

A solid green vertical bar is positioned to the left of the title text.

Koordinations- chemie

- Einführung -

Gergely Rozsa • Stefan Lebernegg

Was Du bereits wissen solltest...

Damit wird die Welt von Metall-Komplexen besser kennenlernen und verstehen zu könne, solltest Du bereits folgende Konzepte, Gesetzmäßigkeiten und Regeln der Anorganischen, Organischen und Physikalischen Chemie angeeignet haben:

- Stöchiometrie – Stoffmenge – Begriff des Mol
- Chemische Bindung – kovalente Bindung vs. Ionenbindung vs. Metallbindung
- Elektronegativität – Polarität in chemischen Bindungen
- Chemisches Gleichgewicht – Säure-Base-Theorien – pH-Wert – Massenwirkungsgesetz (MWG)
- Redox-Reaktionen – Oxidationszahl
- Lewis-Formeln von einfachen organischen Verbindungen sowie ihre Namen

Zum Aufbau der Materie, konkret auf das Bohr'sche Atommodell und auf die Orbitaltheorie, wird in diesem Skript noch eingegangen und ist als Vorbereitung nicht erforderlich.

Was erwartet uns?

In den folgenden Abschnitten werden wir das gebiet der Koordinationschemie erkunden, indem wir zunächst aus der Säure-Base-Theorie nach Lewis heraus neben Nomenklatur und Schreibweise das Zustandekommen der koordinativen Bindung zwischen einem Metall-Kation oder -Atom und einem Liganden genauer beleuchten. Hierzu werden wir das Werkzeug der Orbitaltheorie nutzen und daraus das Kristallfeldmodell ableiten, mit dessen Hilfe wir versuchen werden die Farbe und die chemischen Eigenschaften von Metall-Komplexen zu erklären.

Dieses Skript ist an die vorlesungsbegleitende Monographie von [Prof. Klüfers](#) (siehe Link) angelehnt, denn auf computer-chemische Berechnungen sowie Diskussion von ligand- und metallständigen Molekülorbitalen wird hier zum besseren Überblick und Verständnis verzichtet. Wer den Stoff jedoch vertiefen möchte, der findet hier weiterführende Literatur:

- https://www.cup.lmu.de/ac/kluefers/homepage/L_kc.html (01. Juli 2019)
- L. Beyer, J. A. Cornejo, *Koordinationschemie*, Springer Spektrum, Vieweg+Teubner-Verlag, **2012**.

Nach einzelnen Abschnitten finden sich Aufgaben als **Tüftelecken** zum Ausprobieren und Experimentieren.

Einführung

Obwohl Kupfersulfat wie Natriumchlorid ein Salz ist, ist es im Gegensatz zum Kochsalz gewöhnlich nicht farblos, sondern als leicht bläulicher, kristalliner Feststoff erhältlich. Erhitzt man das blaue Kupfersulfat in einem Reagenzglas, so ist neben Kondenswasser an der Glaswand, das sich aus dem entstehenden Wasserdampf niederschlägt, auch die Entfärbung des Salzes zu beobachten. Kupfersulfat enthält demzufolge neben dem Kupfer-Kation Cu^{2+} und dem Sulfat-Anion SO_4^{2-} auch einen Anteil an Wasser H_2O im Feststoff, das für die blaue Farbe ursächlich ist. Löst man nun das wasserfreie Kupfersulfat in Wasser, erhält man eine bläuliche Lösung, die an das wasserhaltige Kupfersulfat zu Beginn erinnert.

Wassermoleküle können sich also nicht nur in Lösung, sondern auch im Kristall an ein Metall-Kation anlagern und mit ihm eine Bindung eingehen. Dies geschieht jedoch nicht irgendwie. Auf die Fragen wie sich H_2O und andere neutrale oder anionische Moleküle um ein Metall-Kation oder gar ein Metallatom herum anordnen, welche Bindungen entstehen, wie die Färbung solcher Addukte zustande kommt gibt die **Koordinationschemie**, mit der wir uns im Folgenden näher auseinandersetzen werden.

(Metall-)Komplexe – Lewis-Säure-Base-Addukte

Salze entstehen allgemein bei Reaktionen einer Säure mit einer Base. Diesbezüglich gibt es drei theoretische Modellvorstellungen, die in der Chemie wichtig sind. Die erste nach **ARRHENIUS** ist vielmehr im historischen Kontext zu sehen und besagt, dass Säuren Protonendonoren (H^+ -Donoren) und Basen Hydroxid-Donoren (OH^- -Donoren) sind. Die zweite nach **BRØNSTED** wandelt die vorhergehende Behauptung dahingehend ab, dass sie Basen nun als Protonen-akzeptoren, als Verbindungen, die ein H^+ aufnehmen können, sieht. Schlussendlich erklärt die Theorie nach **LEWIS**, weshalb auch das Lösen von Metallsalzen in Wasser zu einer Änderung des pH-Wertes beiträgt und bildet damit die Grundlage der Koordinationschemie. Dabei gelten sogenannte **Lewis-Säuren** generell als Elektronenpaar-Akzeptoren und **Lewis-Basen** als Elektronenpaar-Donoren.

Löst man also Kupfersulfat in Wasser dient das Kupfer-Kation als Lewis-Säure und die Wassermoleküle als Lewis-Basen. Eines der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom eines Wassermoleküls kann eine Bindung zum Cu^{2+} aufbauen, die entweder als **dativ Bindung** oder **koordinative Bindung** bezeichnet wird. Beide Begriffe sind gleichwertig und beschreiben dasselbe. In wässriger Lösung liegt folglich nicht nur ein von H_2O -Molekülen umhülltes Metall-Kation vor, sondern eine von einer definierten Anzahl an Lewis-Säuren (H_2O) gebundene Lewis-Base (Cu^{2+}), man sagt auch **Lewis-Säure-Base-Addukt** oder **(Metall-)Komplex**. Die Wassermoleküle, die an das Kupfer-Kation binden, nennt man **Liganden**, das Metall-Ion selbst **Zentralmetall** oder **Zentralatom**. Die Zahl der Liganden, die ein Metall-Ion oder -Atom koordinieren, heißt **Koordinationszahl**, die oft mit KZ oder engl. CN für **coordination number** abgekürzt wird. Im Falle des Kupfer-Ions und wie in vielen Fällen binden **6** H_2O -Moleküle an das Zentralmetall. Die entstandene Verbindung, das **Komplex-Kation** $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, sieht als Skizze wie in [Abbildung 1](#) dargestellt aus.

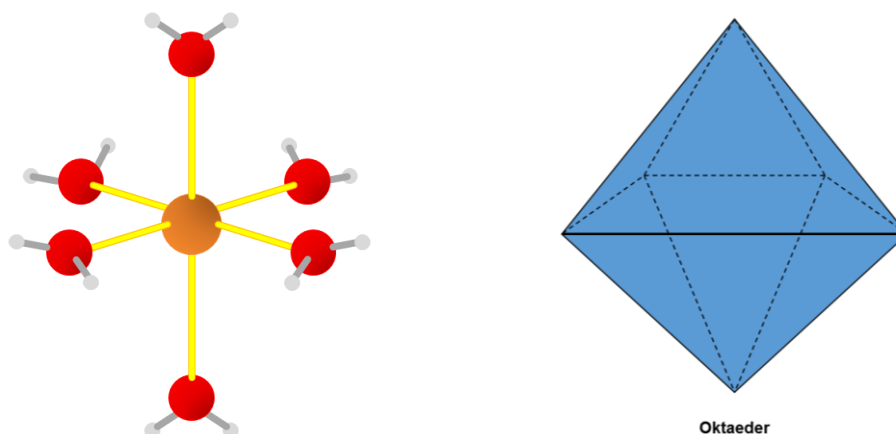
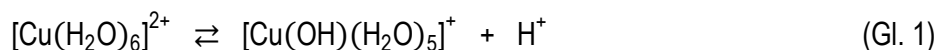


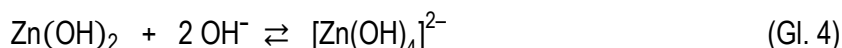
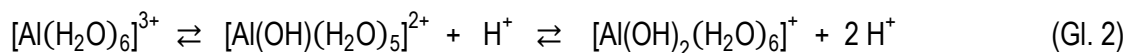
Abbildung 1: Skizze der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, dem Hexaaquakupfer(2+)-Kation.

Die Gestalt des Moleküls erinnert an ein Oktaeder. Die beiden senkrecht bindenden, **axialen**, Wasserliganden sind etwas weiter vom Zentralatom entfernt als die übrigen vier in einer Ebene befindlichen, **äquatorialen**, H_2O -Moleküle. Wie diese Verzerrung zustande kommt und wie die Koordinationszahl mit dem Aussehen des Komplexmoleküls zusammenhängt wird etwas später ausführlicher diskutiert.

Wässrige Lösungen verdeutlichen den Zusammenhang zwischen Lewis- und Brønsted-Acidität. So kann ein in Wasser gelöstes n -fach positiv geladenes Metall-Kation als Ausgleich der Ladungen n Protonen abgeben, wobei aus n Wassermolekülen Hydroxide gebildet werden. Konkret heißt dies für das $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kation, dass zwei Wasserliganden jeweils ein Proton abgeben können, wobei zunächst ein Hydroxido-Komplex gebildet wird und schließlich ein Niederschlag von Kupferhydroxid $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu beobachten ist.



Damit hat sich die Lewis-Säure Cu^{2+} in Wasser in Form des Aqua-Komplexes zu einer Brønsted-Säure entwickelt, die nun als Protonendonator wirkt. Analog zu Kupfer entstehen auch mit dreiwertigen Eisen- oder Aluminium-Ionen Aqua-Komplexe, wenn man zum Beispiel die zugehörigen Chlorid-Salze FeCl_3 oder AlCl_3 in Wasser löst. Im Falle der Aluminium-Ionen können die gefällten Hydroxide bei weiterer Zugabe einer Base als Hydroxido-Komplexe wieder aufgelöst werden. Salze von Al^{3+} , aber auch Zn^{2+} , gelten in wässrigen Lösungen daher als **pH-amphoter**.



Ist ein Komplex wie das $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ oder das $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ insgesamt negativ geladen, handelt es sich dabei um ein **Komplex-Anion**. Koordinationsverbindungen, die weder positive noch negative Ladungen tragen, heißen **Neutral-komplexe**.

Lästig, aber notwendig – Nomenklatur in der Koordinationschemie

Benennung von chemischen Verbindungen und ihre Schreibweise sind vielen Menschen zwar etwas lästig und den meisten sogar ein Mysterium, sie sind aber notwendig, um die Vielfalt von Molekülen hinsichtlich Gestalt, Bindungen sowie Ladungen eindeutig zu charakterisieren. So sollte bei Diskussionen oder Unterhaltungen klar sein: „*Wir reden von ein und demselben Molekül!*“.

In der Koordinationschemie herrscht zunächst eine gängige Schreibweise von Koordinationsverbindungen. Dabei werden Komplexe durch **eckige Klammern** gekennzeichnet. So beschreibt der Ausdruck $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ein Komplex-Kation, bei dem ein zweiwertiges Eisen-Kation Fe^{2+} von sechs H_2O -Liganden koordiniert wird. Bei $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ dagegen wird ein dreiwertiges Eisen-Kation Fe^{3+} in Form eines Komplex-Anions von sechs Cyanid-Ionen CN^- gebunden. Die Gesamtladung eines Komplexes errechnet sich aus der Summe der Ladung des Metall-Kations und der Liganden, multipliziert mit ihrer Anzahl. Für den Aqua-Komplex bringt das Eisen-Kation zwei positive Ladungen mit, während die Wasser-Liganden neutral sind. So ergibt sich für die Gesamtverbindung „ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$ “ eine Ladung von 2+. Entsprechend erhält man bei einem dreiwertigen Eisen-Ion, das von sechs einfach negativ geladenen Cyanid-Anionen koordiniert wird, mit $+3 + 6 \cdot (-1) = -3$ eine dreifache negative Ladung für den Komplex „ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ “.

Die Benennung (Nomenklatur) von Komplexen mag im ersten Augenblick verwirrend erscheinen, verfolgt aber ein System, das hilft Verbindungen eindeutig zu einer bestimmten Molekülstruktur zuordnen zu können. Prinzipiell ist das Augenmerk auf die beiden wesentlichen Bestandteile einer Koordinationsverbindung zu richten, auf die Liganden und auf das Zentralatom.

1. Liganden:

- Bei anionischen Liganden wird an den vollständigen Namen des Anions ein „o“ angehängt. So wird aus „Chlorid“ Cl^- als Ligand „Chlorido“, aus Cyanid CN^- „Cyanido“, aus Phosphat PO_4^{3-} „Phosphato“, usw.
- Neutalmoleküle behalten im Regelfall ihren Namen, mit Ausnahme von Wasser H_2O , das als „**Aqua**“ bezeichnet wird. Ebenso heißt Ammoniak NH_3 als Ligand „**Ammin**“, Stickstoffmonoxid NO „**Nitrosyl**“ und Kohlenmonoxid CO „**Carbonyl**“.
- Die Zahl der an ein Zentralmetall bindenden Liganden wird durch griechische Zahlen angegeben: „mono“ für einen Liganden oder eine Ligandsorte, „di“ für zwei, „tri“ oder „tris“ für drei, „tetra“ oder „tetrakis“ für vier, „penta“ oder „pentakis“ für fünf und „hexa“ für sechs.
- Im Fall von Liganden, die mit verschiedenen Atomen koordinieren können, wie beispielsweise das Thiocyanat-Anion SCN^- , wird mit dem Ausdruck „ κ “ (griech.: „kappa“) und kursiv geschriebenem Atom, das an das Zentralmetall bindet, die Bindung im Komplex gekennzeichnet. So steht κN für „–NCS“ und κS für „–SCN“.
- Manche Liganden können mehr als ein Metallzentrum koordinieren und fungieren so als Brückenliganden, da sie Metallzentren wie Brücken miteinander verknüpfen. Die Zahl der Metallzentren, an die solch ein Brückenligand bindet wird durch „ μ “ (griech.: „mü“) und dem Index mit der entsprechen-

den Zahl an Metallzentren verdeutlicht. Ein Oxido-Ligand O^{2-} kann an vier Metall-Kationen/-Atome gleichzeitig binden, das folglich mit „ μ_4-O “ ausgedrückt wird. Diese Schreibweise ist meist bei Brückenliganden mit einer Koordination von mindestens drei Metallzentren üblich.

2. Zentralatom:

- Ist der Komplex insgesamt ein Kation oder Neutramolekül, bleibt der Name des Zentralatoms erhalten, zuerst werden die Liganden und zum Schluss wird das Zentralmetall genannt. So heißt der Komplex aus einem von fünf CO-Liganden koordiniertes Eisen-Atom $[Fe(CO)_5]$ „Pentacarbonyleisen(0)“. Das bereits erwähnte $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ wird als „Hexaaquaeisen(2+)“ bezeichnet. Hinter dem Namen wird die Ladung der Koordinationsverbindung in runden Klammern angegeben, die meistens bei Neutralliganden der Ladung des Zentralmetalls entspricht.
- Bei anionischen Komplexen wird im Gegensatz zu Kationen und Neutralkomplexen der Name des Metalls aus dem Lateinischen und Altgriechischen übernommen und als Endung ein „at“ statt „(i)um“ angehängt. Dies ist insbesondere bei Metallen wie Eisen (lat.: *Ferrum*), Silber (lat.: *Argentum*), Kupfer (lat.: *Cuprum*), Quecksilber (lat.: *Hydragyrum* oder altgriech.: *Hydragyros*) und Gold (lat.: *Aurum*) wichtig, deren lateinische oder altgriechische Namen erheblich von den deutschen abweichen. Folglich nennt man die zuvor kennengelernten Komplex-Anionen von Zink und Aluminium im Basischen „Tetrahydroxidozinkat(II)“ $[Zn(OH)_4]^{2-}$ und „Tetrahydroxidoaluminat(III)“ $[Al(OH)_4]^-$, wobei hier die runden Klammern die Oxidationsstufe des Zentralmetalls angeben.

