



Vorlesung zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

Kapitel 7

Koordinationschemie

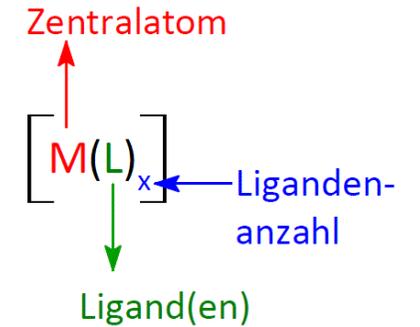
12.01.2024

Koordinationschemie

Komplexgleichgewichte

Säuredefinition nach Lewis: eine Säure ist ein Elektronenpaar-Akzeptor, eine Base ein Elektronenpaar-Donator

- Ist der Reaktionspartner der Lewis-Base ein Metall(ion), wird diese als „Ligand“ bezeichnet
- Das aus Metall(ion) und Ligand gebildete Addukt wird als „Komplex“ bezeichnet
- Die Bindung zwischen beiden, bei der das Elektronenpaar vom Liganden stammt, wird als „dative Bindung“ bzw. „koordinative Bindung“ bezeichnet
- Zur Erinnerung: Wenn ein Metallsalz in Wasser gelöst wird, dissoziiert es unter dem Einfluss des Dipols Wasser und es bilden sich mehr oder weniger starke Bindungen zu Wassermolekülen aus → Hydratation → ist in der Regel stark exotherm und je höher die Ladungsdichte des Kations, umso exothermer die Reaktion
- Die meisten Metallionen bilden Bindungen mit sechs Wassermolekülen aus, sie bilden oktaedrische „Hexaqua-Komplexe“ aus. Man schreibt:

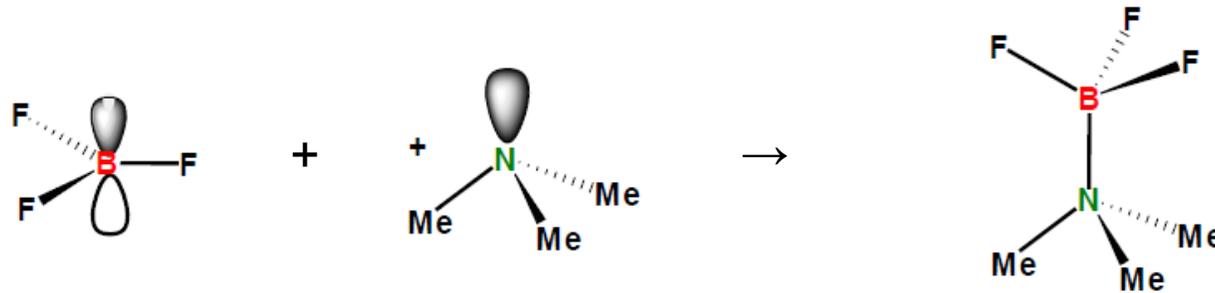


Koordinationschemie



Dative Bindung

Die koordinative (dative) Bindung ist das Produkt einer Lewis Säure-Base Reaktion!



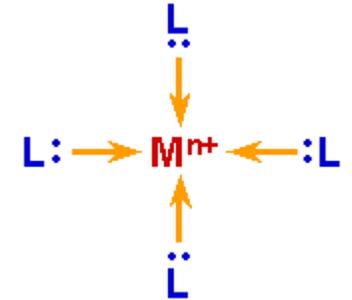
Lewis-Säure
(Elektronen-
paarakzeptor)

Lewis-Base
(Elektronen-
paardonator)



Koordinationschemie

- Lithium und Beryllium bilden nur Tetraqua-Komplexe tetraedrischer Struktur
- Einige große Metallionen bilden Komplexe mit acht oder neun Wassermolekülen aus
- In der Regel führt die polarisierende Wirkung des zentralen Kations dazu, dass noch weitere Wassermoleküle über *Wasserstoffbrückenbindungen* angelagert werden
- Ein Ligand, der über mehrere Donoratome verfügt, wird „mehrzählig“ genannt
- Aqua-, Hydroxido- und Oxido-Komplexe
- Bei Oxidationsstufen > 4 sind reine Aquakomplexe in Wasser **nicht existenzfähig**: es bilden sich Oxido-Komplexe wie z.B. MnO_4^-



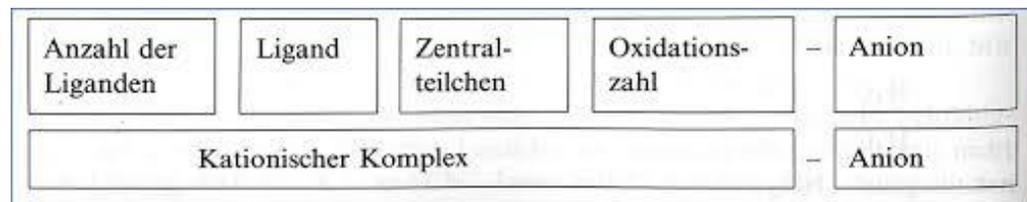
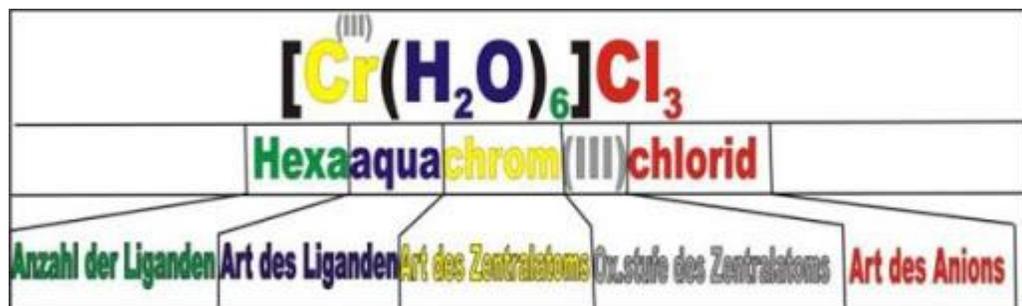
Hydrolyse: Transformation **Lewis**-Acidität des **Metalls** in **Brønsted**-Acidität des koordinierten **Wassers**



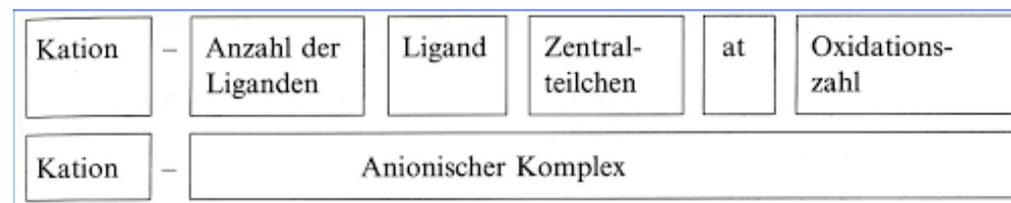
Koordinationschemie

Nomenklatur von Komplexverbindungen

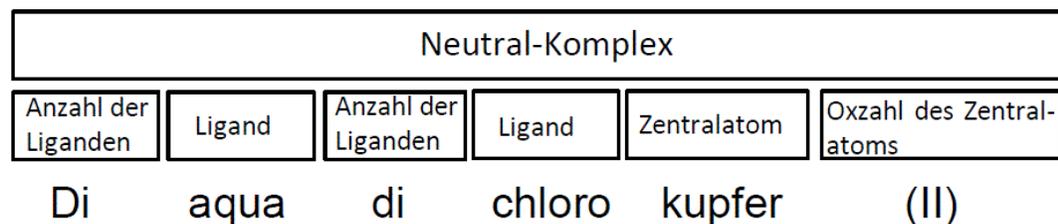
Kationische Komplexe:



Anionische Komplexe:



Neutrale Komplexe:



Koordinationschemie



Häufig verwendete Liganden

Formel	Ligandname	Formel	Ligandname
F ⁻	Fluoro	H ₂	Diwasserstoff
Cl ⁻	Chloro	O ₂	Disauerstoff
O ²⁻	Oxo, Oxido	H ₂ O	Aqua
S ²⁻	Sulfido, Thio	H ₂ S	Sulfan, Hydrogensulfid
(SH) ⁻	Hydrogensulfido	H ₂ S ₂	Disulfan, Hydrogendisulfid
(SO ₄) ²⁻	Sulfato	CO	Carbonyl
(C ₂ O ₄) ²⁻	Oxalato, Ethandionato	CS	Thiocarbonyl
N ³⁻	Nitrido	N ₂	Distickstoff
P ³⁻	Phosphido	NH ₃	Ammin
(CN) ⁻	Cyano	PH ₃	Phosphan
(NCO) ⁻	Cyanato	P ₄	Tetraphosphor
(NCS) ⁻	Thiocyanato	(CH ₃) ₃ N	Trimethylamin
(NH ₂) ⁻	Amido, Azanido	(CH ₃) ₃ P	Trimethylphosphan
(NH) ²⁻	Imido, Azandiido	HN=NH	Diazen
(PH ₂) ⁻	Phosphanido	HP=PH	Diphosphen
N ₃ ⁻	Azido	NO	Nitrosyl
(NO ₃) ⁻	Nitrato	NS	Thionitrosyl
(NO ₂) ⁻	Nitrito	N ₂ O	Distickstoffoxid

