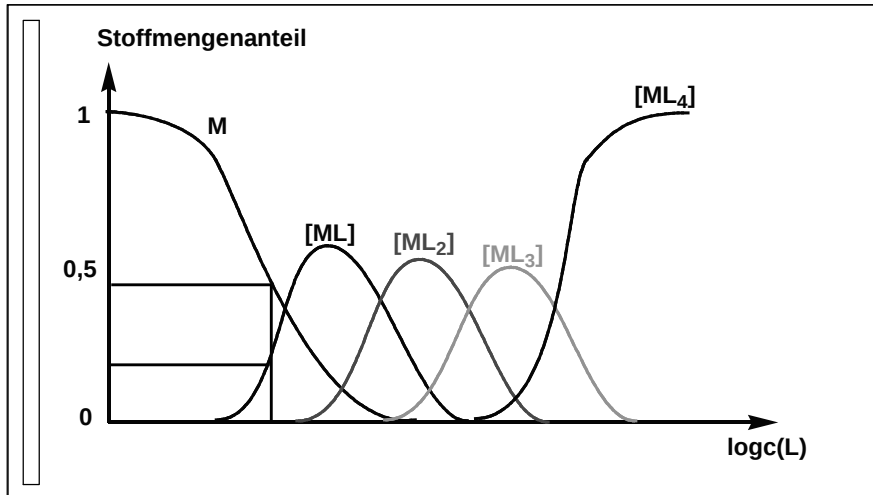


Brutto-Komplexbildungsreaktion:



8. Komplexbildungsgleichgewichte

Graphische Darstellung für die Komplexbildung von $[ML_4]$



8. Komplexbildungsgleichgewichte

HSAB-Prinzip

Harte Säuren: H^+ , Li^+ bis K^+ , Be^{2+} bis Sr^{2+} ,
 Al^{3+} bis In^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}

Weiche Säuren: Cu^+ bis Au^+ , Cd^{2+} , Pt^{2+}

Grenzfälle: Zn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

Harte Basen: H_2O , ROH , R_2O , OH^- , F^- , ClO_4^- ,
 R_3N , SO_4^{2-}

Weiche Basen: R_2S , RSH , R_3As , R_3P , I^- , CN^- , H^-

Grenzfälle: Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-}

8. Komplexbildungsgleichgewichte

Chemische Bindung in Komplexen

Keine grundsätzlichen Unterschiede zu nicht-komplexen Molekülen



Veränderung der Elektronenhülle durch den Bindungspartner



nicht-komplex:
hauptsächlich s- und
p-Orbitale



komplex:
zusätzlich d-Orbitale

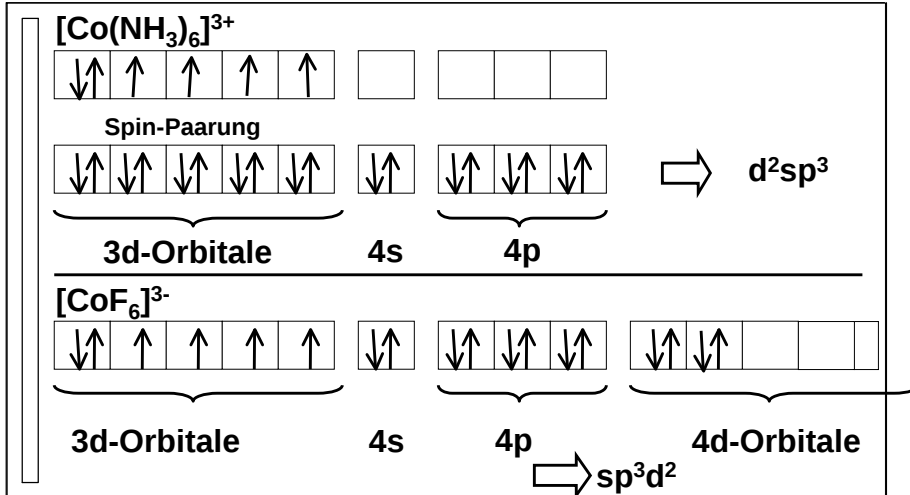
9. Bindung in Komplexen

Hybridisierung in Komplexen

Typ	Struktur	Zahl der Bindungen	Beispiel
sp	linear	2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
sp^2	trigonal planar	3	BCl_3
sp^3	tetraedrisch	4	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
d^3s	tetraedrisch	4	$[\text{VOCl}_3]$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$
dsp^2	quadrat.planar	4	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
sp^3d	trigonal bipy.	5	PF_5 , $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
d^2sp^2	tetragonal pyr.	5	$[\text{VO}(\text{acac})_2]$
d^2sp^3	oktaedrisch	6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