Obwohl es bei der Schreibweise und bei der Benennung doch einigermaßen klare Regeln gibt, wie wir sehen, ist deren Gebrauch in der Koordinationschemie dennoch nicht gleichmäßig. So ist bei der Angabe von Ladungen oder Oxidationsstufe zu empfehlen, vielmehr die Schreibweise einheitlich beizubehalten, sodass Ladungen mit arabischen Zahlen und einem mathematischen Vorzeichen „+“ oder „-“ und Oxidationsstufen mit dem entsprechenden Vorzeichen und einer darauffolgenden lateinischen Ziffer ausgedrückt werden. Für den bereits bekannten Aqua-Komplex des zweiwertigen Eisen-Kations ist neben der erwähnten Bezeichnung „Hexaaquaeisen(2+)“ auch „Hexaaquaeisen(+II)“ theoretisch richtig. Beide stellen eine Formulierung derselben Verbindung dar. Bei verschiedenen Liganden in einem Komplex werden die Ligandnamen in **alphabetischer Reihenfolge** aufgezählt, Zahlenangaben wie „di-“ oder „tetra-“ zählen nicht als Bestandteil des Namens. Die Kennzeichnung von koordinierenden Atomen mit κ sowie die Angabe der Zahl von verknüpften Metallzentren durch einen Brückenliganden mittels μ werden sowohl bei ausgeschriebenen Namen als auch bei Summenformeln von Komplexen eingesetzt. Wie die sogenannte κ -Schreibweise bei mehreren über das gleiche Atom koordinierenden Liganden angewendet wird, darüber scheiden sich die Geister. Hierzu gibt es mehrere Empfehlungen und Angebote der internationalen chemischen Gesellschaft für Nomenklatur, der sogenannten **IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)**.

Tüftelecke: Benenne folgende Komplexe nach obigen Regeln der Nomenklatur, indem Sie hinter dem Namen stets die Oxidationsstufe des Zentralmetalls angeben: $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $Na[AlF_6]$, $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$ sowie $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4$. Während die Existenz von $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ belegt ist, ist das $[P(H_2O)_6]^{5+}$ -Kation unbekannt. Kannst Du die Ursache hierfür erklären?

Übergangsmetalle – Übergangselemente – Nebengruppen im PSE

Mit Ausnahme von Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Silicium und Germanium als Hauptgruppenelemente sind in der Koordinationschemie sogenannte Übergangsmetalle als Zentralatome in Komplexen weit verbreitet. Aus der pharmakologischen Verwendung ist Cisplatin bekannt, ein von zwei Chlorido- und zwei Ammin-Liganden koordiniertes Pt^{2+} -Kation, das als Chemotherapeutikum in der Behandlung von Krebserkrankungen eingesetzt wird. Woher der Name kommt, werden wir später näher beleuchten. In Proteinen gebundene Eisen-Ionen sind in unseren Organismen verantwortlich für den Sauerstofftransport in unsere Zellen, damit der Stoffwechsel durchgeführt werden kann und wir so am Leben bleiben. Komplexe haben eine Vielfalt an Vorkommen in Natur und Technik, sodass es sich lohnt diese Verbindungen genauer zu studieren.

Unter Übergangsmetallen oder Übergangselementen sind hauptsächlich Elemente im Periodensystem zu verstehen, deren d-Orbitale die Valenzelektronen enthalten und bei chemischen Reaktionen und in Bindungen in den Vordergrund rücken. Im Klartext, das sind die Elemente, die in den Gruppen 3 bis 12, in älteren Lehrbüchern auch als Nebengruppen bezeichnet, zu finden sind, siehe [Abbildung 2](#).

Perioden	Gruppen																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Xe
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Kr
6	Cs	Ba	*)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**))	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

s-Elemente

*) La - Lu
**) Ac - Lr

d-Elemente

f-Elemente

p-Elemente

3d-Übergangsmetalle
 4d-Übergangsmetalle

Abbildung 2: Periodensystem der Elemente (PSE) mit gekennzeichneten 3d- und 4d-Übergangselementen (gelb, orange).

Spricht man explizit von 3d-Übergangsmetallen, so ist damit die in [Abbildung 2](#) gelb markierte Reihe gemeint, konkret die Elemente: Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer und Zink. Im Gegensatz zu Elementen der Hauptgruppen (1, 2, 13, 14, 15, 16, 17, 18) werden ihre chemischen Eigenschaften überwiegend durch die Besetzung ihrer d-Orbitale bestimmt, folglich ihrer Ladung, ob sie Elektronen abgegeben haben oder nicht, sowie ihrer Stellung im Periodensystem, während Hauptgruppenelemente hauptsächlich über ihre s- und p-Orbitale Bindungen bilden können. Wir wollen im Folgenden zunächst näher auf den Begriff des Orbitals eingehen und energetische Änderungen von Atomorbitalen beim Aufbau von Molekülorbitalen untersuchen, um später die Wechselwirkungen in Komplexen besser verstehen zu können.

Exkurs: Orbitale – Theorie der Molekülorbitale (MO-Theorie)

Spätestens seit Ernest RUTHERFORD zu Beginn des 20. Jahrhunderts war bekannt, dass Atome als kleinste Teilchen der Chemie aus einem Atomkern, der wiederum aus Protonen und Neutronen bestückt ist, und einer Atomhülle, die im Wesentlichen von Elektronen besetzt ist, aufgebaut sind. In den folgenden Jahrzehnten überschlugen sich förmlich die wissenschaftlichen Entdeckungen und Erkenntnisse. Ausgehend von den Linienspektren von elementarem Wasserstoff, der Tatsache, dass Wasserstoffatome nur Licht bestimmter Wellenlängen emittieren können, folgerte Niels BOHR die Quantisierung der Energiezustände von Elektronen und fasste sie in seinem Atommodell („Schalenmodell“) zusammen. Doch dieses ist in der Theorie nur auf das Wasserstoffatom beschränkt und so wurde es durch die Entwicklung der Quantenmechanik (Wellenmechanik), insbesondere mit der Arbeit von Erwin SCHRÖDINGER (Schrödinger-Gleichung) und Werner HEISENBERG (Unschärferelation), bald überholt. Unter Berücksichtigung der Natur des Elektrons, sowohl ein Teilchen zu sein aber auch Eigenschaften einer Welle zu besitzen lieferten letztlich das sogenannte Orbitalmodell, das uns heute noch hilft, chemische Reaktionen zu erklären und Eigenschaften von Molekülen, wie Struktur oder verschiedene Spektren, zu berechnen. Die Modellvorstellung von Orbitalen ist im Grunde genommen ein mathematisches Konstrukt, das uns räumlich visualisiert, wo sich Elektronen am wahrscheinlichsten aufhalten. Einen Überblick über das Aussehen der s- und p-Orbitale gibt [Abbildung 3](#).

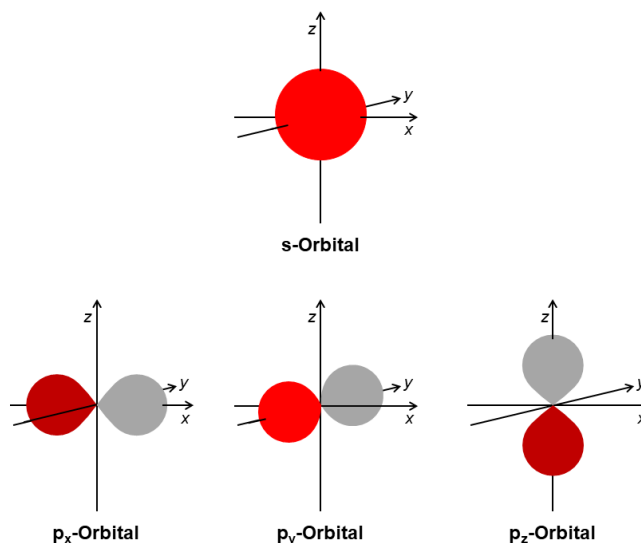


Abbildung 3: Räumliche Darstellung des s-, p_x-, p_y-, und p_z-Orbitals.

Das s-Orbital weist eine Kugelsymmetrie auf, die p-Orbitale dagegen zeigen „hantelförmig“ in die drei Raumrichtungen x, y und z. Sie enthalten eine Knotenebene, die sich in etwa mit der Knotenebene einer stehenden Welle vergleichen lässt. Diese teilt ein p-Orbital in zwei Orbitallappen mit verschiedenen Vorzeichen auf, die in [Abbildung 3](#) mit den Farben rot und grau gekennzeichnet sind. Für eine Bindung müssen jeweils rote mit roten und graue mit grauen Orbitallappen kombiniert werden. Dann entstehen aus den **Atomorbitalen** (AO: s, p_x, p_y, p_z) **bindende Molekülorbitale** (MO). Umgekehrt bilden rot-graue-Kombinationen **antibindende Molekülorbitale**. Am Beispiel des Wasserstoff-Moleküls H₂ sieht dies wie in [Abbildung 4](#) aus.

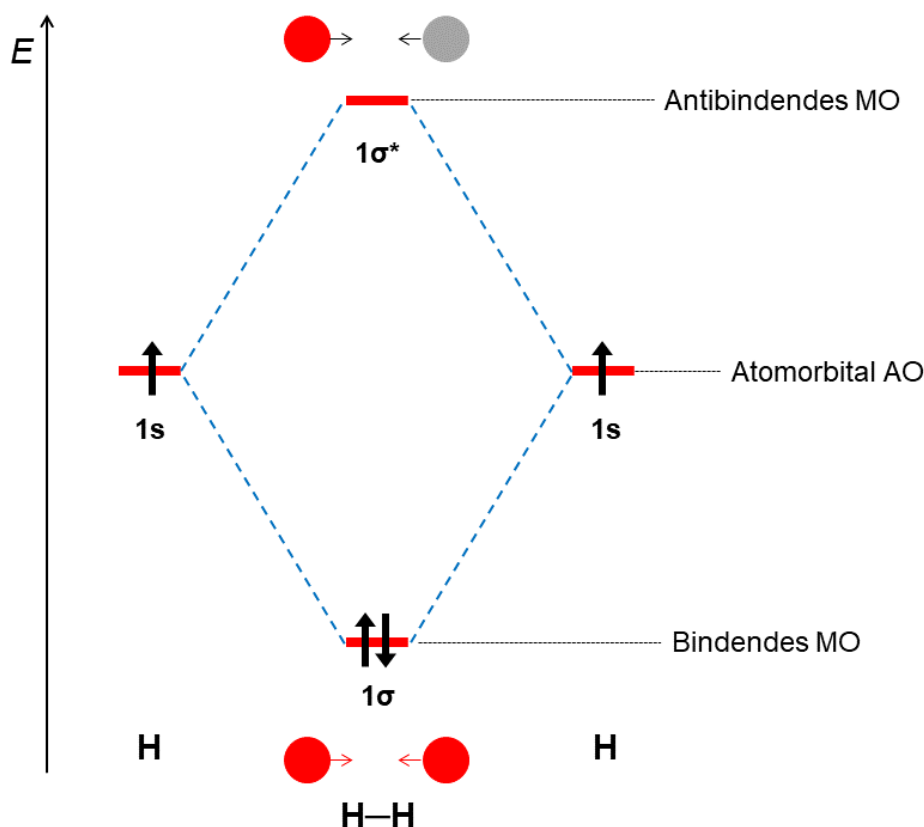


Abbildung 4: Qualitative Darstellung von Molekülorbitalen im Wasserstoff-Molekül H_2 .

Das 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms ist mit einem Elektron besetzt. Kombiniert man nun zwei 1s-Orbitale zweier Wasserstoffatome mit gleichen Vorzeichen, so entsteht ein bindendes Molekülorbital, das eine **Rotationssymmetrie entlang der Bindungsachse** aufweist und daher als **σ -Bindung** oder als **σ -Molekülorbital** (in *Abbildung 4* als 1σ) bezeichnet wird. Dieses liegt im Vergleich mit den Atomorbitalen energetisch niedriger, man sagt auch stabilisiert. Analog zur bindenden Variante ergibt die Kombination von zwei 1s-Orbitalen mit unterschiedlichen Vorzeichen ein antibindendes Molekülorbital σ^* , das im Gegensatz zu den Atomorbitalen eine höhere potentielle Energie zeigt und damit energetisch destabilisiert ist. Wir haben für das Wasserstoff-Molekül H_2 aus zwei 1s-Orbitalen zwei Molekülorbitale, nämlich σ und σ^* , gebildet. Allgemein gilt für die Aufstellung von Molekülorbitalen, dass aus einer beliebigen Zahl n an Atomorbitalen genauso viele, also wieder n Molekülorbitale kombiniert werden müssen. Die Besetzung von Molekülorbitalen mit Elektronen erfolgt nach dem gleichen Prinzip, wie bei Atomorbitalen (s, p, d). Zunächst werden die Orbitale mit der niedrigsten Energie mit Elektronen befüllt. Dabei erhalten energetisch entartete Orbitale, Orbitale mit gleicher Energie, zuerst ein Elektron (**Hund'sche Regel**) und erst danach kommt pro Orbital noch ein weiteres Elektron mit entgegengesetztem Spin hinzu (**Pauli-Verbot**). Sind Orbitale niedrigerer Energien voll, werden Orbitale höherer Energien nach der gleichen Vorgehensweise befüllt. Aus Molekülorbitalen kann aus den bindenden und antibindenden Zuständen die **Bindungsordnung**, ob eine Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung in einem Molekül vorliegt, berechnet werden. Dazu wird als erstes die Differenz aus der Summe der Zahl der Elektronen in bindenden N_b und der Summe der Zahl der Elektronen in antibindenden Orbitalen N_a gebildet und diese schließlich durch zwei dividiert, kurz:

$$\text{Bindungsordnung} = \frac{\sum N_b - \sum N_a}{2} \quad (\text{Gl. 5})$$

Für das Wasserstoff-Molekül erhalten wir mit zwei Elektronen in 1σ und einem leeren $1\sigma^*$ -MO eine Bindungsordnung von eins und formulieren damit eine Einfachbindung zwischen den beiden H-Atomen. Etwas aufwändiger, aber keineswegs komplizierter ist das MO-Schema des Sauerstoff-Moleküls O_2 . Die Vorgehensweise ist dieselbe wie bei H_2 . Der einzige Unterschied, neben s-Orbitalen tragen nun auch p-Orbitale entscheidend zur Bindung bei. Das Ergebnis der sogenannten Linearkombination der Atomorbitale von Sauerstoffatomen zeigt [Abbildung 5](#).

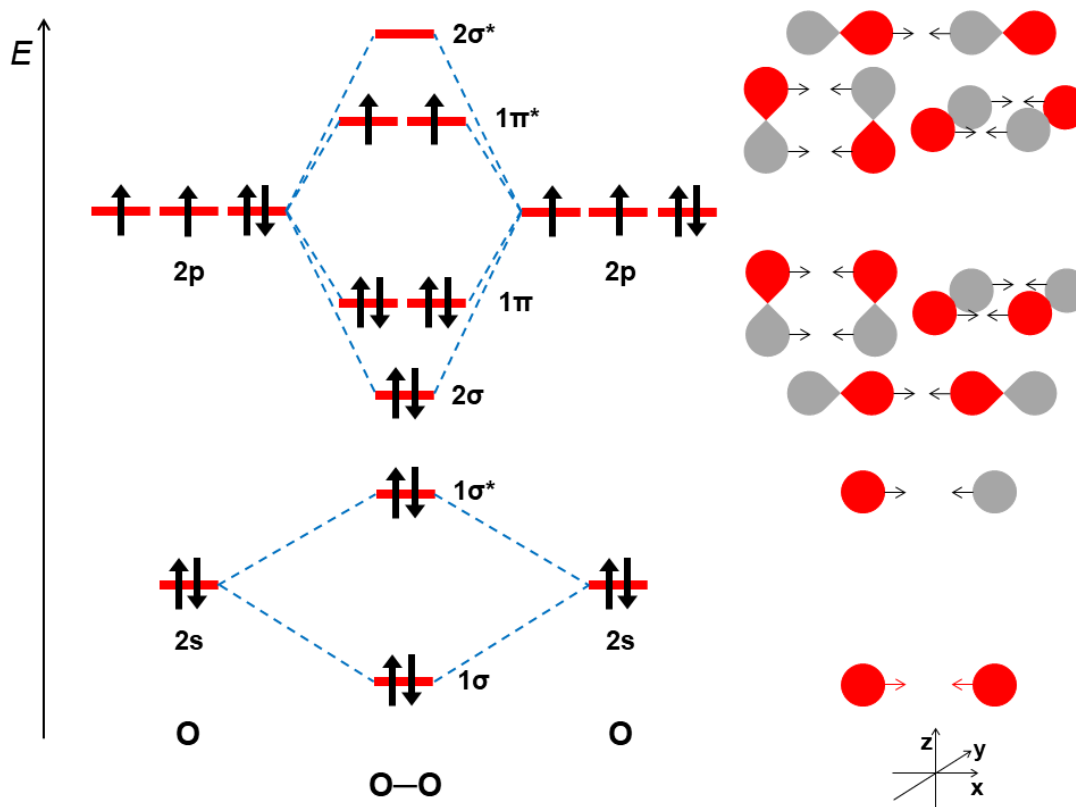


Abbildung 5: Qualitative Darstellung von Molekülorbitalen im Sauerstoff-Molekül O_2 .