Zentralatom	Lateinischer Name	Name im anionischen Komplex: -at
Ag (Silber)	Argentum	Argentat
Cu (Kupfer)	Cuprum	Cuprat
Fe (Eisen)	Ferrum	Ferrat
Hg (Quecksilber)	Mercurium	Mercurat
Ni (Nickel)	Nicolum	Niccolat
Pb (Blei)	Plumbum	Plumbat
Sn (Zinn)	Stannum	Stannat
Zn (Zink)	Zincum	Zincat

Struktur von Komplexeinheiten

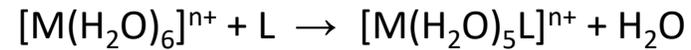
Räumliche Strukturen von Komplexen



Koordinationschemie

Komplexbildung als Substitutionsreaktion

- Prinzipiell kann jede Lewis-Base als Ligand gegenüber einem Metallion fungieren
- Wird ein solcher potentieller Ligand einer wässrigen Metallsalz-Lösung zugesetzt, tritt er in Konkurrenz zu den bereits koordinierten Wasser-Molekülen
- Also:



- es lassen sich *prinzipiell* alle H₂O-Liganden ersetzen
- Zu diesen Gleichgewichten gehören Gleichgewichts-Konstanten K_n° bzw. K_n , die Komplexbildungs- oder Stabilitätskonstanten genannt werden:

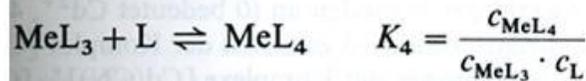
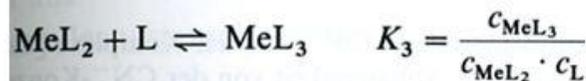
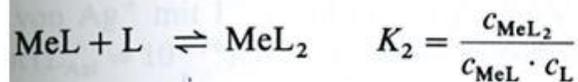
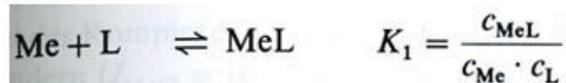
$$K_n^\circ = \frac{\{ML_n\}}{\{ML_{n-1}\}\{L\}}$$

In den Formeln werden die auf die Gesamtkoordinationszahl fehlenden Wassermoleküle vereinfachend weggelassen. Meist wird mit den entsprechenden Konzentrationen gerechnet; K_n ist dann aber von der Ionenstärke abhängig!

Koordinationschemie



Komplex-Stabilität => Stabilitätskonstante



Komplexstabilität ist anhängig von:

- Wertigkeit und Atommasse des Zentralions
- pH-Wert
- Temperatur
- Ionenstärke der Lösung

„K“ = individuelle
„Komplexbildungskonstante“ oder
„Stabilitätskonstante“

Je größer „K“, desto beständiger ist der Komplex

Stabile Komplexe zw. „harten“ Säuren und „harten“ Basen, bzw zw. „weichen“ Säuren und „weichen“ Basen

Beispiel für einen extrem stabilen Komplex ist: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

„K“ ist der Kehrwert der Dissoziationskonstanten „Kd“

Koordinationschemie

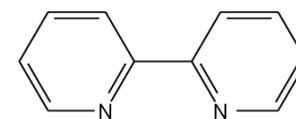
Chelatliganden

Chelateffekt: Ein Chelat hat 2 oder mehr Donoratome, die über eine kurze Atomkette (3 oder weniger Atome) miteinander verbunden sind. Im Chelatkomplex besetzen diese Donoratome einander benachbarte Koordinationsstellen am Metall.

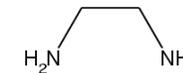
- Chelatkomplexe sind stabiler als analoge Komplexe mit einzähnigen Liganden
- Die Stabilität steigt mit zunehmender Zähnigkeit und Anzahl der Chelatringe
- Die stabilsten Chelatkomplexe enthalten 5- oder 6-gliedrige Ringe

→ Die hohe Stabilität von Chelat-Komplexen lässt sich zur quantitativen Bestimmung von Metallen verwenden: **Komplexometrie**

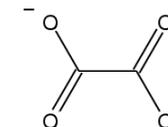
z.B. EDTA in der quantitativen Analyse



bipy (Bipyridin)



en (Ethylenediamin)

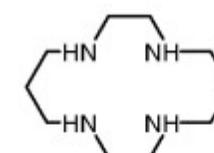


ox (Oxalat)

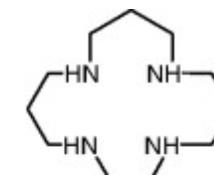
Macrocyclischer Effekt



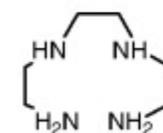
[12]aneN₄



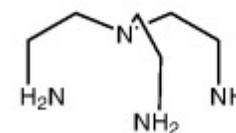
[14]aneN₄ (cyclam)



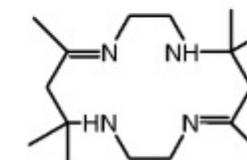
[15]aneN₄



trien



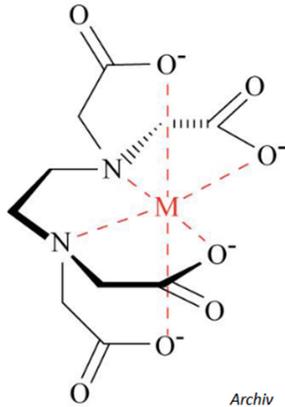
tren



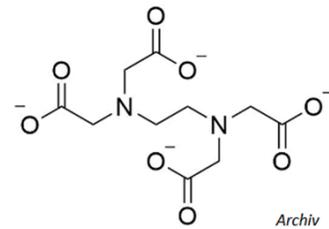
trans-dieneN₄

Koordinationschemie

Ethylenediaminetetraacetic acid: EDTA



Archiv

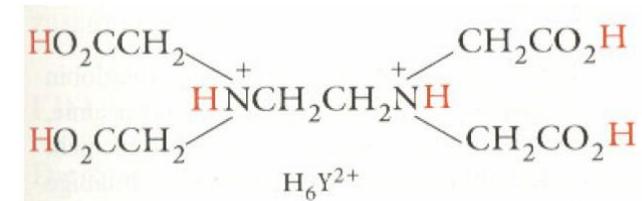


Archiv

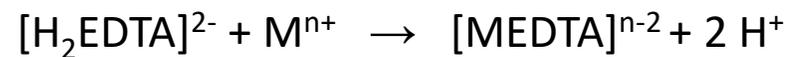
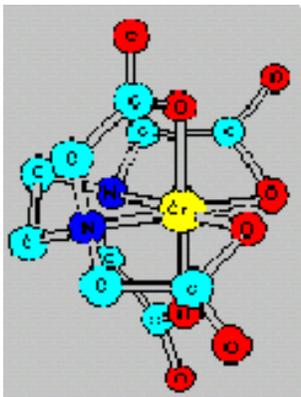
Ethylenediaminetetraacetat (EDTA⁴⁻)

sechszähliger Ligand

$$\begin{aligned} pK_{S1} &= 0.0 \\ pK_{S2} &= 1.5 \\ pK_{S3} &= 2.0 \\ pK_{S4} &= 2.66 \\ pK_{S5} &= 6.16 \\ pK_{S6} &= 10.24 \end{aligned}$$

H₆Y²⁺

<https://present5.com/komplexchemie-experimentalvortrag-21-06-2007-dorthe-fillbrandt/>



Hier wird meist nicht EDTA selbst, sondern das Natriumsalz des Dianions (EDTA)²⁻ verwendet („Titriplex III“), das v.a. wegen seiner besseren Wasserlöslichkeit zum Einsatz kommt.

