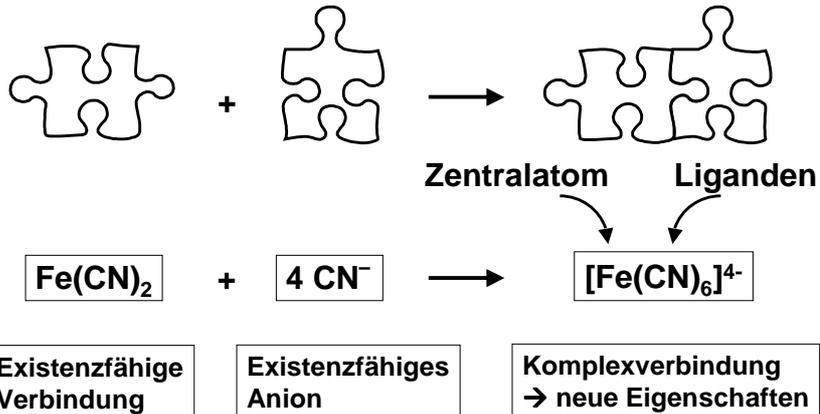


## Was ist eine Koordinations- bzw. Komplexverbindung?



3. Koordinationschemie

## Was zeichnet Komplexverbindungen der Übergangsmetalle aus?



**Farbe und Löslichkeit**

**Magnetismus**

Komplexe sind oft paramagnetisch

**Redox-Verhalten**

verschiedene Oxidationsstufen der Metallionen

Elektronische Konfiguration

stabile Komplexe  
katalytische Aktivität

3. Koordinationschemie

## Historisches

Im Altertum: Naturstoffe (Häm-Derivate aus Tierblut)

Erste dokumentierte Komplexverb.:

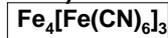
1597 durch Libavius (Arzt aus Halle):

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Bronze} \rightarrow \text{blaue Färbung}$



1704 durch Diesbach und Dippel (Alchemisten):

Entdeckung von Berliner Blau



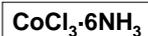
Darstellung des Berliner Blaus:

Kaliumhydrogentartrat, Kaliumnitrat, Holzkohle, ferner getrocknetes und fein pulverisiertes Rinderblut, calciniertes Eisen(II)sulfat, Kaliumalaun und Salzsäure.

3. Koordinationschemie

## Historisches

1798 durch Citoyen Tassaert: ammoniak. Cobaltchlorid-Lösung → orangegelben Stoff



Keine Erklärung für die Struktur:

Additionsverbindung?  
Cobaltchlorid-Ammonikat?

Erklärungsversuch mit Hilfe Kekule's Strukturtheorie:  
jedes Element besitzt eine bestimmte Wertigkeit, die durch einen Bindestrich dargestellt wird, der gleichzeitig die Atome miteinander verknüpft

3. Koordinationschemie

## Alfred Werner (1866 – 1919)

Das Problem der Struktur dieser Stoffe muss Werner sehr beschäftigt haben, denn in einer Dezembarnacht wachte er um 2 Uhr auf und hatte einen Einfall zur Deutung der Konstitution dieser Verbindungen. Er stand auf und schrieb unter Zuhilfenahme von starkem Kaffee seinen Einfall nieder. Um 5 Uhr nachmittags war die Veröffentlichung fertiggestellt...