Die energetisch tiefer liegenden $2s$ -Orbitale liefern wieder ein bindendes (1σ) und ein antibindendes MO ($1\sigma^*$). Bei den drei entarteten p -Orbitalen ist nun aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung die Bindungsrichtung zu beachten. In [Abbildung 5](#) wird die Bindung zwischen den O-Atomen in x -Richtung gebildet. Damit ergeben zwei p_x -Orbitale ein rotationssymmetrisches, bindendes (2σ) und entsprechend antibindendes ($2\sigma^*$) Molekülorbital. Die beiden **bezüglich der Bindungsachse x achsensymmetrischen p_y - und p_z -Orbitale** können zu jeweils zwei entarteten bindenden (1π) und antibindenden ($1\pi^*$) **π -Molekülorbitalen** kombiniert werden. Die Besetzung der MO mit Elektronen nach Hund'scher Regel und Pauli-Prinzip überrascht mit zwei ungepaarten Elektronen im π^* -Orbital. Das Sauerstoff-Molekül ist im Grundzustand ein **Diradikal** und folglich **paramagnetisch**, was auch mit dem Experiment, bei dem eine mit Sauerstoff durchflutete Röhre in ein homogenes Magnetfeld hineingezogen wird, im Einklang steht. Für die Bindungsordnung erhalten wir gemäß

$$\text{Bindungsordnung}(\text{O}_2) = \frac{2(1\sigma) + 2(2\sigma) + 4(1\pi) - 2(1\sigma^*) - 2(1\pi^*)}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2 \quad (\text{Gl. 6})$$

eine Doppelbindung. Neben bindenden und antibindenden Orbitalen gibt es auch nicht bindende, die keinen Beitrag zur Bindungsordnung leisten. Sie kommen vor, wenn bei einem Bindungspartner eines zweiatomigen Moleküls keine p-Orbitale zur Verfügung stehen, wie dies bei Chlorwasserstoff der Fall ist. Die energetische Auftragung der MO von HCl ist [Abbildung 6](#) zu entnehmen.

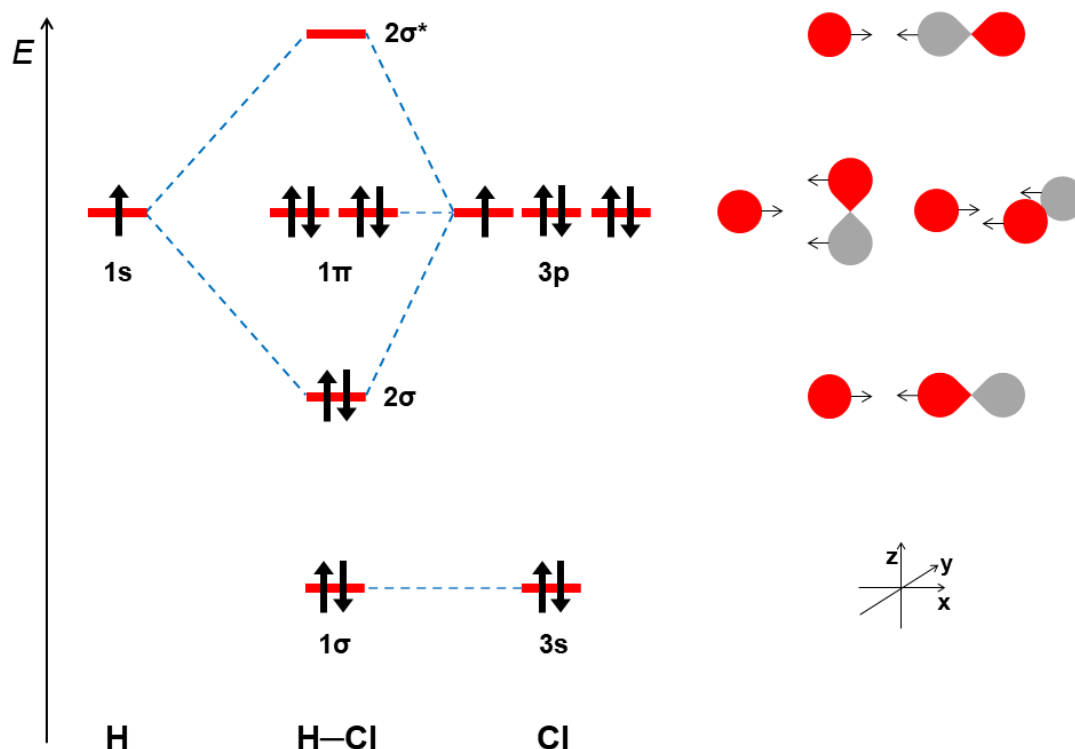


Abbildung 6: Qualitative Darstellung der energetischen Auftragung der Molekülorbitale im HCl-Molekül.

Die Valenzelektronen des Wasserstoffatoms befinden sich im 1s-Orbital, beim Chloratom im 2s-Orbital und den drei 2p-Orbitalen. Aufgrund der größeren Ausdehnung von $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ nimmt das 2s-Orbital an der Wechselwirkung mit dem 1s-Orbital des H-Atoms so gut wie nicht teil und trägt alleine zu einem nicht bindenden MO (1σ) bei. Dagegen können die drei p-Orbitale mit 1s des Wasserstoffatoms zu einem bindenden (2σ) und einem antibindenden Molekülorbital ($2\sigma^*$) sowie zwei **nicht bindenden MO** (1π) kombiniert werden. Letztere kommen insbesondere dadurch zustande, dass die Überlappung zwischen 1s des H-Atoms und dem $2p_z$ - oder $2p_y$ -Orbital des Chloratoms senkrecht zu Bindungsachse gleich große bindende und antibindende Wechselwirkungen entstehen, die sich gegenseitig aufheben und folglich nicht zur Bindung beitragen. Die Bindungsordnung im HCl-Molekül lässt sich aus den Elektronenzahlen in 2σ und $2\sigma^*$ zu 1 bestimmen und definiert damit die erwartete Einfachbindung.

Tüftelecke: Versuche die Energieschemata der Molekülorbitale (MO) für folgende Moleküle aufzustellen: N₂, HF, CO, und NO. Welche magnetischen Eigenschaften weist Stickstoff auf und wie zeigt sich dies im gleichen, mit O₂ beschriebenen Experiment? Hast Du eine Idee, warum im Falle von Helium kein He₂-Molekül existiert?

Exkurs: Quantenzahlen

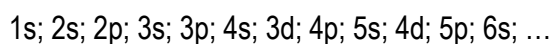
Aus der Quantisierung der Energiezustände von Elektronen können aus der Quantenmechanik sowohl in Theorie als auch experimentell vier verschiedene sogenannte Quantenzahlen gefolgert werden. Die **Hauptquantenzahl n** mit $n = 1; 2; 3; \dots$ gibt im Wesentlichen die von BOHR postulierten „Schale“ des Elektrons an, was in der Orbitaltheorie den s-Orbitalen entspricht. Die **Nebenquantenzahl l** definiert, ob es neben s-Orbitalen noch weitere gibt, wie p- oder d-Orbitale. Dabei gilt für l : $l = 0; 1; 2; \dots; (n-1)$. Die **Orientierungsquantenzahl m_l** gibt Information darüber, wie viele es von den zusätzlichen p- oder d-Orbitalen gibt. In Abhängigkeit von l setzt sich m_l aus $m_l = -l; \dots; -2; -1; 0; 1; 2; \dots; +l$ zusammen. Ein Element der zweiten Periode beispielsweise besitzt mit $n = 2$ ein 2s-Orbital, und mit $l = 0; 1$ auch p-Orbitale. Die Orientierungsquantenzahl besagt, dass es mit $m_l = -1; 0; +1$ drei energetisch entartete (gleichwertige) p-Orbitale gibt. *Tabelle 1* fasst die Beziehung zwischen Haupt-, Neben- sowie Orientierungsquantenzahl, Orbitalen und Schalen zusammen.

Tabelle 1: Beziehung zwischen Haupt-, Neben- sowie Orientierungsquantenzahl, Schalen und Orbitalen.

	0	1	2	3
n		K	L	M
l	s	p	d	f
m_l	0 1 s-Orbital	-1; 0; 1 3 entartete p-Orbitale	-2; -1; 0; 1; 2 5 entartete d-Orbitale	-3; -2; -1; 0; 1; 2; 3 7 entartete f-Orbitale

Die vierte Quantenzahl, die **Spinquantenzahl m_s** , bestimmt grundlegend die magnetischen Eigenschaften von Verbindungen und kann die Werte $-\frac{1}{2}$ und $+\frac{1}{2}$ annehmen. Damit kann ein Orbital mit höchstens zwei Elektronen besetzt werden, die sich jedoch spätestens in der Spinquantenzahl voneinander unterscheiden müssen, denn das bereits erwähnte Pauli-Verbot fordert allgemein, dass Elektronen in einem Atom in mindestens einer Quantenzahl verschieden sein müssen. Demzufolge kann einem Orbital, das bereits ein Elektron mit α -Spin ($\uparrow$) enthält, nur noch ein weiteres Elektron mit einem β -Spin ($\downarrow$) hinzugefügt werden. So kann ein s-Orbital maximal 2 Elektronen beinhalten, die drei p-Orbitale insgesamt 6, die fünf d-Orbitale zusammen 10 und die sieben f-Orbitale 14. Die Notation zur Beschreibung von **Elektronenkonfigurationen** in einem Atom variiert teilweise, die üblichste ist jedoch die mit der Bezeichnung des Orbitals und einer dahinterstehenden Angabe der Zahl der beherbergten Elektronen im Exponent. Für das Sauerstoffatom sieht das dann wie folgt aus: $1s^2 2s^2 2p^4$. Zu beachten hierbei ist allerdings, dass es gerade bei Elementen mit höheren

Ordnungszahlen energetisch günstig ist, wenn Orbitale unbesetzt, halb oder vollständig gefüllt sind. Das bedeutet für Kupfer zum Beispiel, dass statt eines voll besetzten 4s Orbitals dieses nur mit einem Elektron belegt wird und das zweite als zehntes Elektron die d-Orbitale vervollständigt. Statt einer Konfiguration von $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ ergibt sich für Kupfer $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$. Der Übersichtlichkeit halber reicht es bei Elektronenkonfigurationen sich nur auf die Valenzorbitale zu beschränken, die bei chemischen Reaktionen eine Rolle spielen. Generell ist die Abfolge der Orbitale hinsichtlich ihrer steigenden Energie wie folgt:



Die Gesamtzahl an Spins in einem Atom oder Molekül nennt man **Gesamtspin S**, aus dem die **Multiplizität** eines Atoms oder Moleküls errechnet werden kann. Die Gleichung hierfür lautet:

$$\text{Multiplizität} = 2S + 1 \quad (\text{Gl. 7})$$

Für das bereits bekannte O₂-Molekül bedeutet dies bei einem Gesamtspin von $S = 2 \cdot (+\frac{1}{2}) = 1$ eine Multiplizität von 3, was einem sogenannten **Triplet**-Sauerstoffmolekül ³O₂ entspricht. Hat eines der beiden Elektronen im π*-Orbital einen β-Spin, so ergibt sich mit einem Gesamtspin von 0 eine Multiplizität von 1 und damit ein **Singulet**-Sauerstoffmolekül ¹O₂, das deutlich reaktiver ist. Singulet-Sauerstoff kann unter Ausstrahlung (Emission) von Licht in Triplet-Sauerstoff übergehen, wie es experimentell in der Reaktion von Chlor Cl₂ mit Wasserstoffperoxid H₂O₂ unter basischen Bedingungen zu beobachten ist.

Tüftelecke: Notiere die Elektronenkonfigurationen von folgenden Elementen Stickstoff, Phosphor, Chlor, Eisen und Chrom. Wie sieht die Elektronenkonfiguration von Ionen wie F⁻, Na⁺, Ca²⁺ und S²⁻ aus?

Bindungen, Orbitale, Energie in Komplexen – das Kristallfeldmodell

Bereits zu Beginn haben wir Metall-Komplexe als Lewis-Säure-Base-Addukte kennengelernt, bei denen ein Lewis-basischer Ligand durch ein freies Elektronenpaar ein Lewis-saures Metallatom oder -kation koordinieren kann. Dabei wird eine dative Bindung gebildet. Diese wird bei Lewis-Formeln üblicherweise als Pfeile dargestellt, was zusammen mit „normalen“ kovalenten Bindungen etwas umständlich ist. Gerade am Beispiel des Anions von Kaliumtetrachloridoaluminat K[AlCl₄] wird ersichtlich, dass zwischen kovalent gebundenen Chlorid-Ionen und dem dativ bindenden Cl⁻ durch mesomere Grenzformeln zunächst kein Unterschied zu erkennen ist, wo sich die koordinative Bindung befindet, siehe *Abbildung 7*.

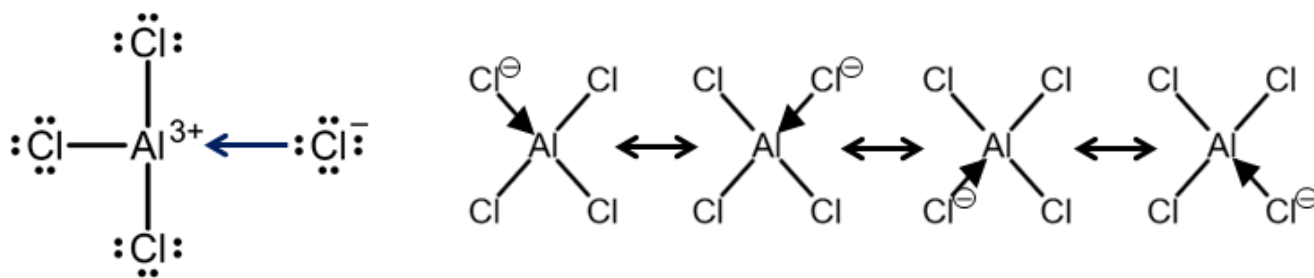


Abbildung 7: Dative Bindung im $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anion und mesomere Grenzformeln.

Daher erscheint es sinnvoller, statt der Pfeilschreibweise nur kovalente Bindungen zu zeichnen und die negative Ladung vom Chlorid-Ion auf das Zentralmetall zu verlegen, wie in [Abbildung 8](#) gezeigt.

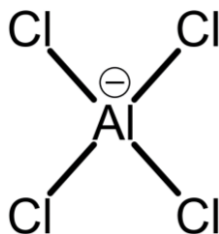


Abbildung 8: Lewis-Formel des Tetrachloridoaluminat(III)-Anions mit Formal-Ladung am Zentralatom.

Wie die mesomeren Grenzformeln aus [Abbildung 7](#) schon andeuten, sind die vier Bindungen im anionischen Komplex gleichwertig, lediglich bei der Trennung, der Dissoziation, der Bindungen durch zunehmende Zufuhr von Energie wird klar, dass eine der vier eine dative sein muss, denn diese dissoziiert bei niedrigerer Energie **heterolytisch**, während kovalente Bindungen bei höheren **homolytisch** spalten. An dieser Stelle sei auch angemerkt, dass die Bindungsdissoziation in ionischen Molekülen wie Na^+Cl^- homolytisch erfolgt, was insbesondere bei Versuchen der Flammenfärbung deutlich wird, denn ein Natrium-Kation hat kein Valenzelektron, das durch thermische Energie angeregt werden könnte, während das Natriumatom hierfür ein Elektron besitzt. Allgemein dissoziieren kovalente und ionische Bindungen homolytisch und koordinative heterolytisch.

Homolytische Bindungsspaltung	kovalente Bindung	$\text{A}-\text{B} \rightarrow \text{A}\cdot + \cdot\text{B}$	(Gl. 8)
	ionische Bindung	$\text{A}^+\text{B}^- \rightarrow \text{A}\cdot + \cdot\text{B}$	
Heterolytische Bindungsspaltung	koordinative Bindung	$\text{A} \leftarrow \text{B} \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$	(Gl. 9)

In Koordinationsverbindungen mit d-Übergangsmetallen finden bindende Wechselwirkungen zwischen den p-Orbitalen des Liganden und den d-Orbitalen des Zentralmetalls statt. [Abbildung 9](#) veranschaulicht qualitativ die räumliche Gestalt von d-Orbitalen.