Koordinationschemie

- Wie man der Reaktionsgleichung entnimmt, werden bei der Komplexbildung „Protonen“ frei, die abgefangen werden müssen
- Bei hydrolysestabilen Metallionen kann die Titration bei hohem pH durchgeführt werden
- Hydrolyseempfindliche Metallionen erfordern dagegen die Verwendung eines Puffers

Indikatoren:

- Komplexbildner der ein besserer Ligand als Wasser, aber ein schlechterer Ligand als EDTA sein muss
- andere Farbe im freien Zustand als im komplexierten Zustand

Substitutionstitration

- Nutzt die unterschiedliche Bindungsstärke der Metallchelate aus: die meisten Metalle binden fester als Mg oder Zn
- Man setzt MgEDTA oder ZnEDTA zur Probelösung zu und titriert das freigesetzte Mg bzw. Zn
- Wird verwendet wenn für das zu bestimmende Metall kein geeigneter Indikator vorhanden ist oder zu schwerlösliche Hydroxide bildet

Koordinationschemie

Bindungsverhältnisse in Komplexen

Überblick über verschiedene Bindungskonzepte

- 18-Elektronenregel
- VB-Theorie
- **Kristallfeldtheorie/Ligandenfeldtheorie**
- Molekülorbitaltheorie

Begründung
der Koordinationslehre



Alfred Werner
1866 – 1919

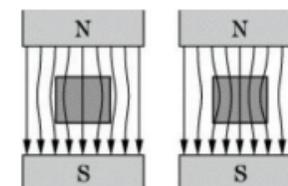
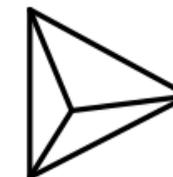
Die erste Komplex-
bindungstheorie

Archiv

1913 Nobelpreis für Chemie

Bindungsmodell soll erklären:

1. Zusammensetzung und Oxidationsstufe des Metalls
 $\text{Ni}(\text{CO})_4$: Tetracarbonylnickel(0)
2. Farbigkeit der Komplexe
3. Struktur der Komplexe
4. Magnetismus der Komplexe



Archiv

Koordinationschemie



Wichtig: d-Elektronenkonfiguration bestimmen können!

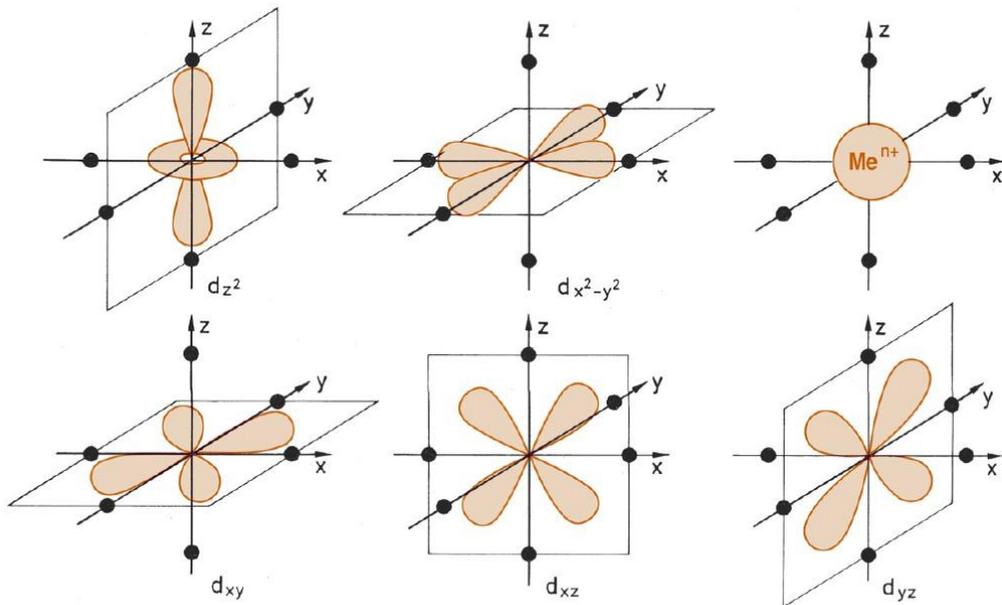
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
				+7 (d ⁰)					
			+6 (d ⁰)	+6 (d ¹)	+6 (d ²)				
		+5 (d ⁰)	+5 (d ¹)	+5 (d ²)	+5 (d ³)	+5 (d ⁴)			
	+4 (d ⁰)	+4 (d ¹)	+4 (d ²)	+4 (d ³)	+4 (d ⁴)	+4 (d ⁵)	+4 (d ⁶)		
+3 (d ⁰)	+3 (d ¹)	+3 (d ²)	+3 (d ³)	+3 (d ⁴)	+3 (d ⁵)	+3 (d ⁶)	+3 (d ⁷)	+3 (d ⁸)	
	+2 (d ²)	+2 (d ³)	+2 (d ⁴)	+2 (d ⁵)	+2 (d ⁶)	+2 (d ⁷)	+2 (d ⁸)	+2 (d ⁹)	+2 (d ¹⁰)
		+1 (d ⁴)	+1 (d ⁵)	+1 (d ⁶)	+1 (d ⁷)	+1 (d ⁸)	+1 (d ⁹)	+1 (d ¹⁰)	
	0 (d ⁴)	0 (d ⁵)	0 (d ⁶)	0 (d ⁷)	0 (d ⁸)	0 (d ⁹)	0 (d ¹⁰)		
		-1 (d ⁶)	-1 (d ⁷)	-1 (d ⁸)		-1 (d ¹⁰)			
			-2 (d ⁸)	-2 (d ⁹)	-2 (d ¹⁰)				
				-3 (d ¹⁰)					
			-4 (d ¹⁰)						

Häufige Oxidationsstufen

Koordinationschemie

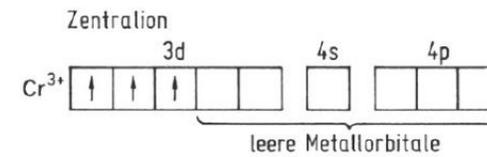
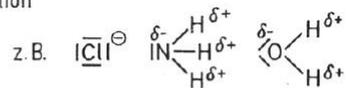
Bindungsverhältnisse in Komplexen

Kristallfeldtheorie: elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der positiven Ladung des zentralen Metall-Ions und der negativen Ladungen der Elektronenpaare der Liganden

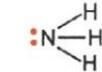


Meⁿ⁺ Übergangsmetallion

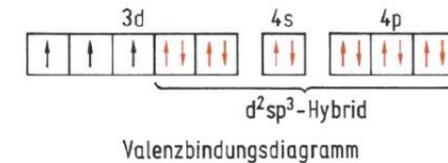
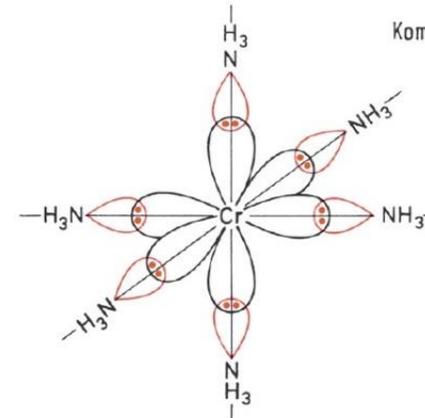
● Ligand



Ligand



Komplex $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



Überlappung leerer d²sp³-Hybridorbitale von Cr³⁺ mit gefüllten Ligandenorbitalen

Koordinationschemie

- Außenelektronen von Übergangsmetall-Ionen sind d-Elektronen
- Das elektrische Feld der Liganden wirkt sich auf die Orbitale des zentralen Metall-Ions aus
 - d-Orbitale sind nicht mehr alle energetisch gleich, wenn sie unter dem Einfluss des elektrischen Feldes der umgebenden Liganden stehen → Coulomb-Abstoßung
- Wegen der geringen Abschirmungskraft der d-Elektronen sind die Kationen der d-Blockelemente im Vergleich zu den Hauptgruppenmetallen stärkere Lewis-Säuren
 - in wässriger Lösung bilden sie stabile Aqua-Komplexe: bevorzugt in den Oxidationsstufen +2 und +3
 - Koordinationszahl KZ = 6 dominiert

Koordinationschemie

Übersicht Kristallfeldtheorie und Ligandenfeldtheorie

Die Kristallfeldtheorie (1932) basiert auf dem Zusammenwirken von elektrostatischem Kristallfeld der Liganden (als negative Punktladungen) und quantenmechanischer Struktur der Valenzelektronen des Zentralatoms (im Grundzustand).