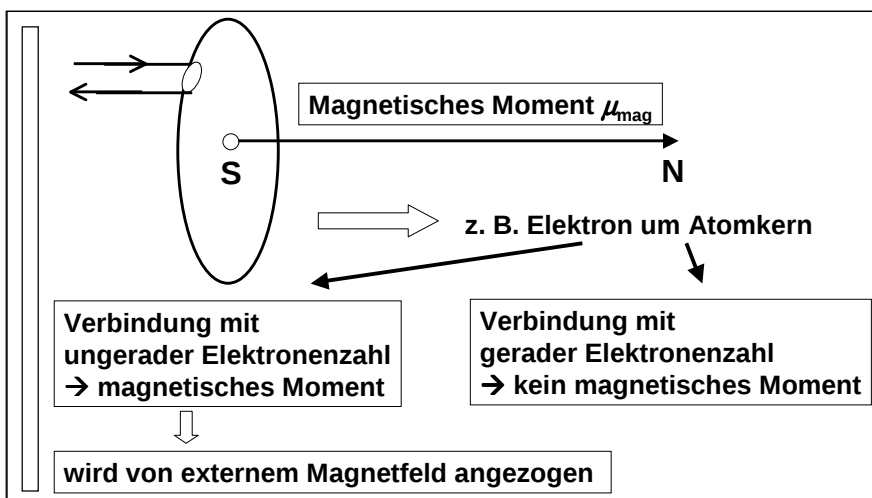
9. 1. Valenzbindungstheorie

Grenzen der Valenzbindungstheorie



9. 1. Valenzbindungstheorie

Magnetisches Moment



9. Bindung in Komplexen

Gouy'sche Waage

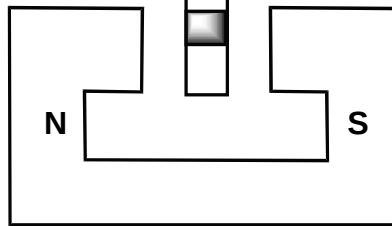
Diamagnetische
Stoffe: werden ab-
gestoßen



zur Waage



Paramagnetische
Stoffe: werden an-
gezogen



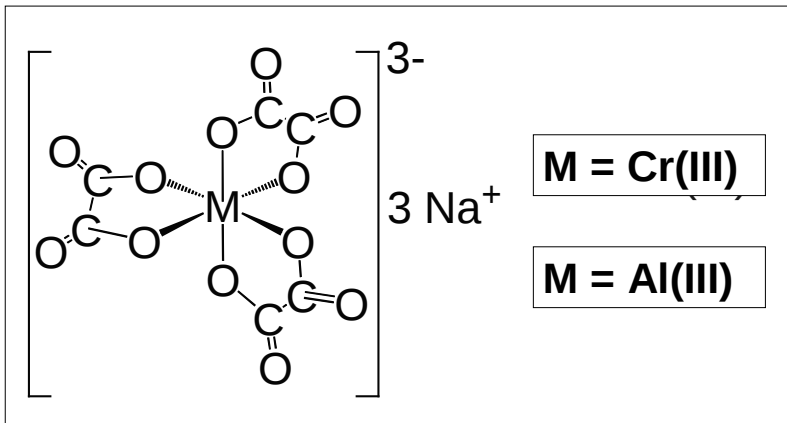
9. Bindung in Komplexen

μ_{eff} einiger Komplexe

Komplex	S	μ_{eff} (BM)	μ gemessen
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1/2	1,73	1,75
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1	2,83	2,80
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3/2	3,87	3,88
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2	4,90	4,93
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	5/2	5,92	5,40
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	3/2	3,87	4,85
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1	2,83	2,83
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1/2	1,73	1,75