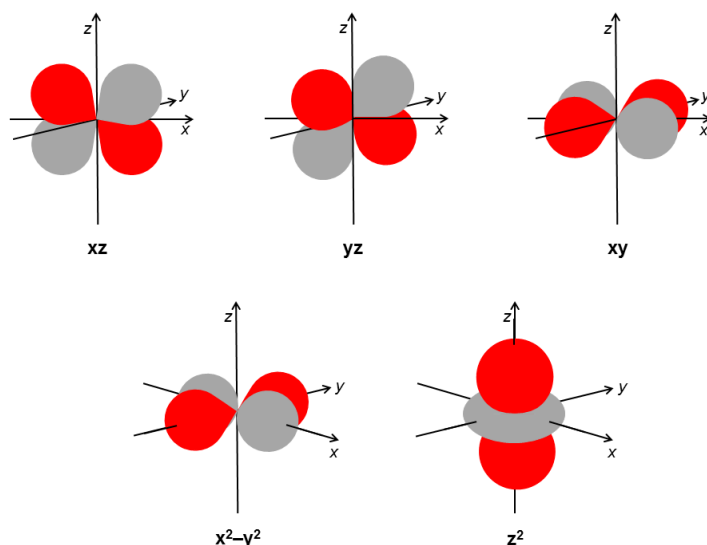


Abbildung 9: Räumliche Darstellung der fünf d-Orbitale xy , xz , yz , x^2-y^2 und z^2 .

Auffallend sind zunächst die drei Orbitale xy , xz und yz , die sich mit ihren vier Lappen vom Ursprung aus zwischen den Koordinatenachsen in die entsprechenden Ebenen erstrecken. Dabei besitzen zwei diagonal einander gegenüberliegende Orbitallappen die gleichen Vorzeichen. Ähnlich zu diesen drei sieht das x^2-y^2 -Orbital aus, das in der x - y -Ebene liegt und dessen Lappen sich auf den Koordinatenachsen x und y befinden. Das z^2 -Orbital ist eine Überlagerung aus dem z^2-y^2 - und z^2-x^2 -Orbital, das gelegentlich auch ausformuliert als $2z^2-x^2-y^2$ geschrieben wird. Üblich ist jedoch die Abkürzung z^2 . Es sticht durch seine Form heraus, zwei Orbitallappen verlaufen mit gleichem Vorzeichen entlang der z -Achse, die in der x - y -Ebene durch eine Art Torus anderen Vorzeichens eingeengt werden. Nähern sich nun Liganden mit negativer Ladung auf den Achsen eines imaginären Koordinatensystems dem Metall, so kommt es zwischen den beiden Elektronenhüllen (von Metall und Ligand) zu einer Abstoßung, sodass diejenigen d-Orbitale, die direkt auf die Liganden zuweisen, energetisch destabilisiert, während die anderen, nicht unmittelbar mit den negativen Ladungen wechselwirkenden Orbitale abgesenkt werden. Unter den in [Abbildung 9](#) charakterisierten d-Orbitalen handelt es sich bei x^2-y^2 und z^2 um die, die exakt auf die Liganden gerichtet sind. Somit werden diese beiden energetisch angehoben und xy , xz , sowie yz stabilisiert. In [Abbildung 10](#) ist hierzu ein entsprechendes Schema der Orbitalaufspaltungen im sogenannten **Ligandfeld** dargestellt.

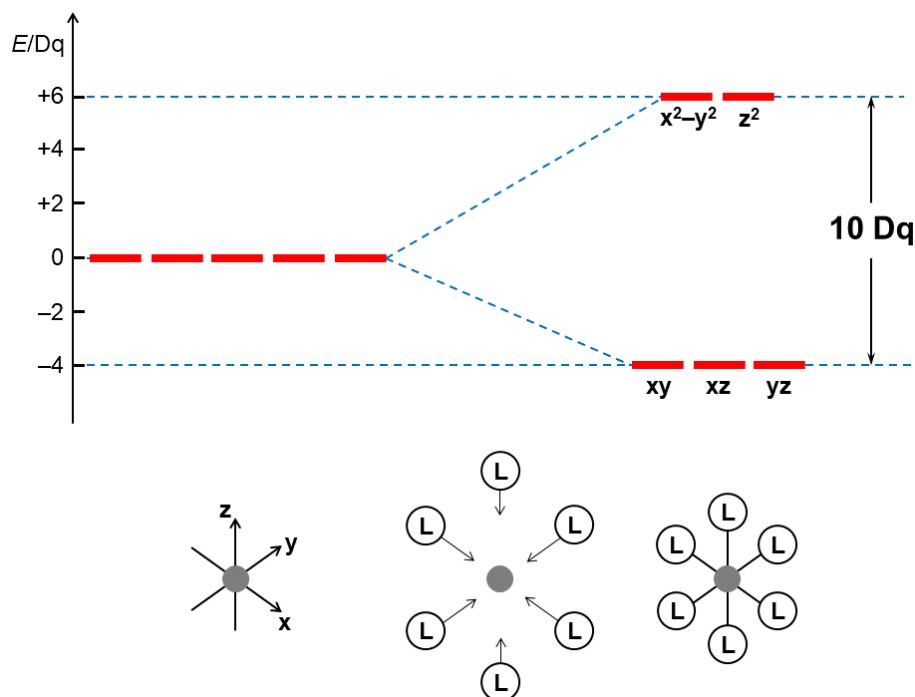


Abbildung 10: Energetische Aufspaltung der d-Orbitale bei oktaedrischer Koordination des Zentralmetalls (grau).

Diese Theorie der energetischen Auftrennung von d-Orbitalen wird unter dem Begriff des Kristallfeldmodells geführt. Mit seiner Hilfe können elektronische Übergänge zur Farbigkeit von Komplexen sowie strukturelle Merkmale wie Verzerrung des Koordinationspolyeders hinreichend erklärt werden. Die Aufspaltung in einem oktaedrischen Komplex wird mit $10 Dq$ oder auch Δ_o gekennzeichnet. Dabei befinden sich die destabilisierten Orbitale x^2-y^2 und z^2 bei $+6 Dq$ und die übrigen xy , xz , sowie yz bei $-4 Dq$. Befüllt man nun diese Zustände mit den Elektronen eines definierten Zentralmetalls, so kann die **Ligandfeldstabilisierungsenergie (LFSE)** ermittelt werden, die Auskunft über die Stabilität einer Koordinationsverbindung gibt. So ergibt sich für den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex mit d^6 für Fe^{2+} eine LFSE von $4 \cdot (-4 Dq) + 2 \cdot (+6 Dq) = -4 Dq$. Da H_2O ein sogenannter Schwachfeldligand und somit die Aufspaltung relativ klein ist, werden alle Orbitale zuerst mit einem Elektron besetzt (Hund'sche Regel) und danach die Orbitale bei niedrigeren Energien beginnend, in diesem Fall also xy , xz und yz , mit einem zweiten Elektron befüllt, wie aus [Abbildung 11](#) ersichtlich.

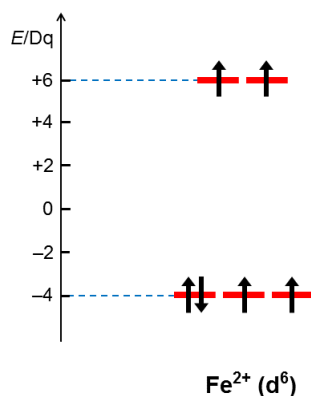


Abbildung 11: Ligandfeldstabilisierungsenergie (LFSE) im oktaedrischen Hexaaquaeisen(2+)-Komplex.

Ein Komplex gilt als stabil je niedriger seine LFSE ist. Die Ligandfeldstabilisierungsenergie, auch **Kristallfeldstabilisierungsenergie** genannt (von engl.: *Crystal Field Stabilization Energy*, CFSE) ist, wie schon erwähnt, abhängig von der Aufspaltung d-Orbitale im Ligandfeld, folglich ob ein Starkfeld- oder ein Schwachfeldligand an das Metallzentrum bindet.

High-spin- und low-spin-Komplexe – Spin crossover

Es gibt Liganden, wie das Cyanid-Ion CN^- , das bei Koordination eines Zentralmetalls eine hohe Aufspaltung verursacht. Solche werden als Starkfeldliganden bezeichnet. Im Gegensatz zum Beispiel des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ions (Abbildung 11) ist im Falle des ähnlichen Hexacyanidoferrat(II)-Anions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ die Aufspaltung so groß, dass es für den Komplex energetisch günstiger erscheint zunächst alle stabilisierten d-Orbitale, wie xy, xz und yz, nach dem Aufbauprinzip von Atomen mit zwei Elektronen zu besetzen und dann erst die destabilisierten. Die Aufspaltung ist energetisch höher als die Spinpaarungsenergie, das heißt die Energie, die benötigt wird, um zwei Elektronen von ihrem Spin her zu paaren. Für das Fe^{2+} -Ion bedeutet dies, dass im Cyanido-Komplex das x^2-y^2 - und das z^2 -Orbital leer bleiben. Man spricht von einem **low-spin-Komplex (ls)**. Ist die Aufspaltung im Ligandfeld kleiner als die Spinpaarungsenergie werden nach der Hund'schen Regel als erstes alle d-Orbitale mit einem Elektron besetzt und dann erst von niedrigeren Orbitalenergien aus weiter aufgefüllt, sodass auf diese Weise **high-spin-Komplexe (hs)** entstehen. Vergleicht man nun die LFSE der beiden Verbindungen stellt man fest, dass das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ mit -24 Dq um einiges stabiler ist als der entsprechende Hexaaqua-Komplex mit -4 Dq . Einen Überblick über high-spin- und low-spin-Fall des d^6 -Ions Fe^{2+} gibt [Abbildung 12](#).

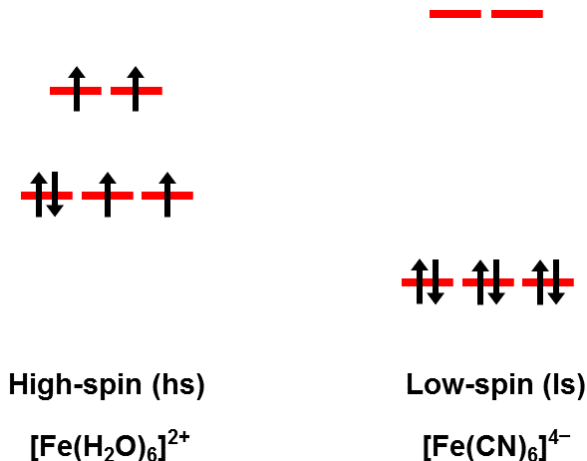


Abbildung 12: Energetische Aufspaltung und Elektronenkonfiguration im High-spin- und Low-spin-Komplex.

Je nachdem, in welchem Zustand sich ein Komplex befindet (ob hs oder ls), hat dies entscheidende Auswirkungen auf seine magnetischen Eigenschaften. So zeigt das Hexaaquaeisen(2+)-Kation mit vier ungepaarten Spins Paramagnetismus, wird daher in ein homogenes Magnetfeld hineingezogen, während das Hexacyanidoferrat(II)-Anion, bei dem alle Elektronen gepaart sind, diamagnetisch ist und von einem homogenen Magnetfeld abgestoßen wird. Organische Liganden wie 2-Picolylamin oder Propyltetrazol (Abbildung 13) führen bei Fe^{2+} -Ionen und bei einer gegebenen Temperatur zu einer Aufspaltung der d-Orbitale, die mit der Spinpaarungsenergie in etwa gleichgesetzt werden kann oder diese gerade kompensiert. Wird die Temperatur verringert, bildet sich der low-spin-Zustand, erhöht man dagegen die Temperatur liegt der high-spin-Fall vor. Dieser Grenzeffekt heißt **spin-crossover**.

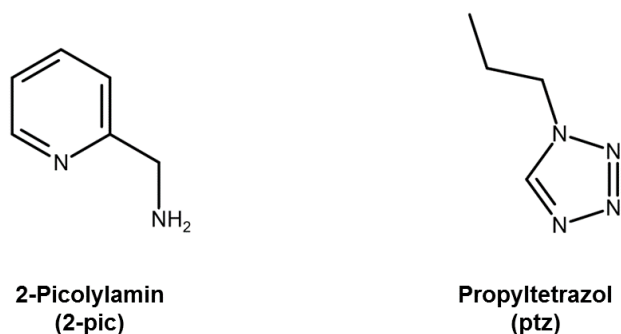


Abbildung 13: Strukturformeln von 2-Picolylamin und Propyltetrazol als Liganden für Spin crossover in Fe^{2+} -Komplexen.

Tüftelecke: Berechne die Ligandfeldstabilisierungsenergie (LFSE) für die folgenden Komplexe: $\text{hs}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $\text{hs}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $\text{hs}[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $\text{ls}[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $\text{hs}[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{2-}$. Warum kann das Hexaammineisen(2+)-Kation nur aus flüssigem Ammoniak isoliert werden?

Starkfeld- vs. Schwachfeldligand – Spektrochemische Reihe

Komplexe vieler 3d-Übergangsmetalle zeichnen sich durch ihre intensive Farbe aus. Sie erscheinen dem menschlichen Auge farbig, weil sie Licht im sichtbaren Bereich absorbieren, genauer gesagt Energie von Licht definierter Wellenlängen, aufnehmen können. Diese ist für Koordinationsverbindungen charakteristisch und wird statt Wellenlängen in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ mit der Einheit „cm⁻¹“ („reziproke Zentimeter“) angegeben, die über einen Proportionalitätsfaktor aus dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ die resultierende Lichtenergie angibt.

$$E = h \cdot \underbrace{\nu}_{=\frac{c}{\lambda}} = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \underbrace{\frac{1}{\lambda}}_{=\tilde{\nu}} = \underbrace{h \cdot c}_{=\text{const.}} \cdot \tilde{\nu} \quad (\text{Gl. 10})$$

Im Wesentlichen ist die Wellenzahl der Kehrwert der Wellenlänge. Das Kristallfeldmodell gibt bei Lichtabsorption von Komplexen nur eine unzureichende bis keine Erklärung. Deshalb werden die Beiträge von Metall und Ligand zu 10 Dq getrennt. Metalle werden nach g_M - und Liganden nach f_L -Werten geordnet. Die Aufspaltung 10 Dq ergibt sich in der Einheit cm⁻¹ aus dem Produkt der beiden Werte.

$$10 \text{ Dq} = g_M \cdot f_L \quad (\text{Gl. 11})$$

In [Tabelle 2](#) und [Tabelle 3](#) sind einige Beträge g_M und f_L exemplarisch zusammengestellt.

Tabelle 2: g_M -Werte einiger ausgewählter Metalle.

M^{n+}	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Co ³⁺	Rh ³⁺	Ir ³⁺
$g_M/1000 \text{ cm}^{-1}$	8,0	9	8,7	14,0	17,4	18,2	27,0	32

Tabelle 3: f_L -Werte einiger ausgewählter Liganden („ox²⁻“ steht für Oxalat C₂O₄²⁻, „py“ für Pyridin C₅H₅N, „en“ für Ethylendiamin C₂H₈N₂ und „bpy“ für Bipyridin C₁₀H₈N₂).

L	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻	OH ⁻	ox ²⁻	H ₂ O	py	en	NH ₃	bpy	CN ⁻
f_L	0,72	0,8	0,9	0,9	0,99	1,00	1,23	1,25	1,28	1,33	1,7

Je weiter links ein Ligand in der **spektrochemischen Reihe** steht, umso kleiner die Aufspaltung der d-Orbitale (Schwachfeldligand). Auf der rechten Seite finden sich die Starkfeldliganden wie CN⁻.

Vom Oktaeder über Tetraeder zum Quadrat - Koordinationspolyeder

Neben den bereits kennengelernten oktaedrisch koordinierten Metallzentren könne selbige auch in Form eines **Tetraeders** von Liganden gebunden werden, wobei sich die Koordinationszahl von 6 auf 4 verringert. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Aufspaltung $10 Dq$ aufgrund kleiner g_M - und f_L -Werte klein ist. Aber auch bei hohen Werten lassen sich Tetraeder in Komplexen finden, wenn beispielsweise die LFSE gering ist oder es keine LFSE gibt, wie bei Fe^{3+} als d^5 -Metall-Kation in $[FeCl_4]^-$ oder $[Al(OH)_4]^-$ oder den bekannteren Anionen mit Oxido-Liganden CrO_4^{2-} (Chromat) und MnO_4^- (Permanganat). Bezüglich der energetischen Feldaufspaltung der d-Orbitale im tetraedrischen Komplex ergibt sich nun im Vergleich mit dem Oktaeder die umgekehrte Situation, dass diejenigen Orbitale abgesenkt werden, die genau auf den Koordinatenachsen liegen, also x^2-y^2 und z^2 , während die übrigen destabilisiert werden. Die Ursache hierfür wird klar, wenn man sich ein tetraedrisches Molekül in einem Würfel vorstellt. Das Zentralatom befindet sich in der Raummitte und die vier Liganden an vier diagonal versetzten Ecken des Kubus (*Abbildung 14*). Drei Würfelkanten verlaufen entlang der Koordinatenachsen x , y und z .