Die Theorie stellt **elektrostatischen Wechselwirkungen** in den Vordergrund: *Die Liganden als negative Punktladungen beeinflussen die Elektronen der äußeren d-Orbitale des Komplexzentrums.*

Sie liefert Erklärung (qualitatives Verständnis) für:

- Magnetisches Verhalten
- Absorptionsspektren (Farbe)
- Bevorzugtes Auftreten bestimmter Oxidationszahlen
- Bevorzugtes Auftreten bestimmter Koordinationszahlen
- Struktur (bzw. beruht auf Annahme)



Hans Bethe

Archiv



John van Fleck

Archiv

Koordinationschemie

Übersicht Kristallfeldtheorie und Ligandenfeldtheorie

Die Ligandenfeldtheorie

- Ist semiempirische Erweiterung der Kristallfeldtheorie
- geht von der detaillierten quantenmechanischen Beschreibung des Komplexzentrums (Grundzustand plus angeregte Zustände) aus
- Das Ligandenfeld wird durch empirisch bestimmbare Eigenschaften (Feldstärke, Polarisierbarkeit) näher charakterisiert (parametrisiert)
- ermöglicht genaue Anpassung an die beobachtbare Wirklichkeit
- Erlaubt quantitative Voraussagen der Komplexeigenschaften

Kristallfeld- als auch **Ligandenfeldtheorie**: teilweise quantenmechanische Beschreibung (im Unterschied zur rein elektrostatischen Ionenbindung)

*das Komplexzentrum wird
quantenmechanisch behandelt*

*die Liganden werden
rein elektrostatisch beschrieben*

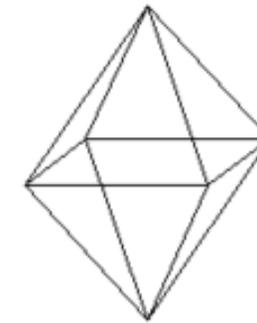
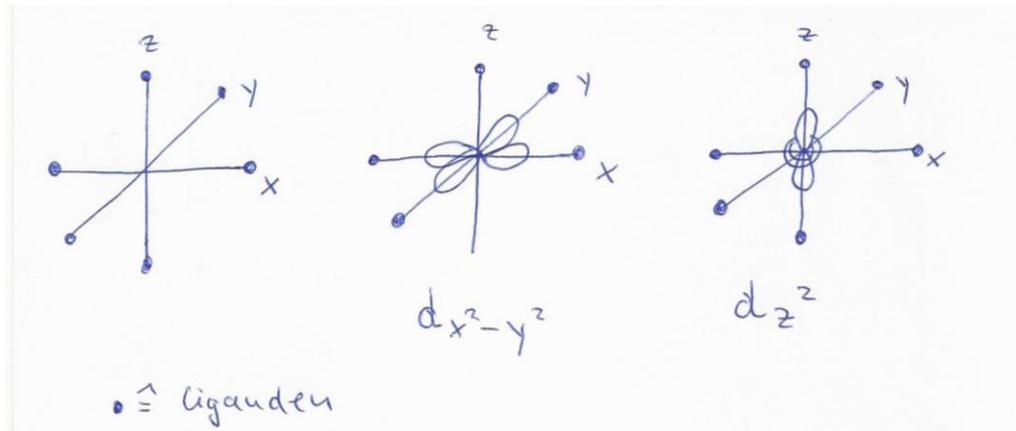
Koordinationschemie

1. Kristallfeldaufspaltung eines oktaedrischen Komplexes

z.B. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

- Die Bildung des Komplexes hat Auswirkungen auf die Energie der einzelnen d-Orbitale des Titan-Kations
- Die Liganden werden als Punktladungen angesehen → elektrostatisches Modell
- Die Abstoßung der Punktladungen mit den d-Elektronen wird betrachtet

In diesem Abstoßungsmodell zerfallen die fünf d-Orbitale in zwei Gruppen:



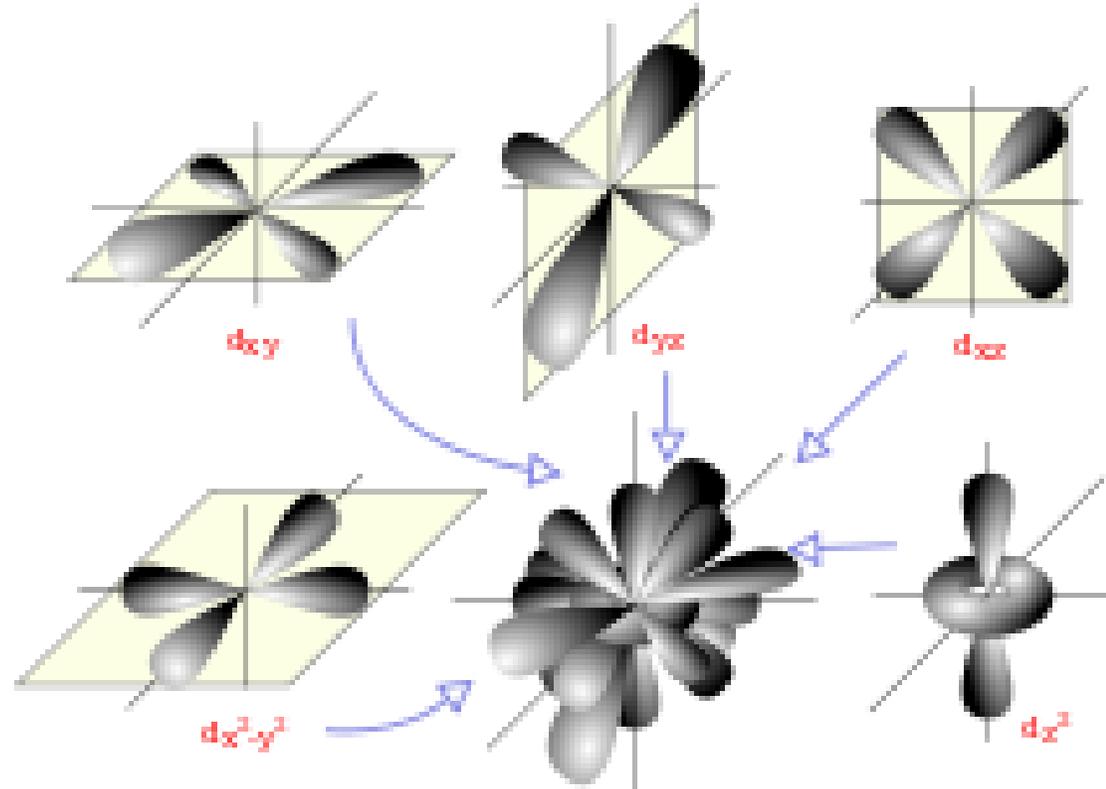
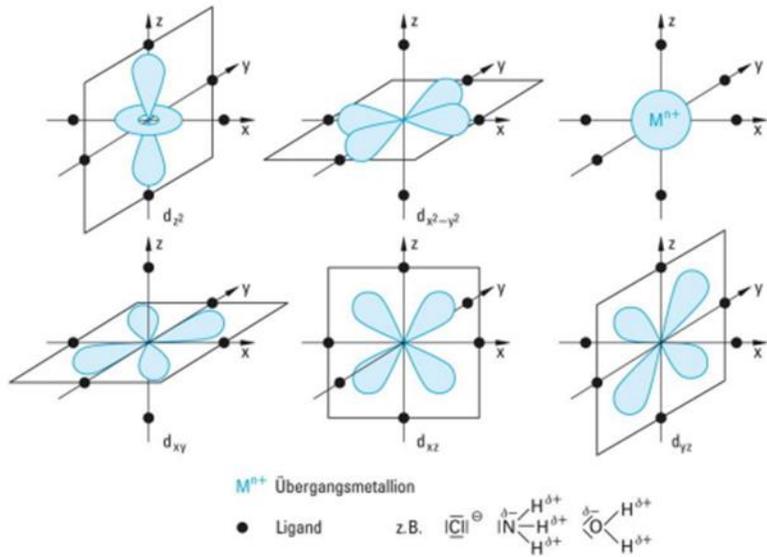
Oktaeder

Herannahende Punktladungen sind genau auf die Orbitallappen ausgerichtet → Abstoßung → höhere Energie

Koordinationschemie

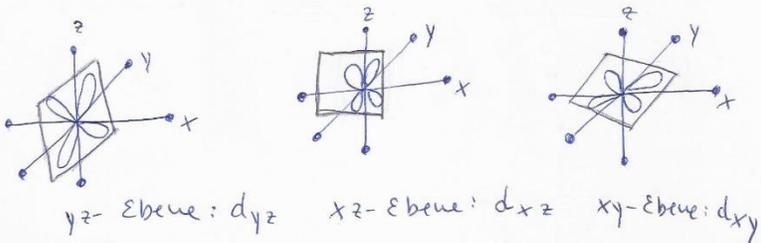


xy-, xz-, yz-Orbitale: Orbitallappen zwischen den negativen Punktladungen → günstiger, da geringere Abstoßung → geringere Energie

