

Vorlesungen über Anorganische Chemie  
Von Margot Becke-Goehring

# *Komplexchemie*

Von

Margot Becke-Goehring · Harald Hoffmann

Teilweise mitbearbeitet von

Karl-Christian Buschbeck

Mit 104 Abbildungen

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Dr. sc. nat. Margot Becke-Goehring, o. Professor an der Universität Heidelberg,  
Direktorin des Gmelin-Instituts für Anorganische Chemie und Grenzgebiete  
in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Frankfurt  
Dr. rer. nat. Harald Hoffmann, wiss. Assistent am Gmelin-Institut, Frankfurt  
Dr. rer. nat. Karl-Christian Buschbeck, Leiter der wissenschaftlichen Redaktion  
von Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Gmelin-Institut, Frankfurt

Das Sach- und Autorenverzeichnis wurde von Dipl.-Chem. Udo Bieller und  
Dipl.-Chem. Hartfried Vollmer bearbeitet

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.  
Bei Vervielfältigungen für gewerbliche Zwecke ist gemäß § 54 UrhG eine Vergütung an den Verlag zu zahlen, deren Höhe mit dem Verlag zu vereinbaren ist.

ISBN 978-3-540-04873-2      ISBN 978-3-642-87215-0 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-642-87215-0

© by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1970.

Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag Berlin · Heidelberg 1970. Library of Congress Catalog Card Number 73-116494.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.  
Titel-Nr. 7600

## Vorwort

Das vorliegende Buch geht auf eine Vorlesung zurück, die ich mehrere Male an der Universität Heidelberg gehalten habe. Durch diese Vorlesung sollten Chemiestudenten in ein faszinierendes Teilgebiet der anorganischen Chemie eingeführt werden und dazu angeregt werden, auf diesem Gebiet weiterzustudieren, weitere Kenntnisse zu erwerben und später vielleicht wissenschaftlich zu arbeiten. Auch das vorliegende Buch will dies erreichen; deshalb werden in ihm die Probleme der Komplexchemie aufgezeigt, auch wenn sie nicht erschöpfend behandelt werden können. Die Theorien werden angedeutet: die Verwendung der Verbindungen wird jeweils nur gestreift. Das Buch soll einführen und hinführen auf andere Darstellungen der Komplexchemie. Es soll dem jungen Wissenschaftler einen Weg zeigen, auf dem er selbst weiter fortschreiten sollte.

Es ist mir eine besondere Freude, meinen akademischen Lehrern zu danken, von denen ich selbst ausgezeichnete Vorlesungen über Komplexchemie gehört habe, Herrn Professor Dr. Rudolf Scholder und Herrn Professor Dr. Hellmuth Stamm. Dank schulde ich auch meinen Schülern, die mich bei meiner Vorlesungstätigkeit durch Anregungen und durch Kritik unterstützt haben, besonders Herrn Professor Dr. E. Fluck, Herrn Professor Dr. Johannes Weiß und Herrn Dr. Adolf Slawisch sowie auch Herrn Dr. W. Gehrman und Herrn Dr. Dieter Jung. Großen Dank schließlich schulde ich meinem lieben Mann, Dr. Friedrich Becke, durch dessen dauernde kritische Teilnahme meine wissenschaftliche Arbeit einzigartig gefördert wird.