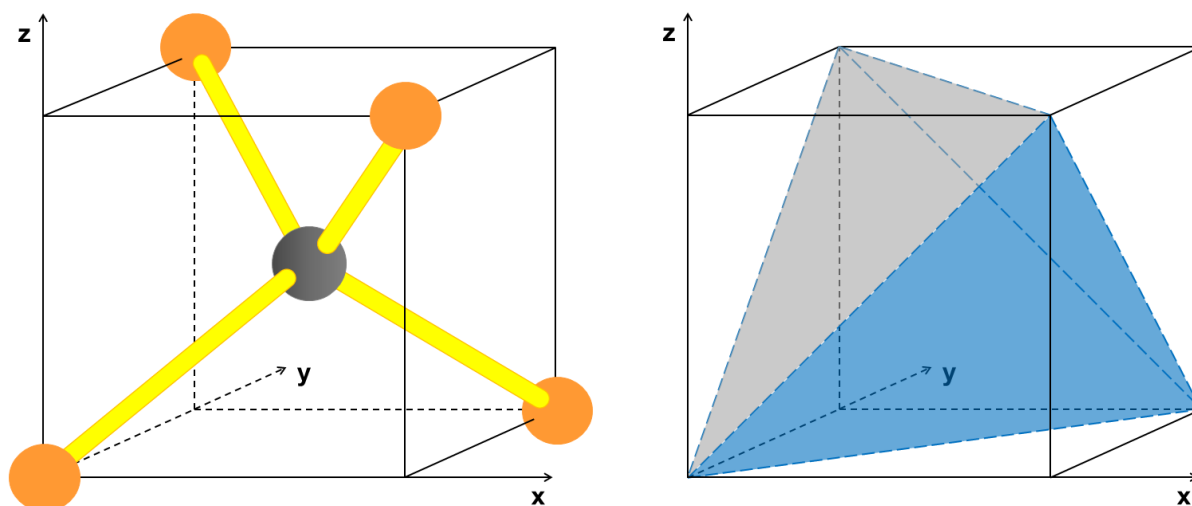


Abbildung 14: Aufbau eines tetraedrischen Moleküls im Koordinatensystem (linkes Bild) mit abgebildetem Tetraeder als Vergleich (rechtes Bild).

Betrachtet man analog zur oktaedrischen Wechselwirkung die d-Orbitale des Zentralmetalls mit den Ligand-orbitalen, so fällt bei der tetraedrischen Koordination auf, dass hier diejenigen Orbitale energetisch begünstigt sein müssen, die auf den Koordinatenachsen liegen, nämlich x^2-y^2 und z^2 , während die anderen, die räumlich zwischen die Achsen gerichtet sind, also xy , xz und yz , in direkter Berührung mit den Liganden als negative Ladungen stehen und damit in ihrer Energie angehoben werden. Bei gleichen Zentralmetall-Ligand-Addukten beträgt die energetische Aufspaltung im Tetraeder in etwa die Hälfte der Trennung im Oktaeder. Allgemein:

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \cdot \Delta_o \approx \frac{1}{2} \cdot \Delta_o \quad (\text{Gl. 12})$$

Die Indizes „t“ und „o“ kennzeichnen jeweils das Koordinationspolyeder, ob tetraedrisch oder oktaedrisch. Werden die Liganden im tetraedrischen Komplex in eine Ebene mit dem Zentralmetall gebracht, entsteht ein sogenanntes quadratisch-planares Molekül, das mit Fe^{2+} im stark Basischen beispielsweise mit Ethylenglykol (1,2-Ethandiol, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) zu beobachten ist. Ferner weist auch das Cisplatin eine quadratisch-planare Molekülstruktur auf. Eine entsprechende schematische Darstellung ist [Abbildung 15](#) zu entnehmen. Dabei ist zu beachten, dass die Ammin-Liganden NH_3 mit dem koordinierenden Stickstoffatom „N“ abgekürzt, und die Protonen weggelassen werden.

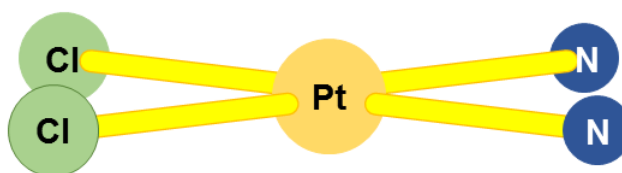


Abbildung 15: Qualitative Darstellung der Molekülstruktur von Cisplatin [cis-Diammindichloridoplatin(II)]. Die Ammin-Liganden sind durch ihre koordinierenden Stickstoffatome vereinfacht wiedergegeben.

Die Form, die Liganden mit dem Metallzentrum darstellen, wird allgemein als **Koordinationspolyeder** bezeichnet. Darunter ist in der Regel ein **Deltaeder** zu verstehen, ein mathematischer Körper, dessen Seitenflächen nur aus Dreiecken bestehen. Zu dieser Kategorie gehören das Oktaeder, Tetraeder, die trigonale Bipyramide, nicht dagegen der Würfel. Die Feldaufspaltung der d-Orbitale in oktaedrischen und tetraedrischen Komplexen wurde bereits diskutiert. Im quadratisch-planaren Fall allerdings weicht diese erheblich von den anderen beiden ab. Der Hintergrund dafür soll später genauer beleuchtet werden, denn zu einer quadratischen Koordination gelangt man auch, wenn ein Oktaeder beispielsweise in z-Richtung verzerrt wird. Ein allgemeines Schema der Feldaufspaltung in den drei bis jetzt beschriebenen Koordinationspolyedern zeigt [Abbildung 16](#).

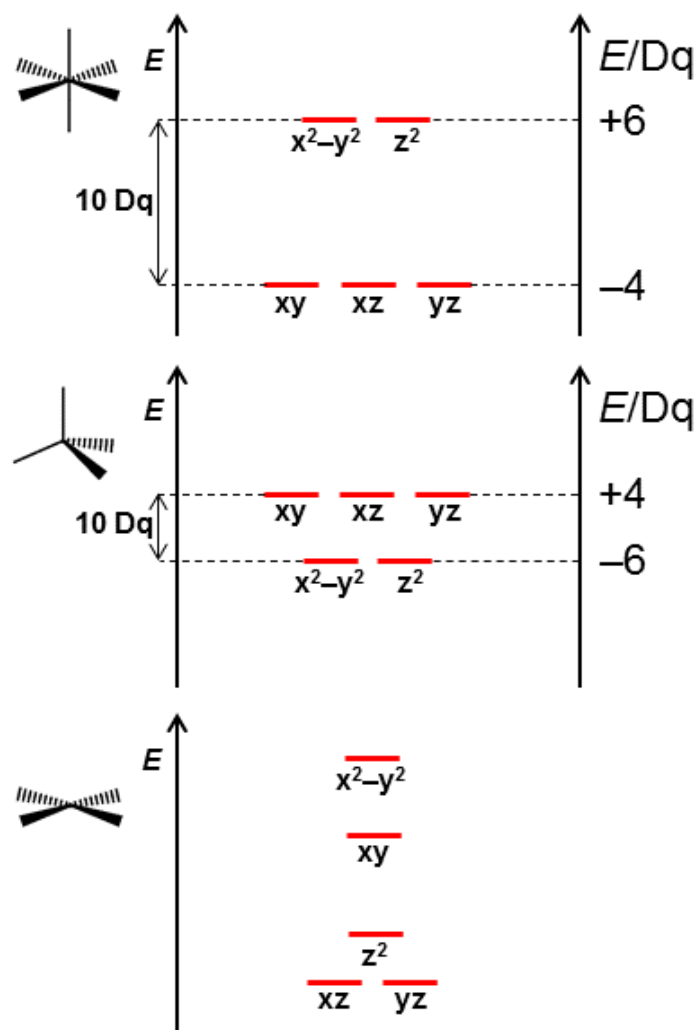


Abbildung 16: Aufspaltung der d-Orbitale des Metallzentrums im oktaedrischen, tetraedrischen und quadratisch-planaren Komplex.

Bemerkenswert ist bei quadratisch-planaren Verbindungen, dass hauptsächlich d-Orbitale mit einer z-Komponente energetisch begünstigt sind, während xy und x^2-y^2 deutlich destabilisiert erscheinen. Aufgrund unterschiedlicher Effekte und Einflüsse durch Ligand und Zentralatom treten Koordinationspolyeder oft in abweichender Gestalt von der idealen, gleichmäßigen Form auf. Man spricht von einer Verzerrung. Phänomene dieser Art sind bei einigen Übergangsmetallen auf ihre Elektronenkonfiguration zurückzuführen und werden unter dem Begriff der nach JAHN und TELLER benannten **Jahn-Teller-Verzerrung** zusammengefasst.

Jahn-Teller-Verzerrung bei Komplexen

Im Experiment zeigt das Ergebnis einer Strukturanalyse des eingangs eingeführten Hexaaquakupfer(2+)-Ions (*Abbildung 1*), dass die beiden Bindungen in axialer Richtung mit einem Bindungsabstand zwischen Cu^{2+} und OH_2 von 2,38 Å um 43 pm („Pikometer“ = 10^{-12} m) länger sind als die vier äquatorialen mit 1,95 Å. Der Grund für diese Abweichung für diese Verzerrung des Oktaeders kann durch das bereits bekannte Kristallfeldmodell erklärt und darüber hinaus mit seiner Hilfe auch abgeschätzt werden, ob eine Verzerrung zu erwarten ist. Hierzu bedient man sich allein des Aufspaltungsschemas im oktaedrischen Komplex und prüft, ob es bei einer gegebenen Zahl an Elektronen für die d-Orbitale nur eine oder mehrere Möglichkeiten für die Besetzung gibt. Für den Fall des $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kations sieht bei einer d^9 -Konfiguration die Feldaufspaltung wie folgt aus (*Abbildung 17*):

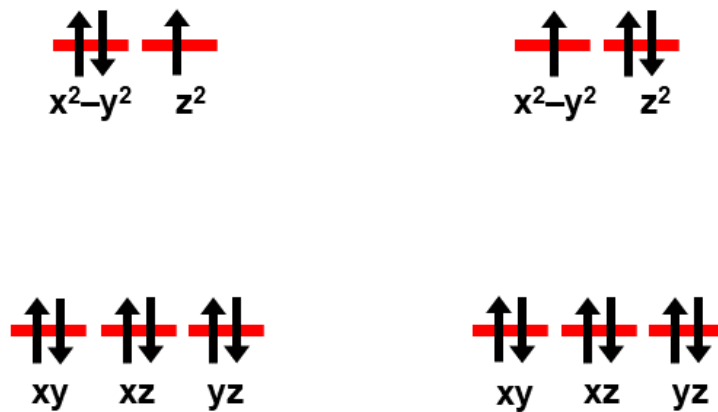


Abbildung 17: Möglichkeiten zur Besetzung der d-Orbitale eines sechsfach koordinierten Cu^{2+} -Kations mit Elektronen.

Für das sechsfach koordinierte Kupfer-Kation gibt es zwei Möglichkeiten zur Besetzung der d-Orbitale mit Elektronen, genauer gesagt in den beiden Orbitalen x^2-y^2 und z^2 , der Orbitallappen auf den Koordinatenachsen liegen. Folglich rücken die beiden Liganden in axialer Richtung (in *Abbildung 18* die z-Richtung) etwas weiter vom Metallzentrum weg, sodass im Gegensatz zum gleichmäßigen Oktaeder ein verzerrtes, weniger symmetrisches entsteht.

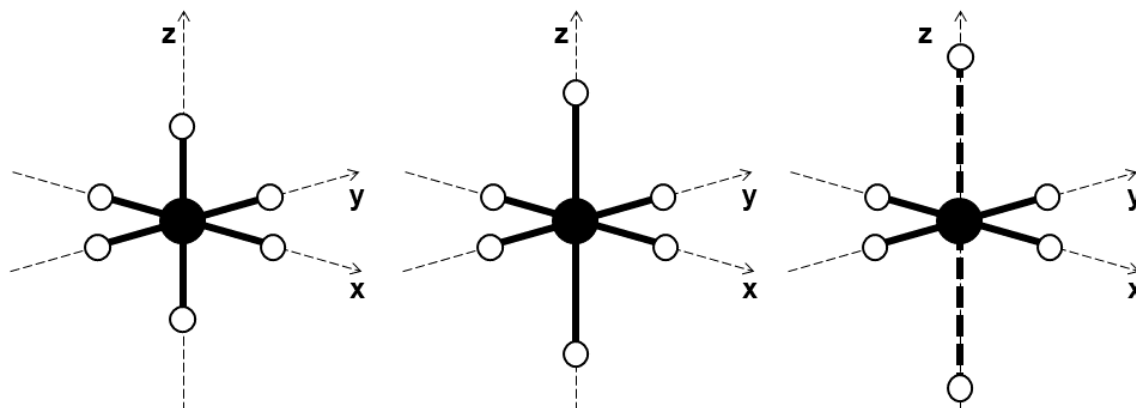


Abbildung 18: Verzerrung eines oktaedrischen Komplexes durch schrittweises Entfernen der axialen Liganden vom Metallzentrum.

Dabei ändert sich aber auch die Aufspaltung der d-Orbitale. Da die Abstoßung zwischen der Elektronenhülle des Zentralatoms und der der axialen Liganden in z-Richtung abnimmt, werden d-Orbitale mit z-Komponente (xz , yz , z^2) energetisch begünstigt und abgesenkt. Dagegen werden das x^2-y^2 - sowie das xy -Orbital angehoben, sodass man bei vollständiger Entfernung der beiden Liganden das bereits in [Abbildung 16](#) gezeigte Aufspaltungsschema eines quadratisch-planaren Komplexes erhält. In [Abbildung 19](#) ist die Änderung der Feldaufspaltung bei zunehmender Verzerrung eines Oktaeders bildlich wiedergegeben.

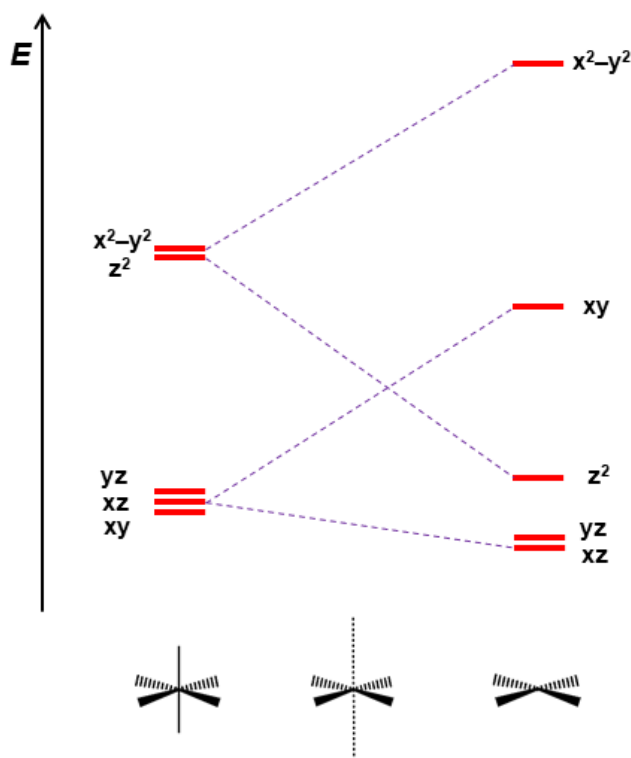


Abbildung 19: Änderung der Aufspaltung von d-Orbitalen bei zunehmender Verzerrung eines Oktaeders.

Noch deutlicher tritt die Verzerrung mit Cu^{2+} als Metallzentrum auf, wenn man eine wässrige Kupfersulfat-Lösung unter Rühren tropfenweise mit Ammoniak versetzt. Dabei wird zunächst die Bildung eines Feststoffes, das Ausfallen von Kupferhydroxid $\text{Cu}(\text{OH})_2$, sichtbar, der sich bei weiterer Zugabe und resultierendem Überschuss an NH_3 unter Umschlagen der weitgehend farblosen Lösung in eine tief blaue Farbe. Dabei entsteht ein Komplex, bei dem vier Aqua- durch vier Ammin-Liganden ersetzt worden sind. In der Chemie wird solch ein Vorgang Substitution genannt, hier im Speziellen spricht man von einer **Ligandsubstitution**. In der äquatorialen Ebene binden nun vier NH_3 -Liganden, in den axialen Positionen koordinieren noch zwei H_2O -Moleküle das Zentralatom, wenn auch weiter entfernt in einem sehr stark verzerrten Oktaeder. Somit ist für die erhaltene Verbindung die Schreibweise $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ der passende und weniger diejenige mit Vernachlässigung der beiden Aqua-Liganden.