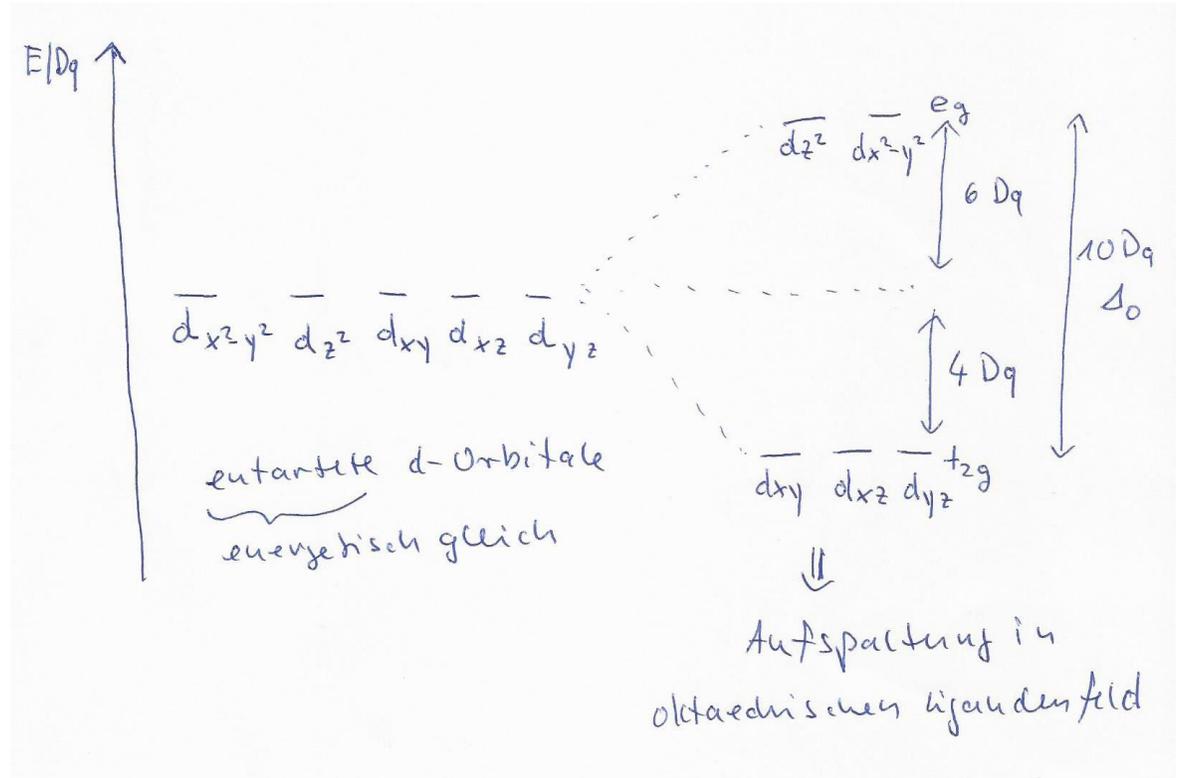
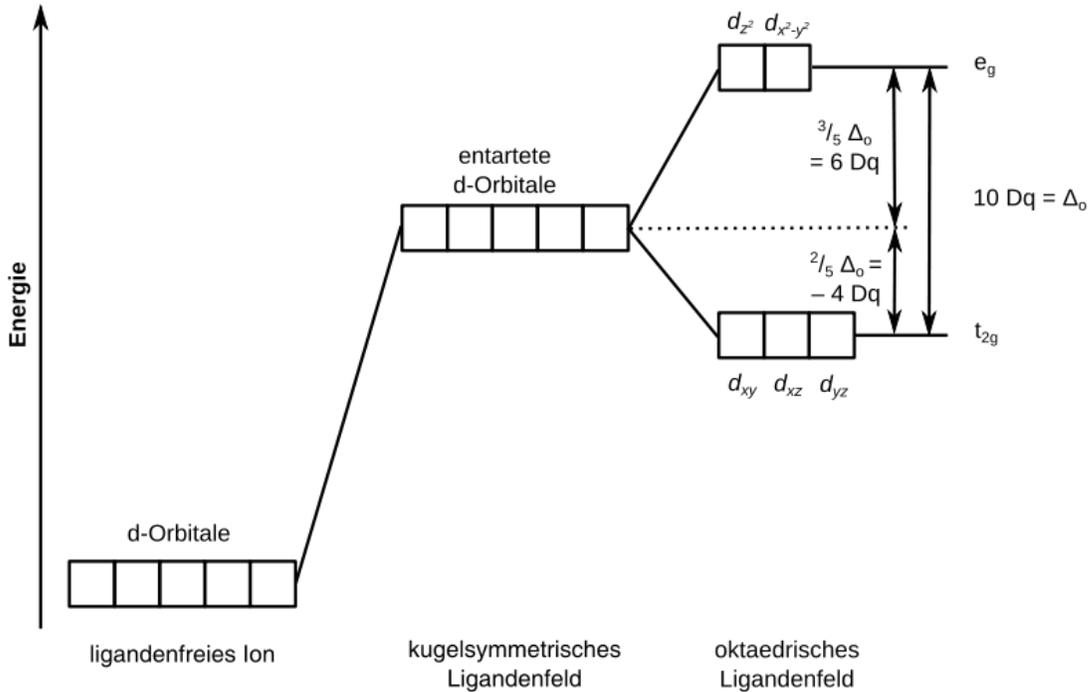


• ≙ Liganden

© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Jarick: Anorganische Chemie.



Koordinationschemie



Schwerpunktsatz: Summe der Energien der aufgespaltenen Orbitale = Energie der fünf entarteten Orbitale im kugelsymmetrischen Feld

Größe der Aufspaltung (Energiedifferenz zw. e_g und t_{2g} : 100 – 500 kJ)

Zuerst Besetzung des energieärmeren t_{2g} - Niveaus:

- Pauliprinzip: zwei Elektronen dürfen nicht in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen
- Hund'sche Regel: zuerst Besetzung der Orbitale mit einzelnen Elektronen gleichen Spins

Koordinationschemie



Elektronen-konfi-guration	Ion	Besetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld	Elektronen-konfi-guration	Ion	Besetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld
d ¹	Ti ³⁺ , V ⁴⁺		d ⁸	Ni ²⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Au ³⁺	
d ²	Ti ²⁺ , V ³⁺		d ⁹	Cu ²⁺	
d ³	V ²⁺ , Cr ³⁺		d ¹⁰	Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Cu ⁺ , Ag ⁺	

Abbildung 5.23 Für Metallionen mit 1–3 bzw. 8–10 d-Elektronen gibt es in oktaedrischen Komplexen nur einen möglichen Elektronenzustand.

© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

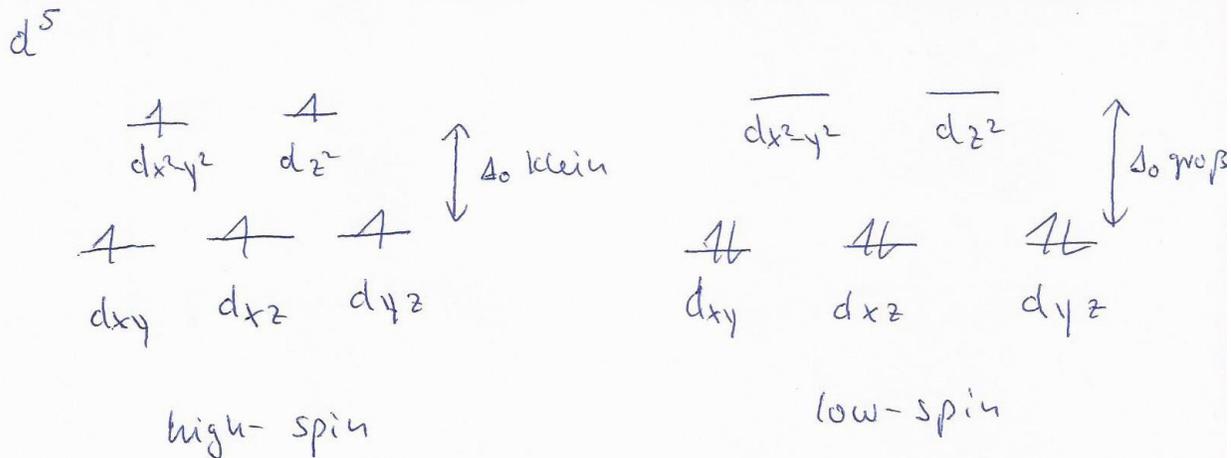
Elektronen-konfiguration	Ion	Besetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld	Elektronen-zustand	Zahl ungepaarter Elektronen	Komplex
d ⁴	Cr ²⁺ , Mn ³⁺		high-spin	4	[Cr(H ₂ O) ₆] ²⁺
			low-spin	2	[Mn(CN) ₆] ³⁻
d ⁵	Mn ²⁺ , Fe ³⁺		high-spin	5	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺ [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺
			low-spin	1	[Fe(CN) ₆] ³⁻
d ⁶	Fe ²⁺ , Co ³⁺ , Pt ⁴⁺		high-spin	4	[CoF ₆] ³⁻
			low-spin	0	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻
d ⁷	Co ²⁺		high-spin	3	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺
			low-spin	1	[Co(NO ₂) ₆] ⁴⁻

Koordinationschemie

High-spin und low-spin Komplexe

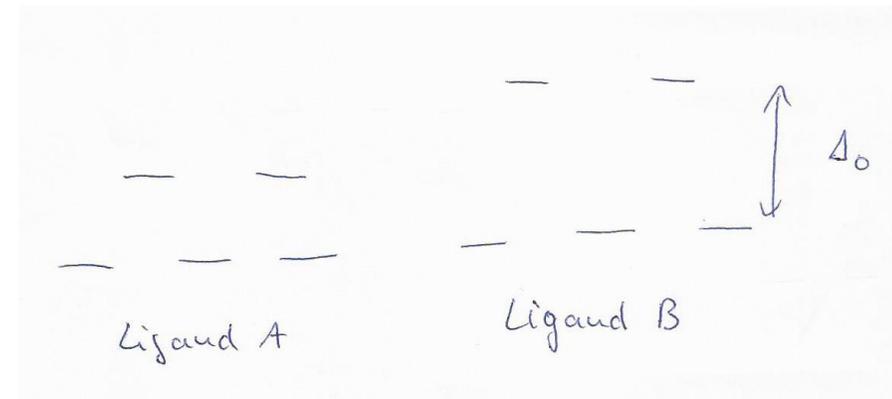
- High spin (hs): Anordnung bei der das Zentralion die größtmögliche Anzahl an ungepaarten d-Elektronen besitzt.
- Low spin (ls): Anordnung bei der das Zentralion die geringstmögliche Anzahl an ungepaarten d-Elektronen besitzt.

z.B.:



Wann liegt ein high-spin oder ein low-spin Zustand vor?

