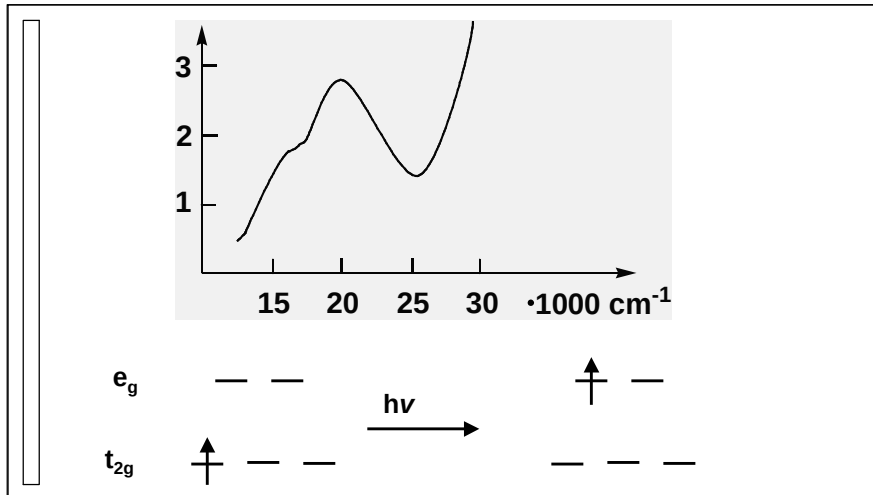


Elektronenspektrum von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



9.2. Ligandenfeldtheorie

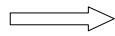
Deutung der Elektronenspektren

- Absorption bestimmter Frequenzen des eingestrahlten Lichts durch:
- Elektronenübergang zwischen den im Ligandenfeld energetisch abgesenkten und angehobenen d -Orbitalen (sogenannte $d-d$ -Übergänge)
- Ligandenfeldaufspaltung liegt in einem solchen Bereich, dass die meisten Komplexe im Sichtbaren absorbieren

9.2. Ligandenfeldtheorie

10 Dq-Werte in $\text{cm}^{-1} \cdot 10^3$

	Ti ²⁺	V ²⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
Cl ⁻			17	0				
Br ⁻			18	0				
I ⁻			26	0				
H ₂ O	22	11	16	0	15	14	10	15
d ⁿ	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹



abhängig von Liganden und vom Metall

9.2. Ligandenfeldtheorie

Einflüsse auf die *d*-Orbital-aufspaltung

- bei gleichen Liganden steigen die Dq-Werte mit der Oxidationsstufe des Metalls
- Dq-Werte steigen von einer Übergangsreihe zur nächsten um 30 bis 40 %:
 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 10 Dq = 20000 cm^{-1}
 $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 10 Dq = 26000 – 28000 cm^{-1}
- Art der Liganden

9.2. Ligandenfeldtheorie

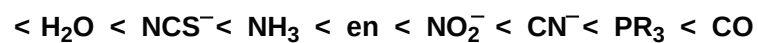
Konfiguration und LFSE der Ionen d^1 bis d^5 im oktaedrischen Feld

Elektronenzahl	Konfiguration	LSFE (in Dq)
1	$(t_{2g})^1(e_g)^0$	-4
2	$(t_{2g})^2(e_g)^0$	-8
3	$(t_{2g})^3(e_g)^0$	-12
4	$(t_{2g})^3(e_g)^1$ high $(t_{2g})^4(e_g)^0$ low	-6 -16
5	$(t_{2g})^3(e_g)^2$ high $(t_{2g})^5(e_g)^0$ low	0 -20