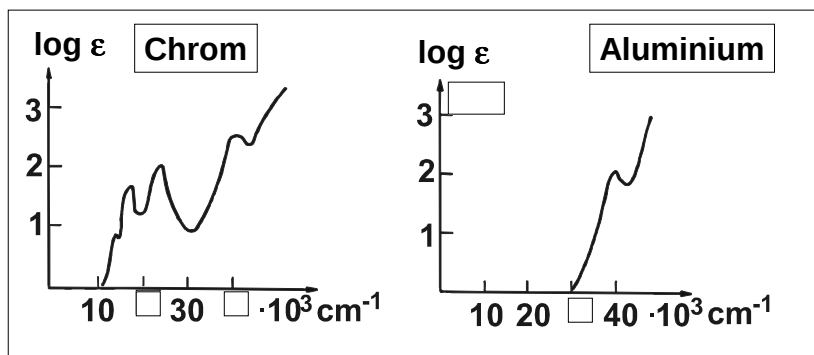
9. Bindung in Komplexen

Chrom- und Aluminium-Oxalat-Komplexe



9. Bindung in Komplexen

Spektren der beiden Oxalat-Komplexe



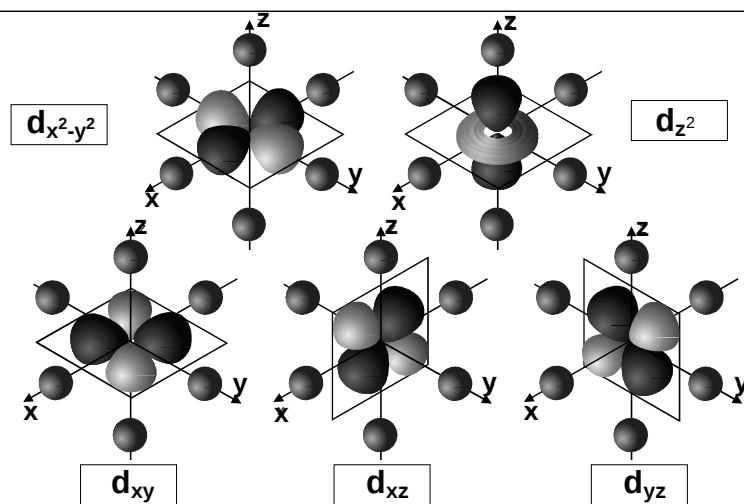
9. Bindung in Komplexen

Die Ligandenfeldtheorie

- geht von rein elektrostatischen Wechselwirkungen zw. Metall und Liganden aus (keine Orbitalüberlappung)
- Liganden werden als Punktladungen betrachtet
- es werden nur die d-Orbitale des Metalls betrachtet
- Energiezustände des Metallions werden aufgespalten durch Einbringen in ein elektrisches Feld bestimmter Symmetrie
- Elektron-Elektron-Wechselwirkungen werden vernachlässigt (sogenannte *Einelektronnäherung*)

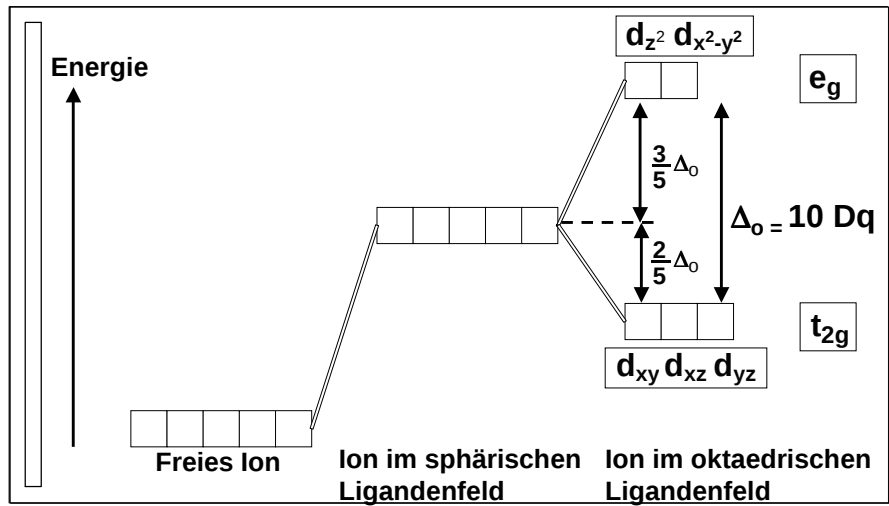
9. 2. Ligandenfeldtheorie

Die d-Orbitale



9.2. Ligandenfeldtheorie

d-Orbitale im oktaedrischen Feld



9.2. Ligandenfeldtheorie