3. Koordinationschemie

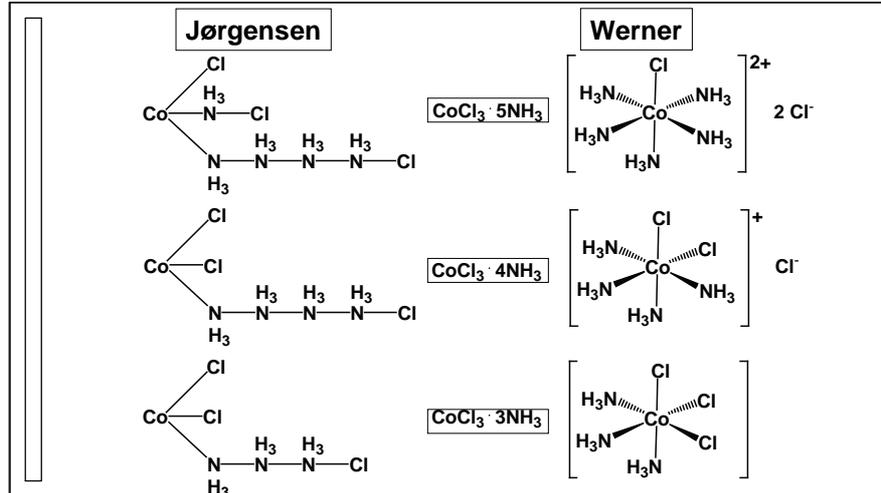
## Alfred Werner: Koordinationszahl

„...die eingehende Betrachtung von den Metall-ammoniaksalzen (...) haben uns zur Erkenntnis eines neuen, den Atomen innewohnenden Zahlenbegriffs geführt. Derselbe ist vielleicht berufen als Grundlage für die Lehre der Konstitution der anorganischen Verbindungen zu dienen, wie die Valenz die Basis der Konstitution der Kohlenstoffverbindungen gebildet hat...“

A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* 1893, 3, 267

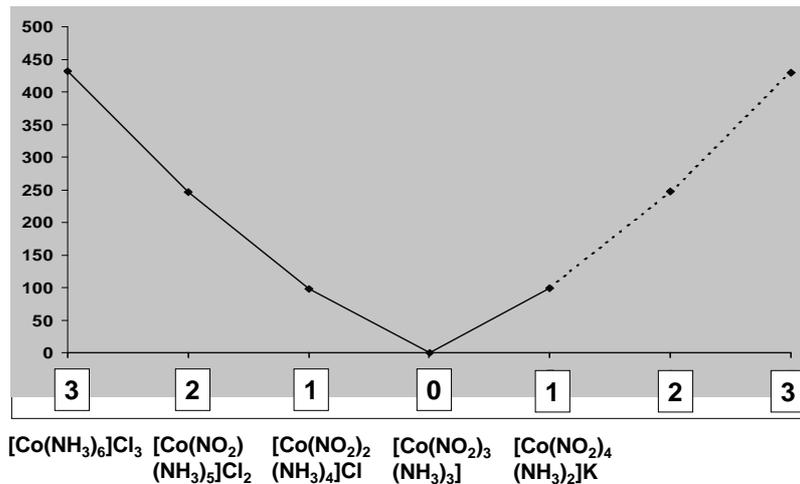
3. Koordinationschemie

## Jørgensen vs. Werner



3. Koordinationschemie

## Leitfähigkeitsmessungen an Cobaltamminkomplexen



3. Koordinationschemie

## Werners phänomenologische Erkenntnisse

- Jedes Zentralatom besitzt neben seiner **Hauptvalenzzahl** (heute: Oxidationszahl) eine charakteristische **Nebenvalezzahl** (heute: Koordinationszahl).  
Bsp.  $\text{Fe}^{3+}$ : 3 Haupt- und 6 Nebenvalezen  
 $\text{Ni}^{2+}$ : 2 Haupt- und 4-Nebenvalezen
- Nebenvalezen binden die Bindungspartner fester an das Metall (Hauptvalenzen reagieren zuerst)
- Neutrale Liganden sind direkt am Metall gebunden
- Anionische Liganden sind entweder am Metall gebunden oder sind Gegenionen (in der zweiten Koordinationsshäre)
- Nebenvalezen sind räumlich gerichtet

3. Koordinationschemie

## Nomenklatur

### Formel der Komplexverbindung

- Komplexbestandteile in eckige Klammern
- 1. Zentralatom
- 2. anionische Liganden (jeweils alphabetisch)
- 3. neutrale Liganden (jeweils alphabetisch)
- einatomige Liganden ohne Klammern: Cl, Br
- mehratomige Liganden in runden Klammern:  $(\text{H}_2\text{O})$
- Gegenionen: kationische: vor der Komplexformel  
anionische: nach der Komplexformel

4. Nomenklatur

## Nomenklatur

### Name der Komplexverbindung

- 1. Liganden in alphabetischer Reihenfolge:
  - unabhängig von Ladung der Liganden
  - Zahlwort wird nicht berücksichtigt
- 2. Zahlwort für die Anzahl der Liganden:
  - Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-
- 3. Zentralatom:
  - anionischer Komplex: Endung –at
  - Oxidationszahl in runden Klammern in römischen Ziffern