Heteroleptische und homoleptische Komplexe – trans-Effekt

Bei einer chemischen Verbindung allgemein bieten sich sowohl mit Blick auf die **Thermodynamik** als auch vom Gesichtspunkt der **Kinetik** her jeweils zwei Möglichkeiten. Zum einen ist sie thermodynamisch entweder **stabil** oder **unstabil**. Letzteres würde bedeuten, dass sie sich zersetzt oder sofort mit anderen Komponenten weiterreagiert und folglich nicht isoliert werden kann. Andererseits gilt sie kinetisch entweder als **labil** oder als **inert**. In diesem Fall ist eine Weiterreaktion in der Regel auszuschließen, während ein Molekül mit labilen Eigenschaften für weitere Reaktionen zur Verfügung steht. So ist der Hexaaquakupfer(2+)-Komplex thermodynamisch als stabil kinetisch aber als labil einzustufen, denn bei zunehmendem Überschuss eines anderen Liganden, wie es bei stetiger Zugabe von Ammoniak verursacht wird, kommt es zu einer Folgereaktion unter Ligandaustausch und schließlich Bildung einer neuen Koordinationsverbindung. Mit dem dreiwertigen Chrom-Kation Cr^{3+} dagegen fällt bei selbigem Experiment zunächst der Niederschlag des entsprechenden Hydroxids, eine weitere Reaktion bleibt jedoch aus. Das grüne Chromhydroxid $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ist kinetisch inert. Die Substitution von Liganden ermöglicht die Synthese von Komplexen mit verschiedenen Ligandsorten, diese heißen **heteroleptische** Komplexe. Ihre zugehörigen Ausgangsverbindungen besitzen meist nur eine Ligandsorte, sie werden **homoleptische** Komplexe genannt. Das bereits kennengelernte Cisplatin wird genau nach solcher Methode hergestellt. Man nimmt das Tetrachloridoplatinat(II) und setzt es mit zwei Molekülen NH_3 pro Molekül $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ um. Dabei wird gezielt die *cis*-Form des Diammindichloridoplatin(II)-Komplexes nach folgendem Reaktionsschema (*Abbildung 20*) erhalten.

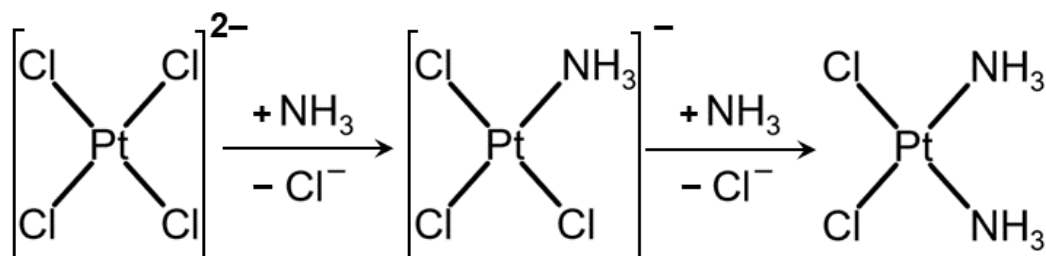


Abbildung 20: Synthesepfad von Cisplatin. Substitution von zwei Chlorido- durch zwei Ammin-Liganden.

Der Ligandaustausch erfolgt nicht irgendwie, sondern nach einer bestimmten Regel, die schon vor der Einführung des Kristallfeldmodells beobachtet wurde. Die zweite Substitution verläuft stets an einer zu einem Chlorido-Liganden *trans*-ständigen Stelle. Diese Erscheinung erhielt deshalb den Namen **trans-Effekt**. Dieser ist bei Cl^- größer als bei NH_3 und lässt sich mit anderen Liganden in etwa folgendermaßen einordnen:



Gerade bei Arzneimitteln ist es wichtig Wirkstoffe in höchster Reinheit zu produzieren. Demzufolge ist diese Synthesemöglichkeit für Cisplatin ein bedeutender Vorteil. Die Gestalt eines Moleküls, ob es Spiegelbild eines anderen ist, wie es räumlich aufgebaut ist hinsichtlich der Verknüpfung der Atome und ob es selbst Symmetrieelemente (Spiegelebenen, Punktspiegelung und Drehachsen) aufweist wird unter dem Sammelbegriff der Isomerie zusammengefasst, die auch bei Koordinationsverbindungen eine große Rolle spielt.

Tüftelecke: Gib eine Synthesemöglichkeit für *trans*-Diammindichloridoplatin(II) an. Welche Elektronenkonfiguration kommt bei 3d-Übergangsmetallen infrage, um eine Jahn-Teller-Verzerrung zu erwarten?

Isomerie

Heteroleptische, oktaedrische Komplexe mit der allgemeinen Summenformel $[\text{ML}_4\text{L}'_2]$ können je nach Stellung der Liganden L' im Koordinationspolyeder als *cis*- (beide L' befinden sich auf gleicher Seite nebeneinander) oder *trans*-Isomere (die beiden L' stehen sich auf zwei Seiten einander gegenüber) unterschieden werden. Definiert man den Liganden L' als Chlorido-Liganden, sehen die beiden Isomere wie in [Abbildung 21](#) visualisiert aus.

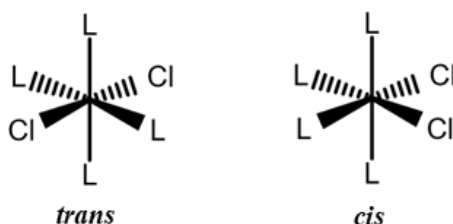


Abbildung 21: *cis*- und *trans*-Isomerie in einem oktaedrischen Komplex.

Liganden, wie Ethylendiamin $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, können gleichzeitig an zwei Koordinationsstellen an ein Zentralmetall binden und heißen zweizählige Liganden (an diese wird später näher eingegangen). Demzufolge können insgesamt drei solcher Liganden im homoleptischen, oktaedrischen Komplex auftreten. Dabei entstehen im Dreidimensionalen zwei verschiedene Moleküle, die zueinander sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Man spricht in diesem Fall von Enantiomeren. Sie werden mit der Bezeichnung Λ (griech.: „lambda“ für lat.: *laevus* und deutsch: links) und Δ (griech.: „delta“ für lat.: *dexter* und deutsch: rechts) gekennzeichnet, wie in [Abbildung 22](#) dargestellt. Die Bezeichnungen rühren

daher, dass man sich in beiden Fällen eine Schraube vorstellen muss, die entweder durch Linksdrehung (Λ) oder Rechtsdrehung (Δ) in die Papierebene drehen lässt.



Abbildung 22: Enantiomere eines homoleptischen, oktaedrischen Komplexes mit zweizähligen Liganden.

Ist ein Ligand dreizählig, wie beispielsweise das Triphosphat-Anion $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, besteht in einem oktaedrischen Komplex die Möglichkeit entweder facial (*fac*-) oder meridional (*mer*-) an das Metallzentrum zu binden. [Abbildung 23](#) verdeutlicht bildlich die unterschiedlichen Isomere.

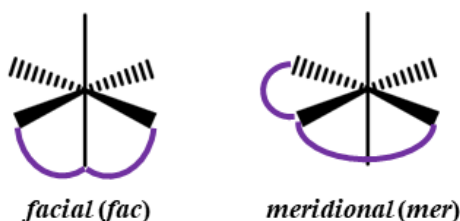


Abbildung 23: facial und meridional koordinierende Liganden im oktaedrischen Komplex.

Chelatliganden

Ein einzelner Ligand mit verschiedenen funktionellen Gruppen kann gleichzeitig mehrere Koordinationsstellen in einem Komplex besetzen. Vertreter hierfür sind meiste organische Verbindungen, wie mehrwertige Alkohole, sogenannte Polyalkohole oder Polyole, Amine mit mehreren NH_2 - oder NH -Gruppen sowie Polysäuren, also Carbonsäuren mit mehreren COOH -Gruppen. In der organischen Chemie werden Teile eines Moleküls, die neben Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen auch Heteroatome, wie Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder gar Phosphoratom enthalten als **funktionelle Gruppen** bezeichnet. Sie besitzen innerhalb eines aus Kohlen- und Wasserstoffatomen aufgebauten Molekülgerüsts saure (Hydroxy-Gruppe „ OH “ eines Alkohols; Carboxy-Gruppe „ COOH “ einer Carbonsäure) oder basische Eigenschaften (Aminogruppe „ NH_2 “ eines Amins) und bieten eine aktive Stelle für die Ausbildung neuer Bindungen und übernehmen damit besondere Funktionen für chemische Reaktionen. So sind es die Heteroatome dieser funktionellen Gruppen, die auch Metallzentren koordinieren. Liganden, die auf diese Weise mehrere Bindungsstellen eines Zentralmetalls im Komplex besetzen können, heißen **Chelatliganden**. Je nachdem mit wie vielen Atomen ein

einzelner Ligand an das Metallzentrum bindet, gilt er als zwei-, drei-, vier- oder mehrzählig. Beispiele für einen zweizähligen Chelatliganden sind das Ethylendiamin (in der Summenformel eines Komplexes als „en“ abgekürzt), Bipyridin („bpy“), Phenantrolin („phen“), Oxalat („ox“), Quinolin („quin“), Dianion der Weinsäure Tartrat („tart“), Acetylaceton („acac“) und Dimethylglyoxim (auch Diacetyldioxim genannt, „dmg“). Die zugehörigen Strukturformeln sind in *Abbildung 24* zusammengestellt.

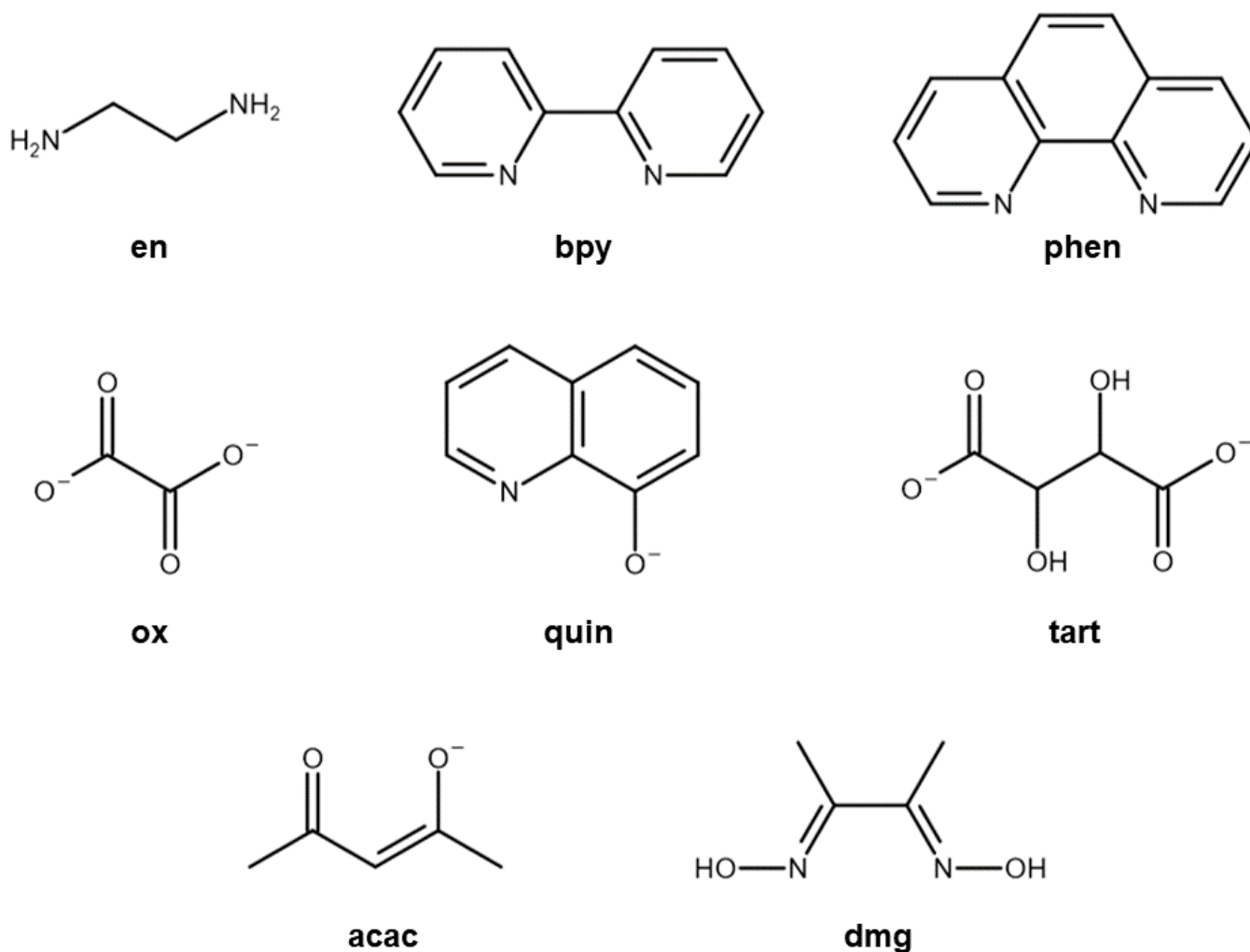


Abbildung 24: Zweizählige Chelatliganden: Ethylendiamin (en), Bipyridin (bpy), Phenantrolin (phen), Oxalat (ox), Quinolin (quin), Tartrat (tart), Acetylaceton (acac), Dimethylglyoxim (dmg).

Vergleicht man einen zweizähligen Liganden mit einer Zange, die das Zentralatom greift, so kann diese in Abhängigkeit der Entfernung der koordinierenden Atome voneinander im Ligand verschieden weit geöffnet werden. Zum Beispiel sind die im Komplex bindenden Stickstoffatome bei Ethylendiamin nur zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt, ebenso bei Bipyridin und Phenantrolin, wobei sich letzteres durch den mittleren sechseckigen, quasi „verbrückenden“ Benzolring starr in einer Ebene liegt, während sich die ersten beiden in die Einfachbindung zwischen den Kohlenstoffatomen sowie den beiden Benzolringen verdrehen können. Im Acetylaceton befinden sich drei Kohlenstoffatome zwischen den für eine Koordination relevanten Heteroatomen, beim Tartrat sind es sogar vier. Je weiter koordinierende Atome in einem Chelat-

ligand voneinander entfernt sind, um größer ist zwar die sogenannte „Bissweite“ des Liganden, aber auch die Neigung steigt als Brückenligand mehrere Metallzentren zu verbinden. Diese Gefahr nimmt auch zu, je mehr funktionelle Gruppen ein Chelatligand besitzt, je mehrzähig er folglich ist. Beispiele für dreizählige Liganden sind [Abbildung 25](#) zu entnehmen.

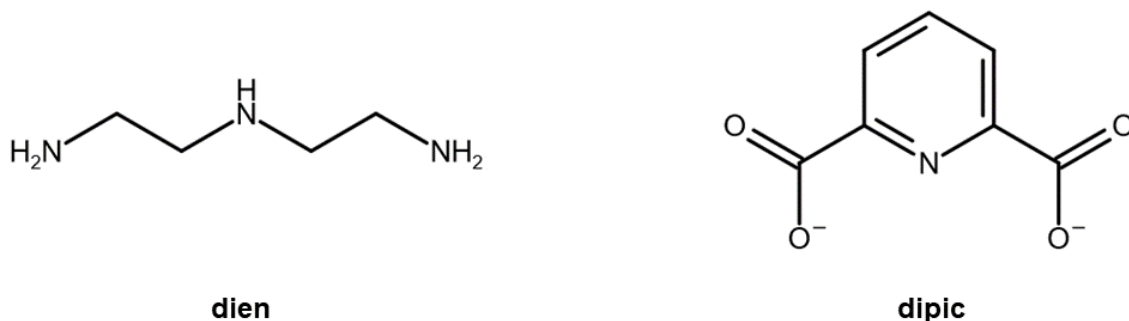


Abbildung 25: Strukturformeln dreizähliger Chelatliganden: Diethylentriamin (dien), Dipycolinsäure (dipic).