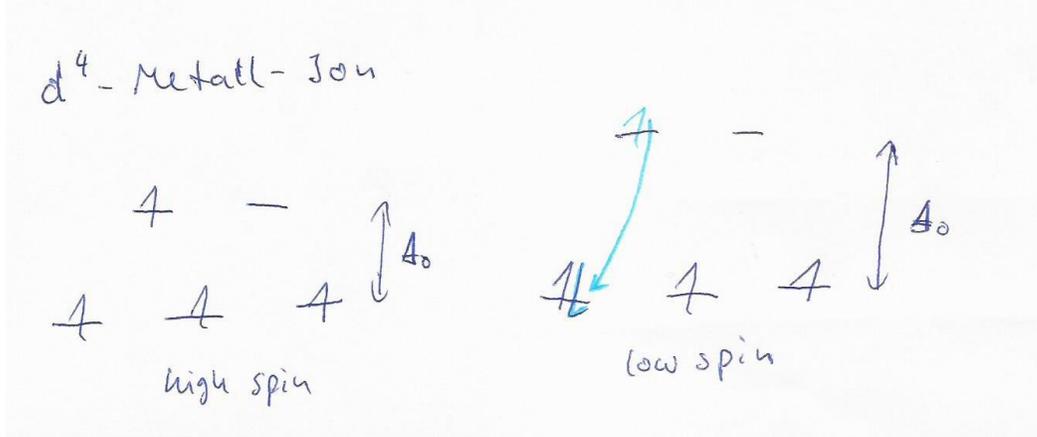
- Es wird immer die energetisch günstigere Elektronenkonfiguration eingenommen
- Δ_0 ist abhängig von den Liganden



Koordinationschemie



Um die Elektronen zu paaren, muss die **Spinpaarungsenergie P** aufgebracht werden. Gleichzeitig wird Energie (Δ_o) frei \rightarrow Einbau des Elektrons auf niedrigerem Niveau



Je nachdem wie groß Δ_o ist, bildet sich ein high spin oder ein low spin Komplex

High spin: $\Delta_o < \text{Spinpaarungsenergie}$
 Low spin: $\Delta_o > \text{Spinpaarungsenergie}$

\rightarrow Größe von Δ_o bestimmt, ob ein high spin oder ein low spin Komplex gebildet wird

Δ_o hängt ab von der Art des Liganden: In der **Spektrochemischen Reihe** sind die **Liganden** nach ihrer Fähigkeit d-Orbitale aufzuspalten angeordnet.



Δ_o klein: schwaches Feld \rightarrow high spin

mittleres Feld

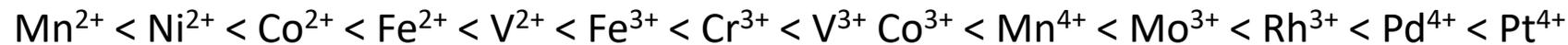
Δ_o groß: starkes Feld \rightarrow low spin

Koordinationschemie

Δ_o hängt ab von der Art des Zentralions:

- Δ_o wächst mit der Hauptquantenzahl der d-Orbitale: $5d > 4d > 3d$
- Δ_o nimmt zu mit der Ladung des Zentralions

In der ***Spektrochemischen Reihe der Metalle*** sind die Metallionen nach ihrer Fähigkeit d-Orbitale aufzuspalten angeordnet.



Δ_o klein schwaches Feld (niedrige
Oxidationsstufen)

mittleres Feld

Δ_o groß starkes Feld (hohe Oxidationsstufen, 4d
und 5d Metalle)

z.B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$: high spin

z.B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: low spin

Koordinationschemie

Welche der zwei Möglichkeiten (hs/l_s) tritt nun ein?

- Hängt von der Größe der Aufspaltung der d-Orbitale ab!
- Die **Größe der Aufspaltung** (und damit die Farbigkeit der Komplexe) **hängt von der Art der Liganden UND dem Zentralion ab.**
- Folgende Trends wurden bei systematisch vergleichenden Untersuchungen festgestellt: Bei gleichen Liganden steigen die Dq -Werte mit der Oxidationsstufe des Zentralions.
- Bei gleichen Liganden nehmen die Dq -Werte beim Übergang von einer Übergangsmetallreihe zur anderen um 30 bis 40% zu.

Koordinationschemie

Größe von Δ_o bestimmt, ob ein high spin oder ein low spin Komplex gebildet wird!

Δ_o hängt ab von der Art des Liganden:

In der **spektrochemischen Reihe** sind die Liganden nach ihrer Fähigkeit d-Orbitale aufzuspalten angeordnet.

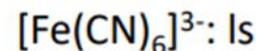
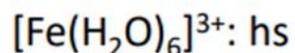
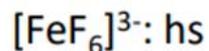
$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- < F^- < OH^- < ONO^- < ox^{2-} < H_2O < NCS^- < NC^- < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < CN^- < CO$

Δ_o klein
schwaches Feld
high spin

mittleres Feld

Δ_o groß
starkes Feld
low spin

z.B. Fe^{3+} -Komplexe



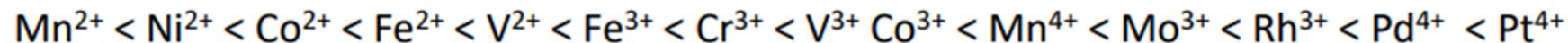
- Halogenido-Komplexe: high spin
- Aqua-Komplexe: high spin (Ausnahme: Co^{3+})
- Cyanido-Komplexe: low spin

Koordinationschemie

Δ_o hängt ab von der Art des Zentralions:

- Δ_o wächst mit der Hauptquantenzahl der d-Orbitale: $5d > 4d > 3d$
- Δ_o nimmt zu mit der Ladung des Zentralions

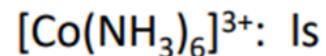
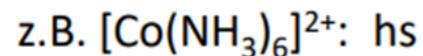
In der **spektrochemischen Reihe der Metalle** sind die Metallionen nach ihrer Fähigkeit d-Orbitale aufzuspalten angeordnet.



Δ_o klein
schwaches Feld
(niedrige Oxidationsstufen)

mittleres Feld

Δ_o groß
starkes Feld
(hohe Oxidationsstufen,
4d und 5d Metalle)



Koordinationschemie



Spektrochemische Reihe

Liganden werden nach ihrer Fähigkeit, d-Orbitale eines Metallatoms energetisch aufzuspalten, angeordnet.



schwaches Ligandenfeld

mittleres Ligandenfeld

starkes Ligandenfeld

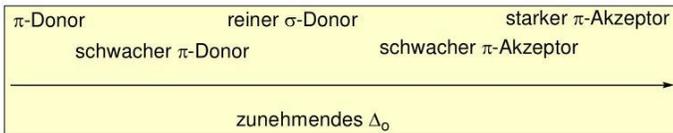
⇒ schwache Aufspaltung

⇒ mittlere Aufspaltung

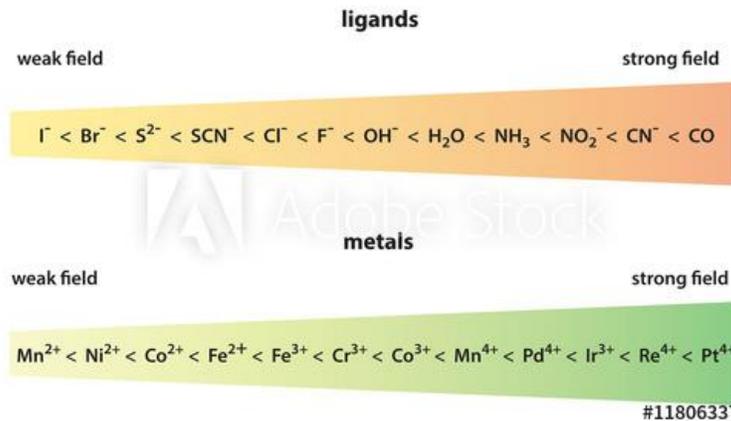
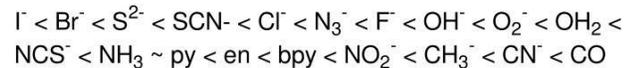
⇒ starke Aufspaltung

Ligandenanordnung in der spektrochemischen Reihe

Die Ligandenanordnung in der spektrochemischen Reihe wird im Wesentlichen durch kovalente Metall-Ligand- π -Wechselwirkungen bestimmt

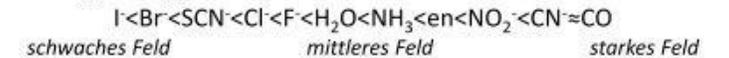


Spektrochemische Reihe:



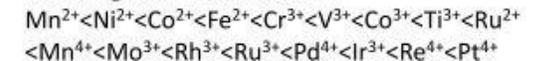
Spektrochemische Reihe

- Reihung der Liganden:



- Stärker geladene Liganden erhöhen den Energiebetrag Δ → low spin

- Reihung der Metallionen:



- Stärker geladene Zentralionen erhöhen den Energiebetrag Δ → low spin

high-spin-Zustand: das Zentralion besitzt entsprechend der Hundschen Regel die größtmögliche Zahl ungepaarter d-Elektronen.

low-spin-Zustand: das Zentralion besitzt die kleinstmögliche Zahl ungepaarter d-Elektronen.