4. Nomenklatur

## Nomenklatur

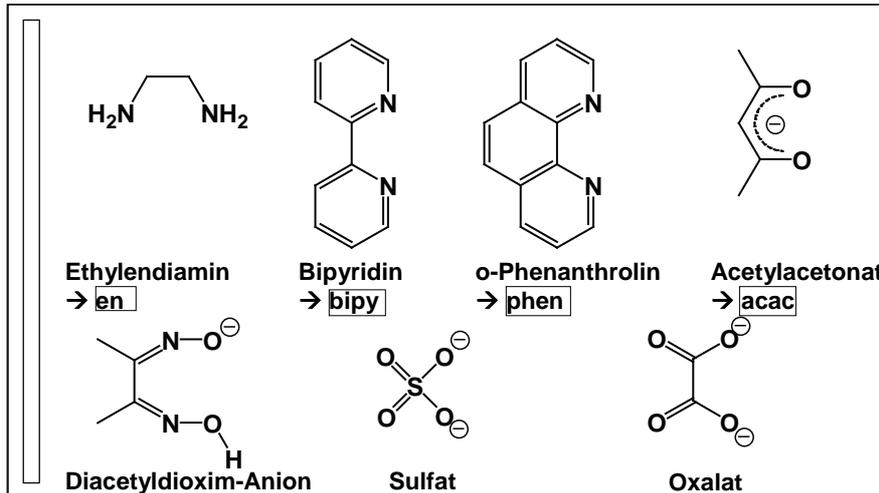
### Name der Liganden

- 1. Neutrale Liganden
  - Name bleibt unverändert
  - in runde Klammern
  - Ausnahmen (werden nicht in Klammern gesetzt):

$\text{H}_2\text{O}$	aqua
$\text{NH}_3$	ammin
$\text{CO}$	carbonyl
$\text{NO}$	nitrosyl
- 2. Anionische Liganden
  - Endung –o

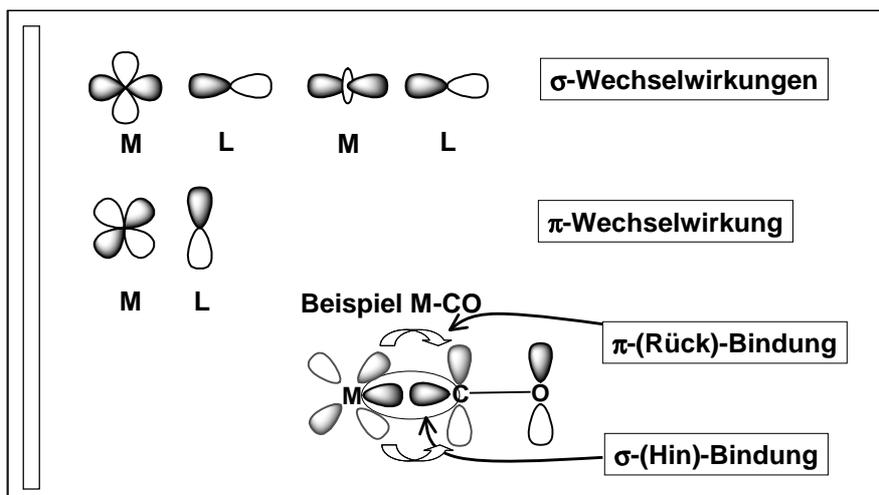
4. Nomenklatur

## Zweizählige Liganden



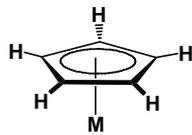
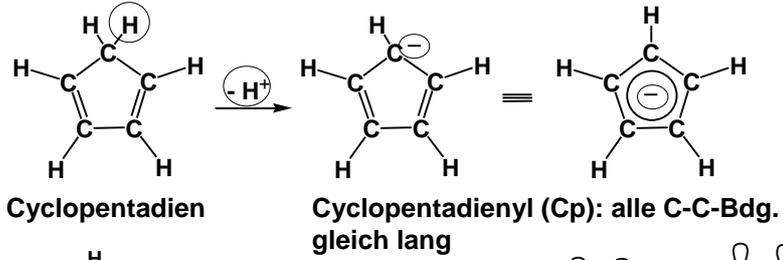
5. Liganden

## $\sigma$ - und $\pi$ -Liganden



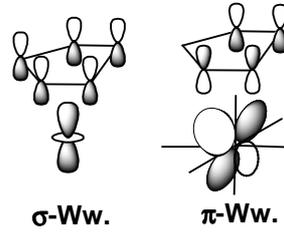
5. Liganden

# Cyclopentadienyl-Ligand



koordinierter  
Cp-Ligand

- monoanionisch
- 6-Elektronendonor
- (3-zähliger Ligand)



5. Liganden