9.2. Ligandenfeldtheorie

Spektrochemische Reihe

high-spin-Komplexe
schwaches Feld



low-spin-Komplexe
starkes Feld

9.2. Ligandenfeldtheorie

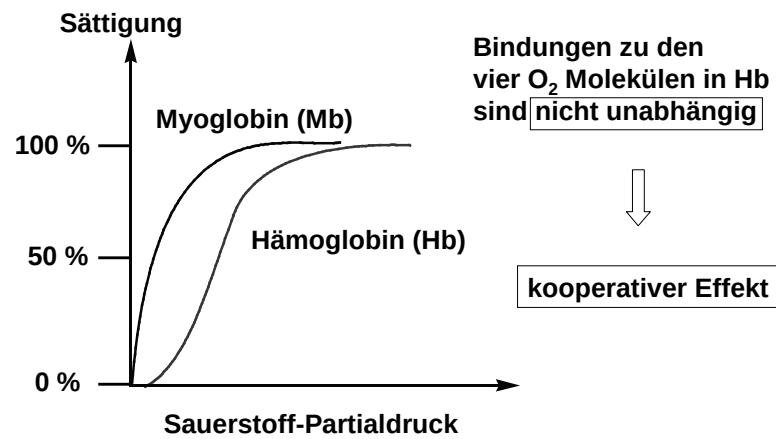
1001

9.2. Ligandenfeldtheorie

1003

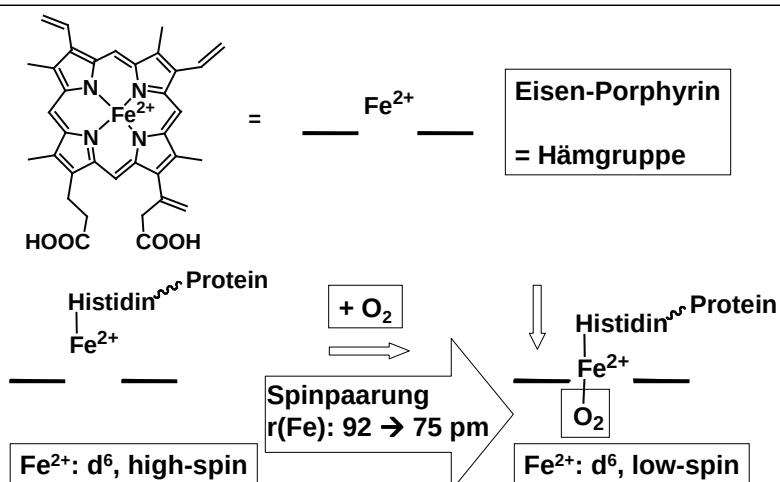
9.2. Ligandenfeldtheorie

Sauerstoff-Transport und -Speicherung



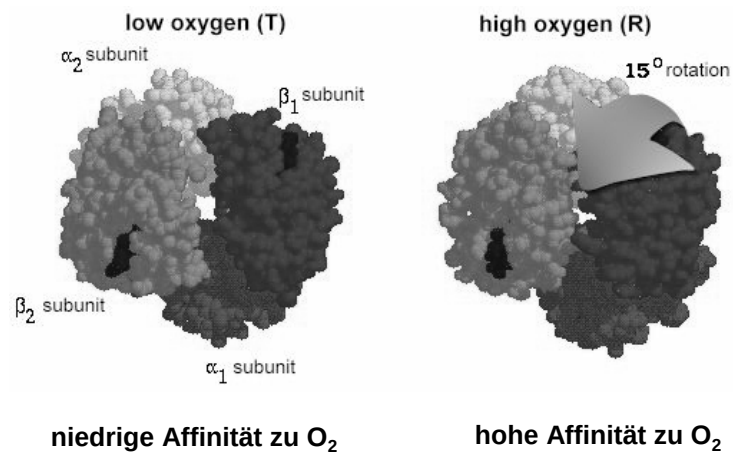
9.2. Ligandenfeldtheorie

Erklärung mit Ligandenfeldtheorie



9.2. Ligandenfeldtheorie

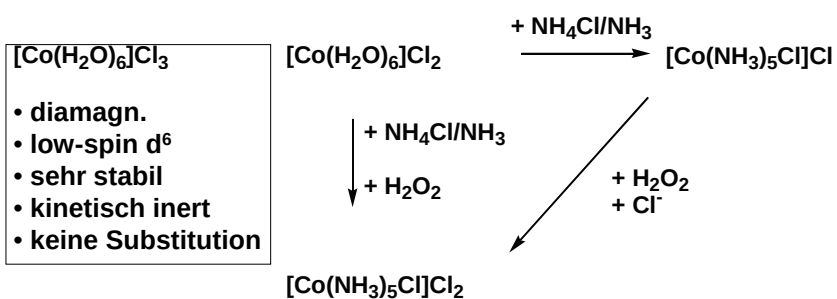
Rotation der Untereinheiten



9.2. Ligandenfeldtheorie

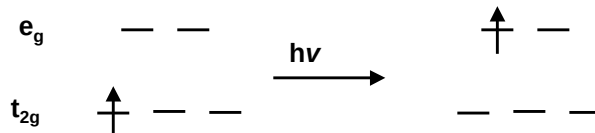