Margot Becke

Frankfurt, April 1970

# Inhalt

1. Einleitung . . . . .	1
1.1. Der Begriff Komplex-Verbindung . . . . .	1
1.2. Geschichtliches . . . . .	3
2. Die phänomenologische Theorie der Komplexe . . . . .	7
2.1. Bindung in innerer und äußerer Sphäre . . . . .	7
2.2. Nomenklatur der Komplexe . . . . .	12
2.3. Isomerien . . . . .	20
2.3.1. Der Begriff der Isomerie . . . . .	20
2.3.2. Ionisationsisomerie . . . . .	21
2.3.3. Hydratisomerie . . . . .	22
2.3.4. Koordinationsisomerie . . . . .	23
2.3.5. Ligandenisomerie . . . . .	23
2.3.6. Salzisomerie . . . . .	23
2.3.7. Polymerisationsisomerie . . . . .	24
2.3.8. Stereoisomerie . . . . .	25
2.3.8.1. cis-trans-Isomerie bei sechsfach koordinierten Komplexen . . . . .	25
2.3.8.2. Optische Isomerie oder Spiegelbildisomerie bei sechsfach koordinierten Komplexen . . . . .	36
2.3.8.3. cis-trans-Isomerie bei vierfach koordinierten Komplexen . . . . .	42
2.3.8.4. Optische Isomerie oder Spiegelbildisomerie bei vierfach koordinierten Komplexen . . . . .	46
2.3.9. Besondere Isomerien . . . . .	47
2.4. Chelatkomplexe . . . . .	50
2.5. Kristallwasser in Komplex-Verbindungen . . . . .	61
2.6. Berlinerblau . . . . .	67
2.7. Autokomplexe . . . . .	69
2.8. Heteropolysäuren . . . . .	74
2.9. Hydroxo- und Oxo-Komplexe . . . . .	86
2.10. Komplex-Verbindungen, die Sauerstoff in Form von O <sub>2</sub> -Gruppen enthalten . . . . .	90
2.10.1. Komplex-Verbindungen, die Peroxo-Gruppen enthalten . . . . .	90
2.10.2. Komplexe, die elementaren Sauerstoff binden können . . . . .	93
2.10.3. Komplex-Verbindungen, die O <sub>2</sub> in äußerer Sphäre gebunden enthalten . . . . .	96
2.11. Metallcarbonyle . . . . .	98
2.12. $\pi$ -Komplexe . . . . .	108
2.13. Hydridkomplexe der Übergangsmetalle . . . . .	116
2.13.1. Komplexe Hydride mit tertiären Phosphinen und verwandten Liganden . . . . .	117

2.13.2.	Carbonyl-Hydride . . . . .	120
2.13.3.	$\pi$ -Cyclopentadienylcarbonyl-Hydride. . . . .	122
2.13.4.	Bis-( $\pi$ -cyclopentadienyl)-Hydride . . . . .	122
2.13.5.	Komplexe Hydride mit Cyano-Gruppen als zusätzlichen Liganden . . . . .	124
2.13.6.	Komplexe Hydride, die gleichzeitig Stickstoff tragende Liganden enthalten . . . . .	124
2.13.7.	Komplexe mit Wasserstoff als einzigem Liganden . . . . .	124
2.14.	Komplexe mit N <sub>2</sub> als Liganden . . . . .	126
2.15.	Quecksilber-Komplexe mit stickstoffhaltigen Liganden . . . . .	129
2.16.	Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe mit großen Bindungsabständen . . . . .	133
2.17.	Stabilität und Stabilitätskonstanten . . . . .	136
3.	Der Bau von Komplexen verschiedener Koordinationszahl . . . . .	145
3.1.	Koordinationszahl 2. . . . .	145
3.2.	Koordinationszahl 3. . . . .	146
3.3.	Koordinationszahl 4. . . . .	148
3.4.	Koordinationszahl 5. . . . .	149
3.5.	Koordinationszahl 6. . . . .	152
3.6.	Koordinationszahl 7. . . . .	153
3.7.	Koordinationszahl 8. . . . .	154
3.8.	Koordinationszahl 9. . . . .	156
3.9.	Höhere Koordinationszahlen als 9 . . . . .	156
4.	Die Bindung zwischen Zentralatom und Ligand . . . . .	158
4.1.	Die Valenzbindungs-Theorie . . . . .	159
4.2.	Die Ligandenfeld-Theorie . . . . .	181
4.2.1.	Das oktaedrische Ligandenfeld . . . . .	182
4.2.2.	Das quadratische Ligandenfeld . . . . .	186
4.2.3.	Das tetraedrische Ligandenfeld . . . . .	189
4.2.4.	Das Ligandenfeld bei fünffacher Koordination . . . . .	192
4.2.5.	Lichtabsorption von Komplexen . . . . .	194
4.3.	Molekül-Orbital-Betrachtungen . . . . .	197
5.	Reaktionen komplexer Verbindungen . . . . .	212
5.1.	Substitutionsreaktionen an oktaedrisch gebauten Komplexen . . . . .	212
5.2.	Substitutionen an quadratisch eben gebauten Komplexen. Der trans-Effekt . . . . .	224
5.3.	Der Chelateffekt . . . . .	229
5.4.	Stabilisierung durch Symbiose; harte und weiche Säuren und Basen . . . . .	231
	Autorenverzeichnis . . . . .	236
	Sachverzeichnis . . . . .	242