Zusammengefasst: high-spin und low-spin

- Ein **high-spin-Komplex** wird erhalten, wenn die Aufspaltung der d-Orbitale im Ligandenfeld deutlich kleiner ist als die Spinpaarungsenergie P (die Energie, die aufgebracht werden muss, wenn sich zwei Elektronen ein Orbital teilen müssen).
- Umgekehrt wird ein **low-spin-Komplex** erhalten, wenn die Aufspaltung deutlich größer ist als P . In diesem Fall ist es energetisch günstiger, die Elektronen in den energetisch tiefer liegenden Orbitalen zu paaren.

Beispiele

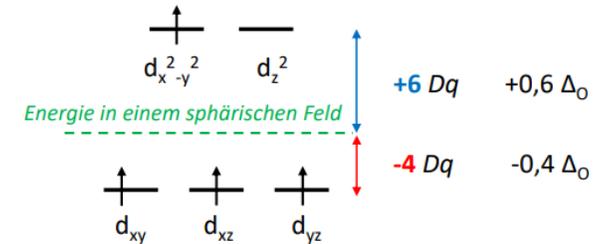
- Ein Eisen(III)-Komplex mit sechs Wassermolekülen als Liganden liegt im high-spin-Zustand vor, während das gleiche Metallzentrum mit sechs Cyanid-Ionen ein low-spin-Komplex ist.
- Das Hexaaquacobalt(II)-Ion ist ein high-spin-Komplex, während das Hexaaquacobalt(III)-Ion ein low-spin-Komplex ist.

Koordinationschemie

Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)

- Ab einer Anzahl von 4d-Elektronen gibt es zwei Varianten, wie sich die Elektronen auf die d-Orbitale verteilen lassen.
- Im **high-spin**-Fall (hs) werden alle Orbitale einzeln besetzt und die LFSE entspricht $3 \times (-4) + 6 = -6 Dq$. Im **low-spin**-Fall (ls) werden alle vier Elektronen in t_{2g} -Orbitale gesetzt und die LFSE entspricht $-16 Dq$.
- Bei ls muss Spinpaarungsenergie P aufgebracht werden, die von der LFSE abgezogen wird.
- Die Spinpaarungsenergie ist die Energie, die aufgebracht werden muss, wenn ein Orbital mit einem zweiten Elektron besetzt wird. (abstoßende Wechselwirkungen zwischen den beiden Elektronen dafür verantwortlich)

Berechnen von der Kristallfeldstabilisierungsenergie KFSE (LFSE):



$$KFSE (LFSE) = -(3 \times 4 Dq) + (1 \times 6 Dq) = -6$$

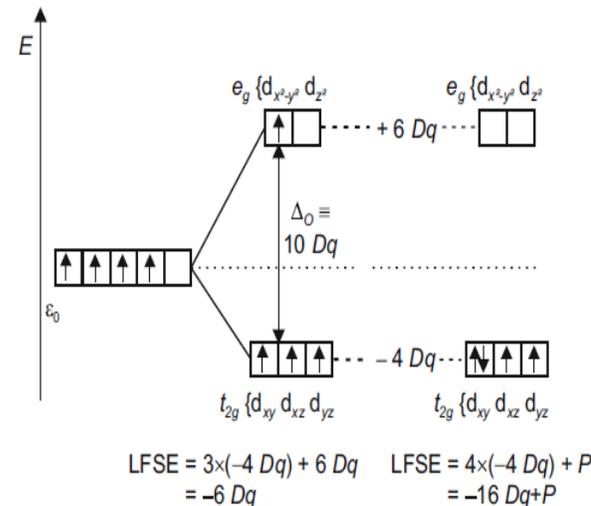
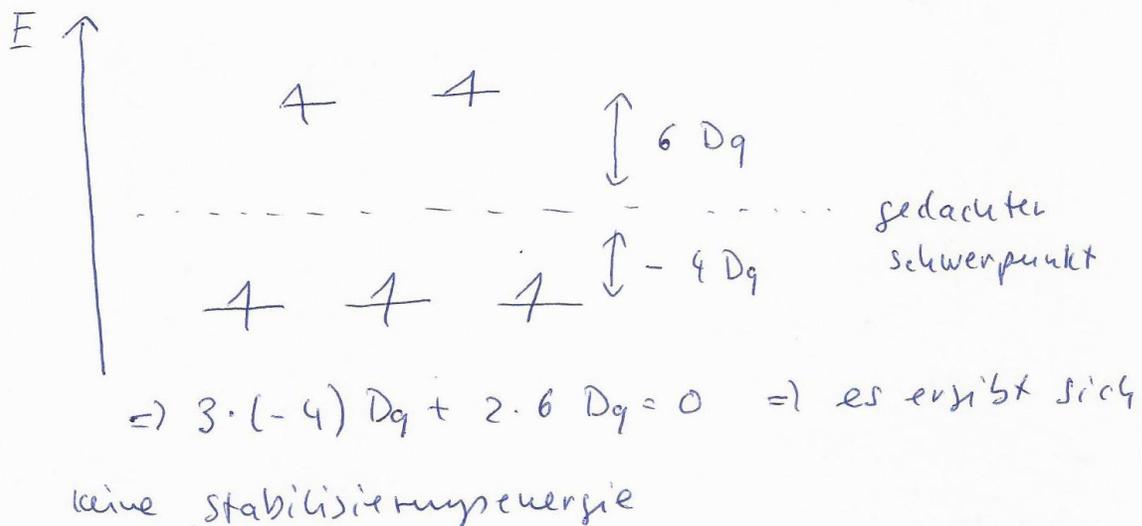


Abb. 4.8 LFSE für ein d^4 -Ion im oktaedrischen Ligandenfeld mit und ohne Spinpaarung

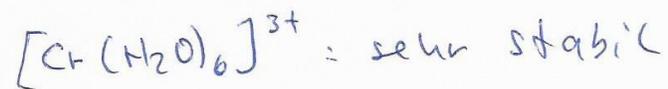
Koordinationschemie



Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)



\longrightarrow
 die Aqualigand-Austauschgeschwindigkeit verlangsamt sich deutlich mit der Zahl der d-Elektronen



	Sc ³⁺	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺
LFSE	0 Dq	-4 Dq	-8 Dq	-12 Dq