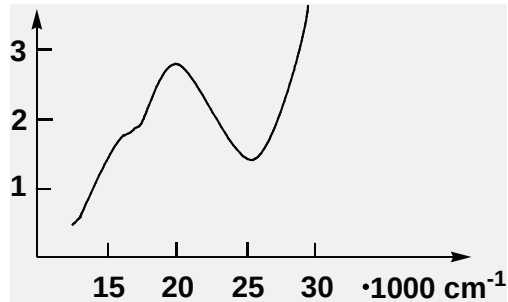
Kinetische Stabilität

Warum wird $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ausgehend von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ und anschließender Oxidation und nicht direkt ausgehend von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ hergestellt?



9.2. Ligandenfeldtheorie

Elektronenspektrum von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

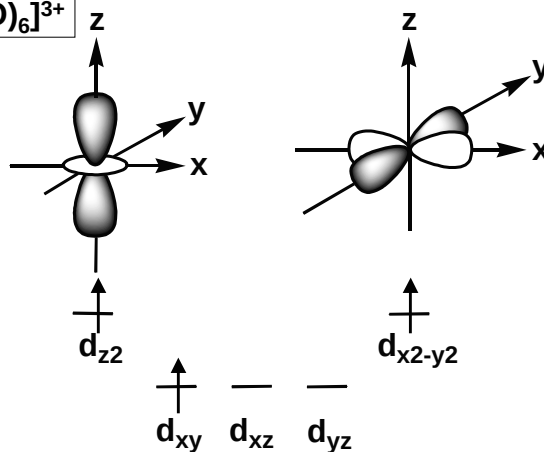


9.2. Ligandenfeldtheorie

Der Jahn-Teller-Effekt

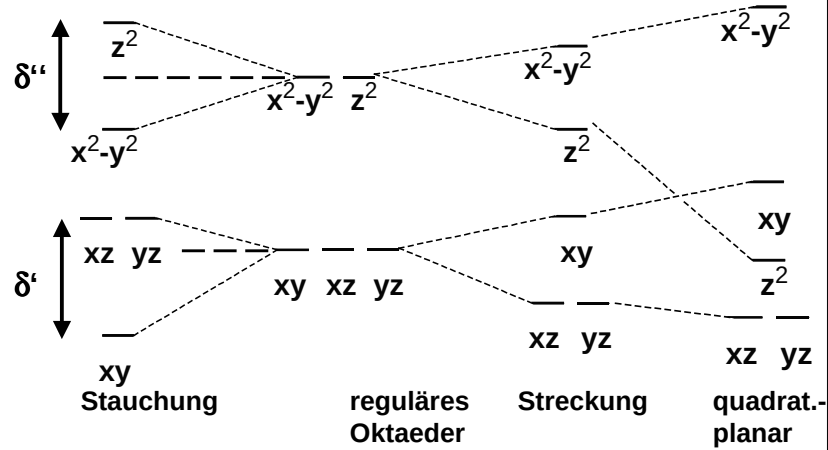
Beispiel: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Energie