Das Diethylentriamin (dien) ist ein um ein Ethylenamin-Fragment erweitertes Derivat des Ethylendiamin mit drei koordinierenden Stickstoffatomen, während die Dipycolinsäure (dipic) Carboxy-Gruppen an einem Pyridin-Molekül aufweist, und mit zwei Sauerstoff und dem Stickstoffatom an ein Metallzentrum bindet. Setzt man die Kette des Diethylentriamin fort, gelangt man zu einem vierzähligen Liganden, dem Triethylentetramin (trien), dessen Strukturformel in [Abbildung 26](#) zu sehen ist.

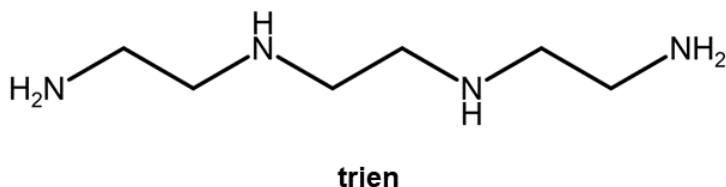


Abbildung 26: Strukturformel des vierzähligen Liganden Triethylentetramin (trien).

Komplexierung mit Chelatliganden findet bei chemischen Nachweisreaktionen von Metallen Anwendung, aber auch in der quantitativen Analyse wird sie eingesetzt. So werden beispielsweise unbekannte Proben mit Dimethylglyoxim (dmg) versetzt, um sie auf Nickel-Gehalt zu prüfen und bei bekannten eisenhaltigen Lösungen kann mit Ethylendiamintetraessigsäure (edta, Titriplex III) bestimmt werden, welche Masse an Eisen-Ionen gelöst ist. Diese Methode von quantitativer Analyse von beispielweise Fe^{3+} -Ionen heißt **Komplexometrie**. Mit Hilfe von Ethylendiamintetraessigsäure werden neben 3d-Übergangsmetall- auch schwerlösliche Erdalkalimetall-Kationen in Form durch Komplexbildung in Wasser gelöst, sodass edta in auch in Waschmitteln als Zusatzkomponente zu finden ist. Ihre Strukturformel ist [Abbildung 27](#) wiedergegeben.

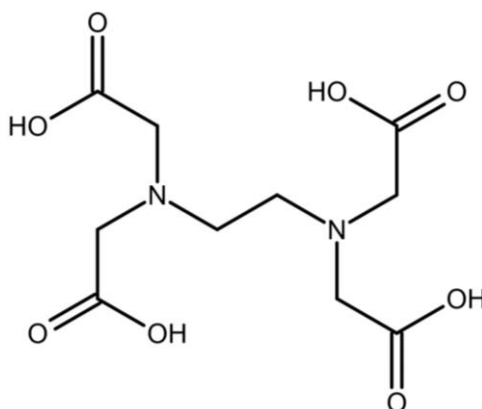


Abbildung 27: Strukturformel der Ethylenediamintetraessigsäure (edta).

Mit den koordinierenden Atomen, den beiden Stickstoff und vier Sauerstoffatomen, wirkt die Ethylenediamintetraessigsäure als sechszähliger Ligand und kann in einem oktaedrischen komplex alle Bindungsstellen des Zentralatoms besetzen.

Die Farbe von Komplexen – energetische Übergänge von Elektronen – UV / Vis-Spektroskopie

Die Hauptursache für das farbige Erscheinen von Komplexen, aber auch von Farbstoffen und damit von verschiedenen Gegenständen ist deren Absorption von sichtbarem Licht. Genauer gesagt wird die Energie von elektromagnetischer Strahlung mit einer definierten Wellenlänge λ , die das menschliche Auge als sichtbares, farbiges Licht wahrnimmt, von einer chemischen Verbindung (Farbstoff oder Komplex) aufgenommen. Hierbei werden die Elektronen eines Atoms oder Moleküls energetisch angeregt, sie gehen aus einem energetischen Grundzustand in einen energetisch angeregten (höheren) Zustand über und fallen kurze Zeit später unter Abgabe der Energie wieder in den Grundzustand zurück. Dieser Vorgang ist in etwa mit dem Anheben einer Kugel vom Boden in eine festgelegte Höhe, zum Beispiel auf einen Tisch oder Stuhl. Die Kugel hat an Höhenenergie (potentieller Energie) zugenommen, die sie wieder abgibt, wenn man sie zurück auf den Boden fallen lässt. Genauso, wie die Energie, die die Kugel aufnehmen kann, festgelegt ist, nämlich durch die Höhe des Tisches oder Stuhls, so verhält es sich auch mit den Energiezuständen in einem Atom oder Molekül. Wie bereits in der Orbitaltheorie angesprochen, sind diese quantisiert. Atome, Moleküle können Energie nur in definierten Portionen absorbieren. In manchen reicht die Energie von Licht mit Wellenlängen im sichtbaren Bereich aus, um Elektronen anzuregen. Dann wird beispielsweise blaues Licht von einem Atom oder Molekül aufgenommen, im Gegenzug erscheint es dem Auge in der **Komplementärfarbe** gelb. Die Notation für einen elektronischen Übergang sieht wie folgt aus:

$$\text{Angeregter Zustand} \leftarrow \text{Grundzustand} \quad (\text{Gl. 13})$$

Die Komplementärfarbe ist die zur absorbierten gegenteilige Farbe, sozusagen der Rest, der wird ausgestrahlt, emittiert wird. Für Koordinationsverbindungen bedeutet dies, dass je höher die Aufspaltung nach dem Kristallfeldmodell ist, umso größer ist die Energie, die Elektronen für einen energetischen Übergang benötigen und umso mehr wird Licht aus dem Ultravioletten aufgenommen, die Farbe des Komplexes im Umkehrschluss ins Rote verschoben, während bei einer kleineren Aufspaltung, wie in tetraedrischen Komplexen beispielsweise, ändert sich die Farbe entsprechend in Richtung blau. Die Betrachtung von elektronischen Anregungen in einem Atom oder Molekül alleine reicht jedoch nicht aus, um die Farbigkeit von Koordinationsverbindungen zu erklären. Bezüglich Farbe und vor allem ihrer Intensität müssen Regeln beachtet werden, die einen energetischen Übergang von Elektronen überhaupt erlauben, die **spektroskopischen Auswahlregeln**.

Laporte-Verbot:

Hiernach sind Anregungen in nicht-zentrosymmetrischen Molekülen, wie dem Tetraeder, zunächst erlaubt. Sonst ist die Anregung nur dann möglich, wenn sich beim Übergang die Parität ändert. Die Parität beschreibt die Änderung der Vorzeichen von Orbitallappen bei Punktspiegelung und wird in gerade und ungerade unterteilt. Sie ist dann ungerade, wenn die Orbitallappen ihre Vorzeichen wechseln, was bei p- und f-Orbitalen der Fall ist. Umgekehrt gilt sie bei s- und d-Orbitalen als gerade, siehe [Abbildung 28](#). Folglich ist eine Anregung für einen Übergang aus einem p- in ein d-Orbital erlaubt ($d \leftarrow p$), dagegen sind Übergänge zwischen d-Orbitalen ($d \leftarrow d$) verboten.

Spiegelung der Orbitallappen am Ursprung

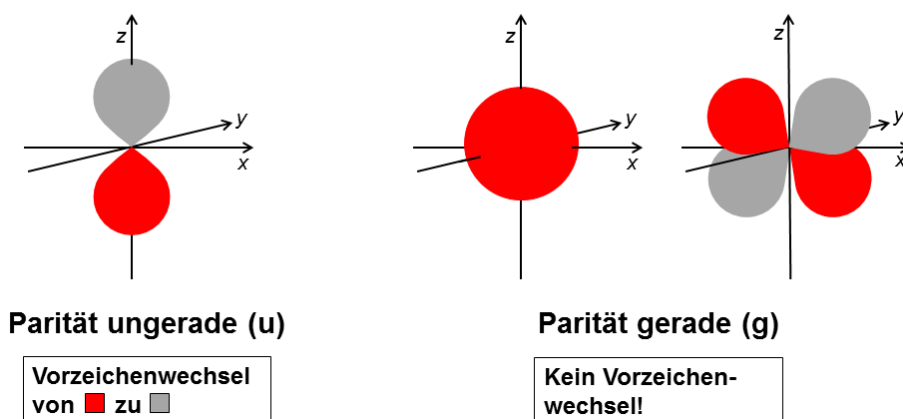


Abbildung 28: Parität von s-, p- und d-Orbitalen. Die Punktspiegelung der Orbitallappen erfolgt am Ursprung.

Dass Elektronen dennoch zwischen d-Orbitalen wechseln können, liegt daran, dass das Molekülgerüst Schwingungen der Liganden bezüglich des Zentralatoms ausgesetzt ist, wodurch die Symmetrie des Koordinationspolyeders kurzzeitig aufgehoben wird. Die Intensität der Farben solcher Anregungen fällt aber vergleichsweise gering aus.

Spin-Verbot:

Bei elektronischen Übergängen darf sich der Gesamtspin S nicht ändern. Dies betrifft für den Fall des Oktaeders hauptsächlich d^5 - und d^8 -Ionen, wie beispielsweise in $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ oder $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

Von wesentlich höherer Intensität, jedoch meist im nicht sichtbaren Bereich, sind Übergänge, die durch Ligandeneinflüsse stattfinden. Darunter sind Ladungsverschiebungen zwischen Metall und Ligand zu verstehen, die Auswirkungen auf die Absorption von Licht haben. In erster Linie ist hier die Übertragung von Ladungsdichte vom Ligand auf das Zentralmetall gemeint, sogenannte **LMCT-Übergänge** von engl.: *ligand to metal charge transfer*. Weiter treten aber auch umgekehrt **MLCT-Übergänge** auf, sprich *metal to ligand charge transfer*, sowie MMCT- (metal to metal charge transfer) und LLCT- Wechselwirkungen (ligand to ligand charge transfer). Wie diese und andere Anregungen spektroskopisch sichtbar gemacht werden können, erörtern wir im folgenden Kapitel der **UV / Vis-Spektroskopie**.

Tüftelecke: Löst man Cobalt(II)-chlorid CoCl_2 in Wasser, entsteht der entsprechende blass rosafarbene Hexaaqua-Komplex. Versetzt man diese Lösung mit Chlorid-Ionen schlägt die Farbe in intensiv tintenblau um. Es liegt ein Tetra-chloridocobaltat(II)-Komplex vor. Woran liegt diese Farbänderung?

UV / Vis-Spektroskopie

Um die Wellenlängen λ die durch eine chemische Verbindung absorbiert werden, zu erfahren, bedient man sich der UV / Vis-Spektroskopie. Hierbei werden sowohl flüssige als auch feste Proben mit Licht einer bestimmten Wellenlänge, die durch verschiedene optische Hilfsmittel generiert wird, durchleuchtet. Hinter der Probe wird die Intensität I des Lichts nach Durchdringen der Probe in Abhängigkeit von der eingestrahnten Intensität I_0 gemessen, sprich die **Absorption** in Prozent bezüglich I_0 . Über das **Lambert-Beer'sche Gesetz** kann die Absorption durch den molaren Extinktionskoeffizienten ε ausgedrückt werden.

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 14})$$

Dabei wird der Tatsache Rechnung getragen, dass die Intensität des von der Probesubstanz transmittierten Lichts auch von ihrer Konzentration c sowie von der Dicke d des Probenbehälters, der Küvette, beeinflusst wird. [Abbildung 29](#) zeigt als Beispiel qualitativ das UV / Vis-Spektrum des Hexahydroxidochromat(III)-Komplexes.

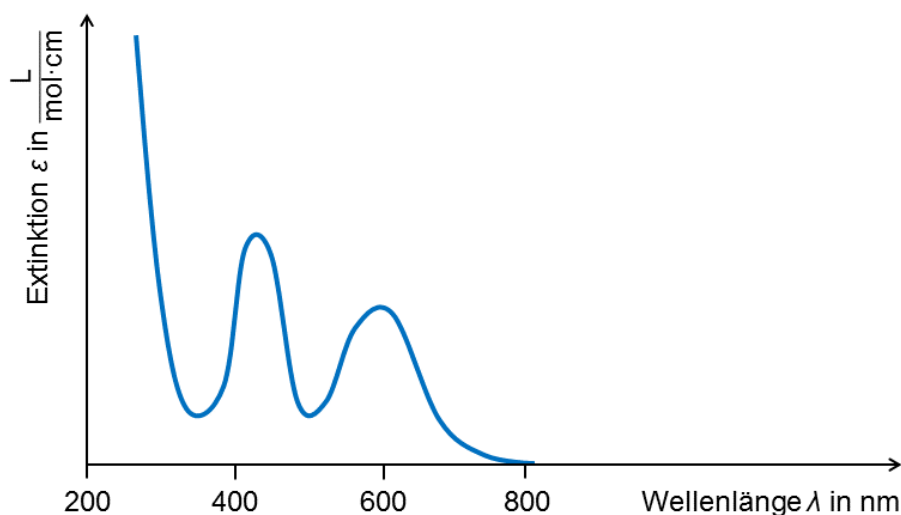


Abbildung 29: Qualitative Darstellung des UV / Vis-Spektrums von $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. Die grüne Farbe im Vergleich mit dem violetten $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ deutet eine kleinere Feldaufspaltung an.

Im sichtbaren Bereich sind zwei sogenannte **Absorptionsbanden** erkennbar. Eine bei etwa 600 nm im langwelligen Bereich und eine weitere bei etwa 430 nm. Damit werden aus dem Spektrum des sichtbaren Lichts die Farben blau und gelbrot (orangefarben) herausgefiltert. Im Umkehrschluss werden aber wieder als Komplementärfarben blau und gelb emittiert, die in subtraktiver Überlagerung die Farbe grün ergeben. [An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass eine subtraktive Farbmischung beim Mischen von Wasserfarben beispielsweise ausgenutzt wird, um zwei Farben in eine dritte zu überführen.] Darüber hinaus verrät die Bande bei 600 nm, dass es sich hierbei um einen **Ein-Elektronen-Übergang** handeln muss, der bei einer vergleichsweise kleinen Energie stattfindet, sodass die Feldaufspaltung 10 Dq in diesem Komplex nicht besonders groß ist. Ein weiterer Ein-Elektronen-Übergang deutet sich durch die Bande bei 430 nm an, der in diesem Fall jedoch einer größeren Energie bedarf, die wiederum auf eine Abstoßung zu einem bereits angeregten Elektron zurückzuführen ist. Der Übergang von zwei Elektronen gleichzeitig ist energetisch noch aufwändiger und im äußerst linken Teil des Spektrums durch den starken Anstieg von LMCT-Übergängen verdeckt. Zur Visualisierung der Elektronenübergänge im d^8 -Ion Cr^{3+} gibt [Abbildung 30](#) die Möglichkeiten vor.

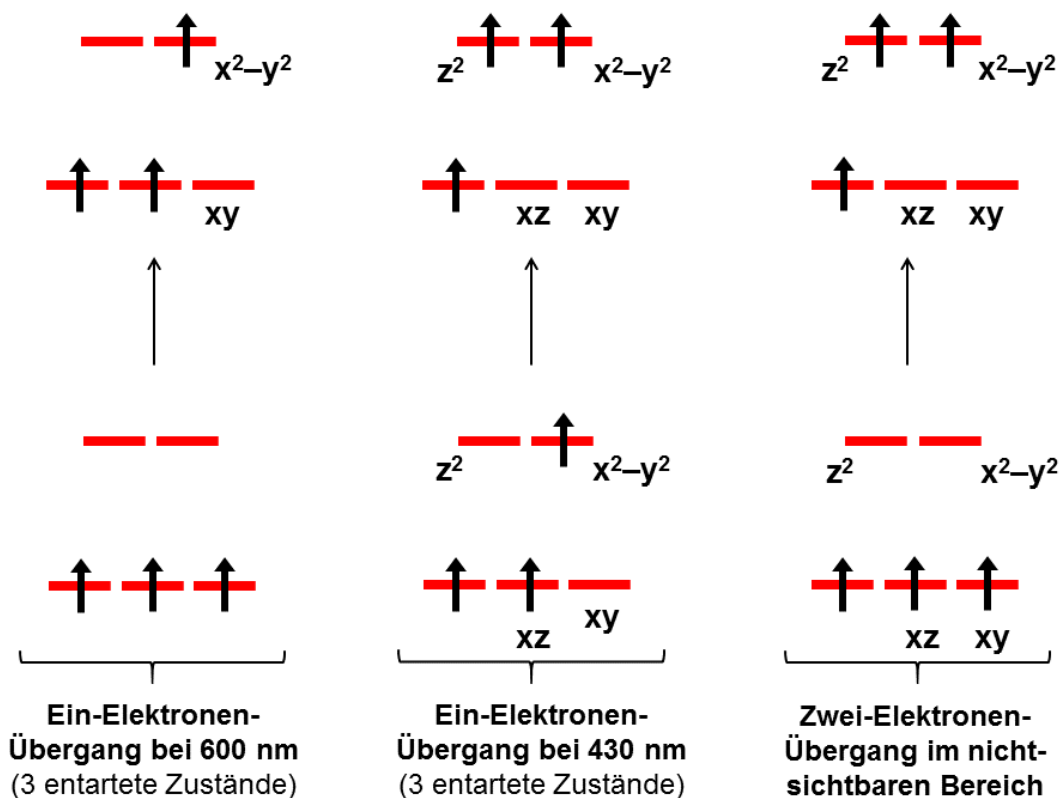


Abbildung 30: d-d-Elektronen-Übergänge im Hexahydroxidochrom(III)-Komplex. Bei den Ein-Elektronen-Übergängen können drei energetisch entartete Anregungen formuliert werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Elektronen aus Orbitalen mit z-Komponente (xz und yz) in das z^2 -Orbital und Elektronen aus dem xy- in das x^2-y^2 -Orbital angeregt werden, damit die Ladungsdichte um die Koordinatenachsen gleichmäßig verteilt bleibt.

Zu beachten ist auch, dass beim niederenergetischen Übergang eines Elektrons lediglich die Feldaufspaltung von $10 Dq$ zu überwinden ist. Damit sich die negativen Ladungen nicht um die z-Achse verdichten, erfolgt die Anregung eines Elektrons aus dem xy-Orbital nicht in das z^2 -, sondern ins x^2-y^2 -Orbital. Analog geschieht es bei Orbitalen mit einer z-Komponente, wie xz und yz, deren Elektronen ins z^2 -Orbital angehoben werden. Mit Hilfe dieses Schemas können auch die Absorptionsbanden im Hexaaquachrom(3+)-Komplex gedeutet werden. Das zugehörige Spektrum ist in [Abbildung 31](#) einzusehen.

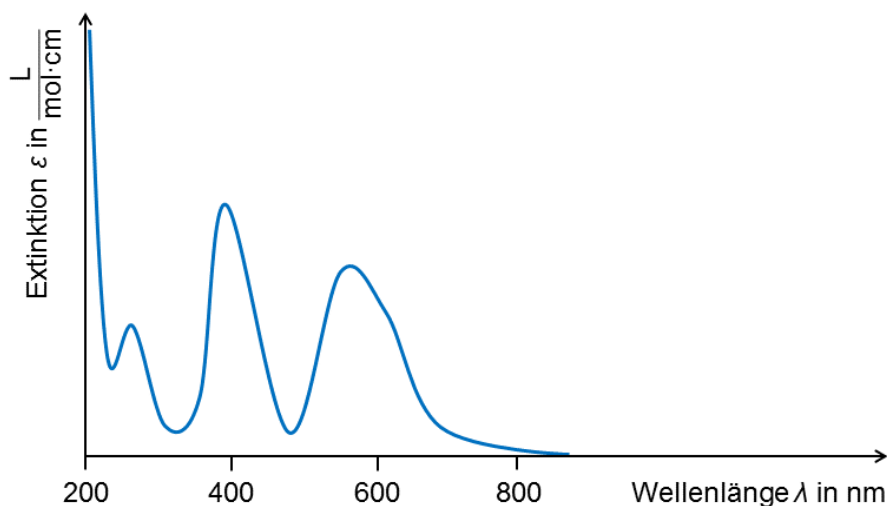


Abbildung 31: Qualitative Darstellung des UV / Vis-Spektrums von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Neben den zu kleineren Wellenlängen verschobenen (blauverschobenen) Ein-Elektronen-Übergängen ist hier der deutlich höherenergetische Zwei-Elektronen-Übergang bei einer Wellenlänge von etwa 265 nm sichtbar. Der selbst für die Überwindung von 10 Dq höhere Energiebedarf (Absorptionsbande bei etwa 570 nm) ist ein Hinweis auf eine größere Feldaufspaltung als im Hexahydroxido-Komplex. Das steht jedoch im Widerspruch zu dem, was man aus dem Kristallfeldmodell ableiten würde, nämlich, dass höher geladene Ionen eine größere energetische Auftrennung der d-Orbitale verursachen müssten. Es lohnt sich daher im Fall von UV / Vis-Spektren die g_M - und f_L -Werte heranzuziehen. Es wird klar, dass das Kristallfeldmodell seine Grenzen hat, insbesondere bei der Betrachtung von Orbitalen, die für die Stabilität, vor allem aber im Aufbau von Komplexen eine Rolle spielen. So sind nicht nur die d-Orbitale von Bedeutung, sondern auch die p-Orbitale der Liganden, die sich über Berechnung von Molekülorbitalen erheblich auf die Feldaufspaltung 10 Dq auswirken.

Stabilität von Komplexen

Bereits in den einleitenden Kapiteln zur Koordinationschemie wurden Komplexe als Lewis-Säure-Base-Addukte vorgestellt. Sie entstehen in Reaktionen, bei denen Edukte und Produkte im chemischen Gleichgewicht stehen. Das heißt, Metallsalz und Ligand reagieren miteinander zum Komplex, zersetzen sich aber auch wieder zu den Ausgangsverbindungen. Aus dieser Hin- und Rückreaktion können nun nach dem **Massenwirkungsgesetz (MWG)** Rückschlüsse auf die Stabilität, man sagt Beständigkeit, einer Koordinationsverbindung gezogen werden. Dazu formuliert man zunächst die allgemeine Gleichung der Komplexbildung:



Die Konstante dieses Gleichgewichts erschließt sich nun aus den Konzentrationen des Produkts, hier des Komplexes, und der Edukte, also von Metallsalz und Ligand nach folgender Gleichung:

$$\beta = \frac{\frac{c([ML_n])}{\text{mol/L}}}{\frac{c(M)}{\text{mol/L}} \cdot \left(\frac{c(L)}{\text{mol/L}} \right)^n} \quad (\text{Gl. 16})$$

In der Koordinationschemie wird die Gleichgewichtskonstante als **Beständigkeitskonstante** bezeichnet, da sie Auskunft über die Lage des Gleichgewichts gibt und damit Information darüber, ob vermehrt der Komplex gebildet wird und dieser damit als stabil bzw. beständig eingestuft werden kann oder nicht. Gleichgewichtskonstanten haben generell keine Einheiten, sie sind dimensionslos. Folglich müssen Konzentrationsangaben stets durch die Einheit $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ dividiert werden. So erhält man ein Vielfaches der sogenannten **Standardkonzentration** von $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ in wässrigen Lösungen. Die Standardkonzentration einer Verbindung X wird aber nicht, wie gewohnt, mit dem Ausdruck $c(X)$ geschrieben, sondern mit eckigen Klammern gekennzeichnet, sprich als $[X]$. Dies wiederum heißt sich mit der Schreibweise von Komplexen. Damit es in der Koordinationschemie keine Verwirrungen gibt, werden bei Standardkonzentrationen die Klammern einfach weggelassen. Somit sieht die Definition der Beständigkeitskonstante für den in Gleichung 15 gebildeten Komplex folgendermaßen aus:

$$\beta = \frac{ML_n}{M \cdot L^n} \quad (\text{Gl. 17})$$

Beständigkeitskonstanten sind dann besonders wichtig, wenn in einer Lösung mehrere **Komplexspezies** entstehen können. Dies ist meist bei Chelatliganden der Fall, die je nach pH-Wert der Lösung mit einer, zwei oder mit allen funktionellen Gruppen das Metallzentrum koordinieren können. Darüber hinaus können sie als Brückenliganden mehrere Zentralatome miteinander verknüpfen und sogenannte **mehrkernige** Komplexe ausbilden, die man in Abhängigkeit von der Zahl der am Komplex beteiligten Metalle auch **Koordinationspolymere** nennt. Aus Titrationen von wässrigen Lösungen eines Metallsalzes zusammen mit einem Liganden kann die Verteilung verschiedener Komplexspezies über den pH-Bereich hinweg ermittelt werden. Ein Beispiel für solch eine Speziesverteilung zeigt [Abbildung 32](#). Hierbei fungiert Nitrilotris(methylenphosphonsäure) (kurz: ntmp), eine Säure, die sechs Protonen abspalten kann, als Chelatligand und Fe^{2+} aus Eisen(II)-sulfat FeSO_4 als Metallzentrum.

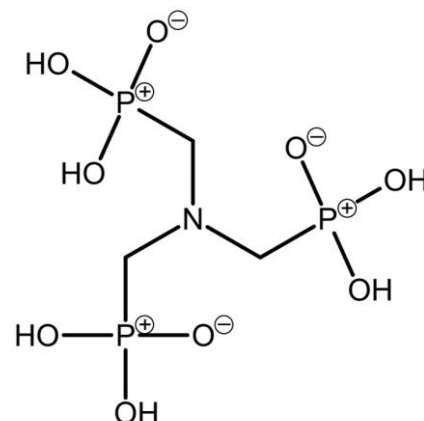
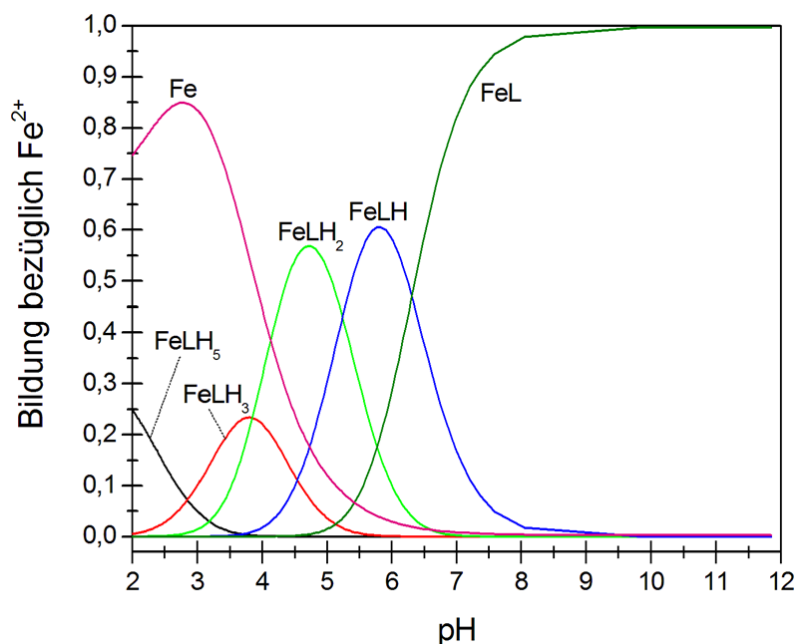


Abbildung 32, Bild links: Speziesverteilung durch eine Titration einer Lösung aus FeSO_4 und Nitrilotris(methylenphosphonsäure) (ntmp) mit einer 0,5 molaren, wässrigen Lösung von NaOH. Bild rechts: Strukturformel von Nitrilotris(methylenphosphonsäure).

Im Sauren sind sowohl freie Fe^{2+} -Ionen als auch bereits gebundene vorhanden. Dabei ist der sonst sechsprotonige Ligand ntmp teilweise nur einfach (FeLH_5) oder bereits dreifach (FeLH_3) deprotoniert. In den pH-Bereichen 5 bis 7 gibt die Nitrilotris(methylenphosphonsäure) weitere H^+ -Ionen ab und koordiniert vermehrt Eisen-Kationen, zumal der Anteil dieser rapide von etwa 85% auf fast null sinkt. Dagegen bilden sich jetzt neue Spezies, FeLH_2 und FeLH , mit einem Anteil in der Lösung von 57% und 60%. Ab einem pH-Wert von 7 bis ins stark Basische ist nur noch die Hauptspezies FeL mit über 90% erkennbar, die auf vollständig deprotonierten ntmp-Liganden aufgebaut ist. Die Prozentangaben beziehen sich auf die Stoffmenge der zur Koordination zur Verfügung stehenden Eisen-Ionen.

Zu guter Letzt: Das Beispiel NO – ein nicht-unschuldiger Ligand

In diesem letzten Kapitel soll ein Sonderfall unter den Liganden diskutiert werden. Das Stickstoffmonoxid-Molekül ist aufgrund der Summe seiner Valenzelektronen ein Radikal. Das ungepaarte Elektron befindet sich im π^* -Orbital, das mit d-Orbitalen von Übergangsmetallen wechselwirken und so Nitrosyl-komplexe bilden kann. Über die koordinative Bindung kann der NO-Ligand ein weiteres Elektron vom Zentralmetall aufnehmen und so zu NO^- werden. Damit wird das Zentralatom jedoch oxidiert, zumal es ein Elektron abgibt. Umgekehrt kann auch das $\text{NO}^{\cdot}$ -Radikal das ungepaarte Elektron auf das Metallzentrum übertragen und dieses formal reduzieren. Dann entsteht ein NO^+ -Ligand. Liganden, die sich auf ein Zentralmetall redoxaktiv auswirken heißen **nicht-unschuldige Liganden** (von engl.: *non innocent ligand*; NIL). Über die Methode der Schwingungsspektroskopie und Strukturanalyse aus Einkristallen kann nachvollzogen

werden, welche der drei Formen von NO in einem Komplex vorliegt. *Abbildung 33* veranschaulicht die drei Möglichkeiten an allgemeinen Strukturformeln.

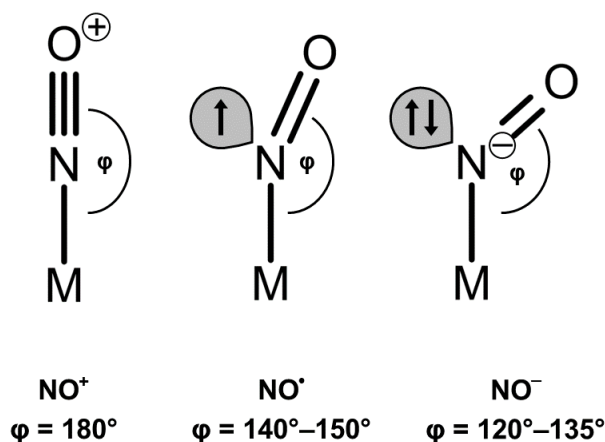


Abbildung 33: Verschiedene Bindungswinkel von NO in einem Komplex, je nach NO^+ , $\text{NO}^\bullet$ oder NO^- .

Die in Molekülstrukturen beobachteten Bindungswinkeln von NO lassen sich in drei Kategorien einteilen, anhand derer abgeschätzt werden kann, um welchen Typ NO es sich im jeweiligen Komplex handelt. Das NO^+ -Kation koordiniert linear an das Metallzentrum, während das radikalische $\text{NO}^\bullet$ einen Bindungswinkel von 140° bis 150° einschließt. Das NO^- -Anion dagegen ist mit 120° bis 135° am meisten abgewinkelt, was auf das freie Elektronenpaar zurückzuführen ist. In Spektren, die darauf abzielen zu erfassen, welche Energie benötigt wird, um ein Molekül in Schwingungen zu versetzen, weisen die unterschiedlichen NO-Liganden verschiedene Energiebeträge auf. So ist es die Dreifachbindung des NO^+ , die die meiste Energie zur Schwingungsanregung verbraucht. Darauf folgt das $\text{NO}^\bullet$ -Radikal. Am leichtesten schwingt das NO^- . Um alle drei Formen des Nitrosyl-Liganden in der Schreibweise von Komplexen zu berücksichtigen, hat sich eine Notationsform nach ENEMARK und FELTHAM in der Koordinationschemie durchgesetzt. Hierbei werden die d-Elektronen des Zentralmetalls und die Elektronen des π^* -Orbitals des NO addiert, Zentralatom und NO-Liganden hintereinander in geschweiften Klammern geschrieben und die Summe aus π^* - und d-Elektronen im Exponent dahinter formuliert. Für einen Mononitrosyl-Komplex mit Fe^{2+} beispielsweise würde der Ausdruck mit 6 d-Elektronen des Eisen-Kations und dem einen π^* -Elektron des NO zu $\{\text{FeNO}\}^7$ zusammen-gefasst.

Tüftelecke: Zeichne das MO-Schema des Stickstoffmonoxid. Zu welchen Molekülen ist das NO^- -Anion und das NO^+ -Kation isovalenzelektronisch, das heißt, welche anderen zweiatomigen Moleküle besitzen genauso viele Valenzelektronen wie NO^- und NO^+ ?