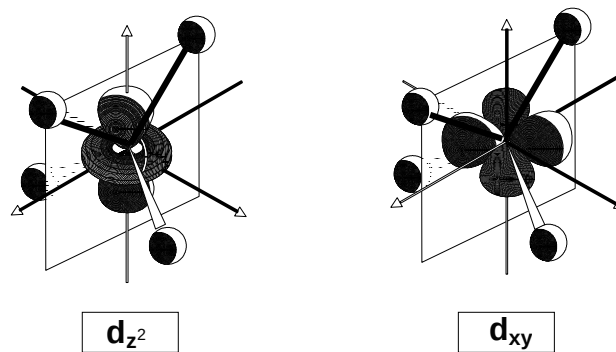
9.2. Ligandenfeldtheorie

Stauchung und Streckung im Oktaeder



9.2. Ligandenfeldtheorie

d-Orbitale im tetraederischen Feld



9.2. Ligandenfeldtheorie

Oktaeder oder Tetraeder? Beispiel Cobalt(II)

Feststellung:

häufigere Bildung von tetraedrischen Co(II)-Komplexen als mit andern Metallionen

Im Einklang mit den Werten der LFSE:

[Co(II)L₆]-Komplexe:

z. B. [Co(H₂O)₆]²⁺

$d^7 \rightarrow \text{LFSE } (\Delta_0): -8 Dq$

[Co(II)L₄]-Komplexe:

z. B. [CoCl₄]²⁻

$d^7 \rightarrow \text{LFSE } (\Delta_7): -12 Dq$

- keine quantitativen Vergleiche möglich
- LFSE nur ein Faktor von vielen, der über die Stabilität eines Komplexes entscheidet

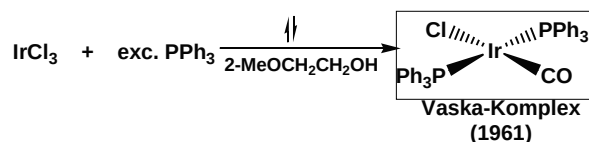
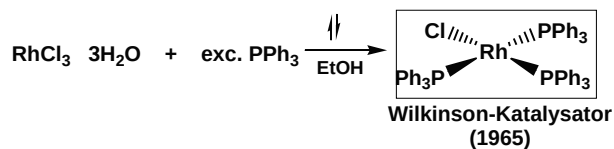
9.2. Ligandenfeldtheorie

Elektronenkonfiguration d^8 : Gruppe 9

Cobalt(I): seltene Oxidationsstufe, meist 5-fach koordiniert

Rhodium(I) } häufigste Oxidationsstufe, meist 4-fach koordiniert
Iridium(I) } quadratisch-planar

Beispiele:



9.2. Ligandenfeldtheorie

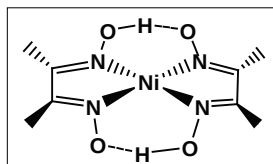
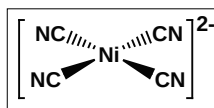
Elektronenkonfiguration d^8 : Nickel(II)

Nickel(II)

wichtigste Oxidationsstufe, kaum redoxaktiv
6-fach koordiniert, oktaedrisch
z. B. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

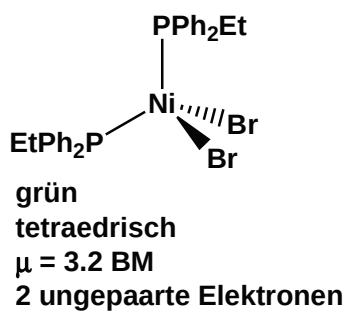
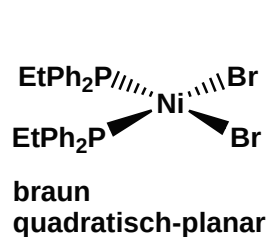
oder

4-fach koordiniert, meist quadratisch-planar
selten tetraedrisch $[\text{NiCl}_4]^{2-}$



9.2. Ligandenfeldtheorie

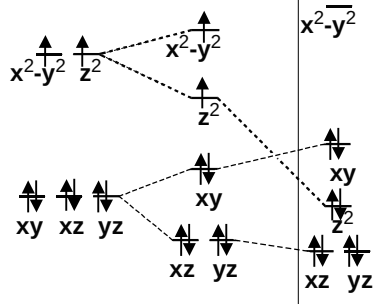
$[\text{NiL}_4]$ Komplexe: Gleichgewicht zwischen tetraedrisch und quadratisch-planar



⇒ μ -Werte in Lösung zwischen 0 und 3.2 BM

9.2. Ligandenfeldtheorie

d^8 im quadratisch-planaren Feld



- keine Stabilisierung durch tetragonale Verzerrung (Jahn-Teller)
- Stabilisierung möglich durch Liganden, die ein starkes Feld aufbauen
 - Stabilisierung groß genug um Spinpaarungsenergie auszugleichen z. B. mit CN^-
 - quadr.-planare Komplexe stabiler als tetraedrische und oktaedrische.

9.2. Ligandenfeldtheorie

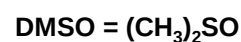
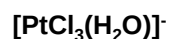
Elektronenkonfiguration d^8 : Pd(II), Pt(II)

größerer Effekt der Komplexbildung auf die Aufspaltung der d-Orbitale bei Elementen der 2. und 3. Übergangsreihe

Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe sind fast ausschließlich:

- ⇒
- 4-fach koordiniert
 - quadratisch-planar und
 - diamagnetisch

Beispiele



9.2. Ligandenfeldtheorie

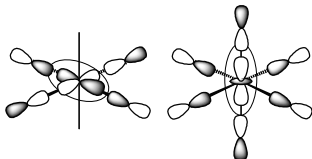
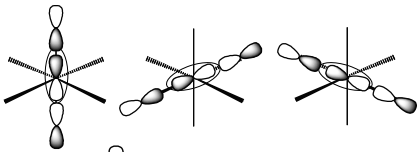
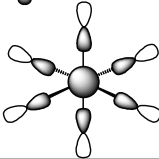
Molekülorbital-Theorie

Grundgedanke

es wird für jedes Metallvalenzorbital eine Überprüfung durchgeführt, ob und wenn ja mit welcher Kombination der Ligandenorbitale eine Wechselwirkung stattfinden kann

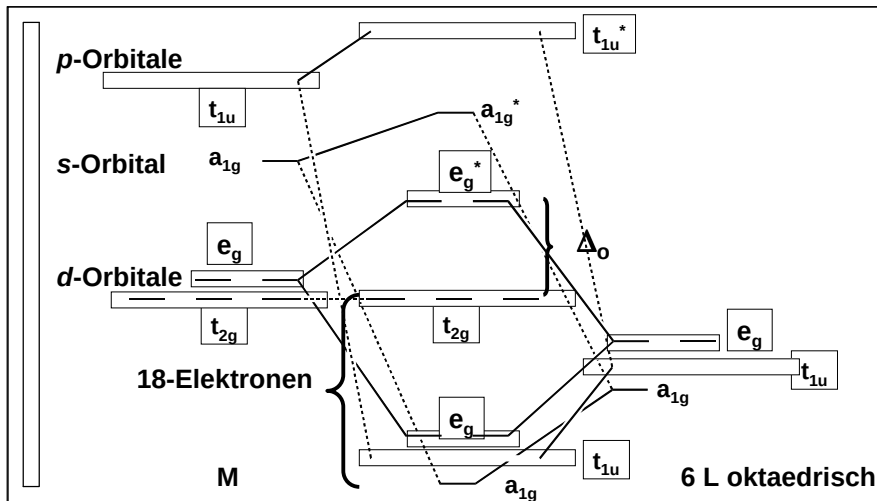
9.3. MO-Theorie

Wechselwirkung - Kombinationen von Ligandenorbitalen mit Metallvalenzorbitalen

	Metallorbital	Symbol aus Gruppentheorie
	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	e_g
	p -Orbitale	t_{1u}
	s-Orbital	a_{1g}

9.3. MO-Theorie

Molekülorbitaldiagramm eines oktaedrischen Komplexes mit reinen σ -Liganden



9.3. MO-Theorie