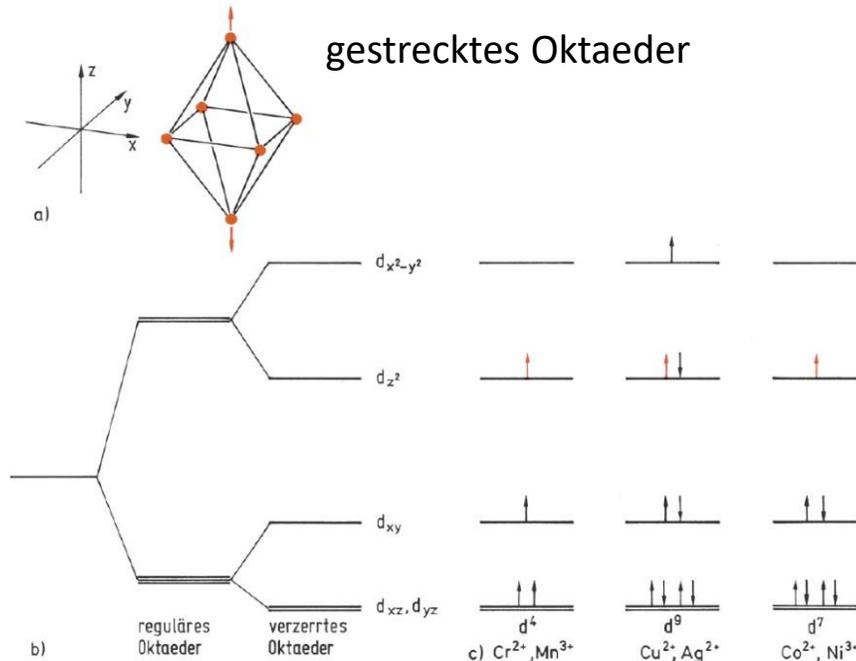
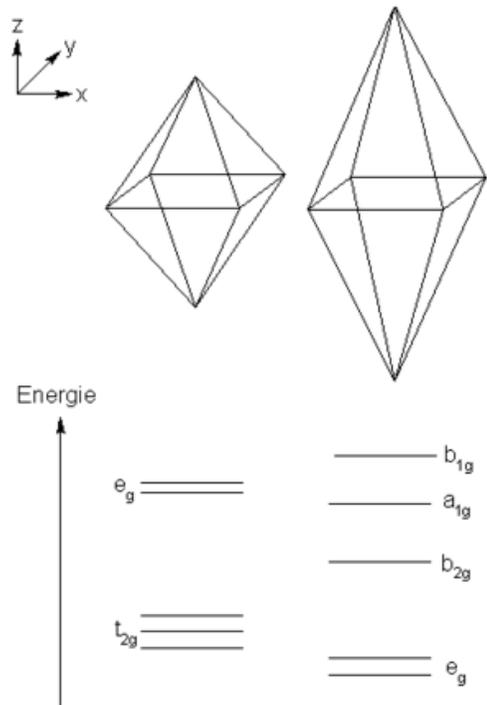
\Rightarrow je größer die LFSE im Ausgangskomplex \rightarrow desto größer fällt der Verlust aus

\hookrightarrow als Aktivierungsenergie beim Ligandenaustausch

Koordinationschemie

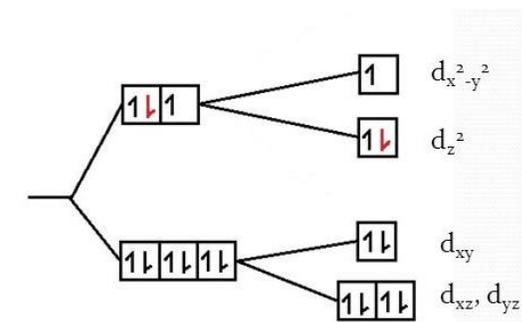
Jahn-Teller-Verzerrung

- Im regulären Oktaeder sind alle Bindungsabstände gleich lang
- In manchen Fällen ist es energetisch günstiger, wenn sich ein Oktaeder (ein wenig) deformiert
- Beobachtet wird entweder eine Streckung oder Stauchung entlang der z-Achse: Jahn-Teller-Effekt (Vorhersage nicht möglich)



Jahn-Teller-Verzerrung:

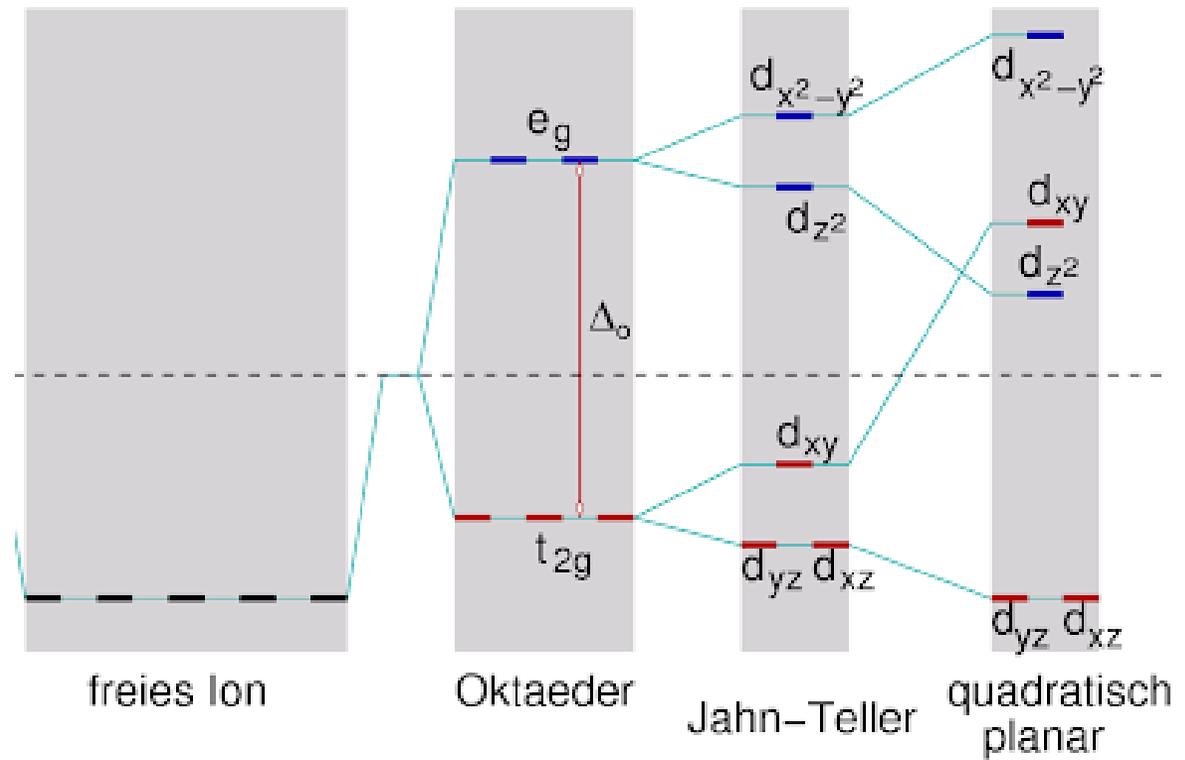
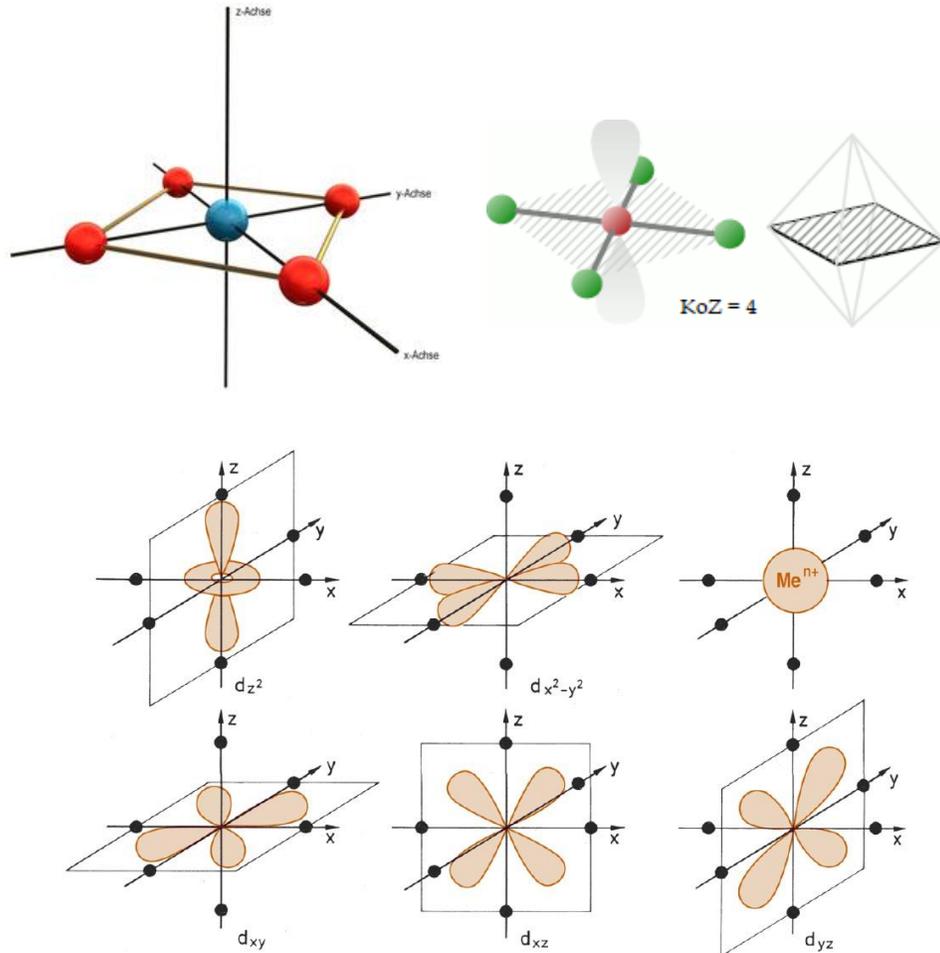
Gewinn an Stabilität durch Verzerrung entarteter Zustände unter Verlust von Symmetrie





Koordinationschemie

2. Kristallfeldaufspaltung eines quadratischen-planaren Komplexes

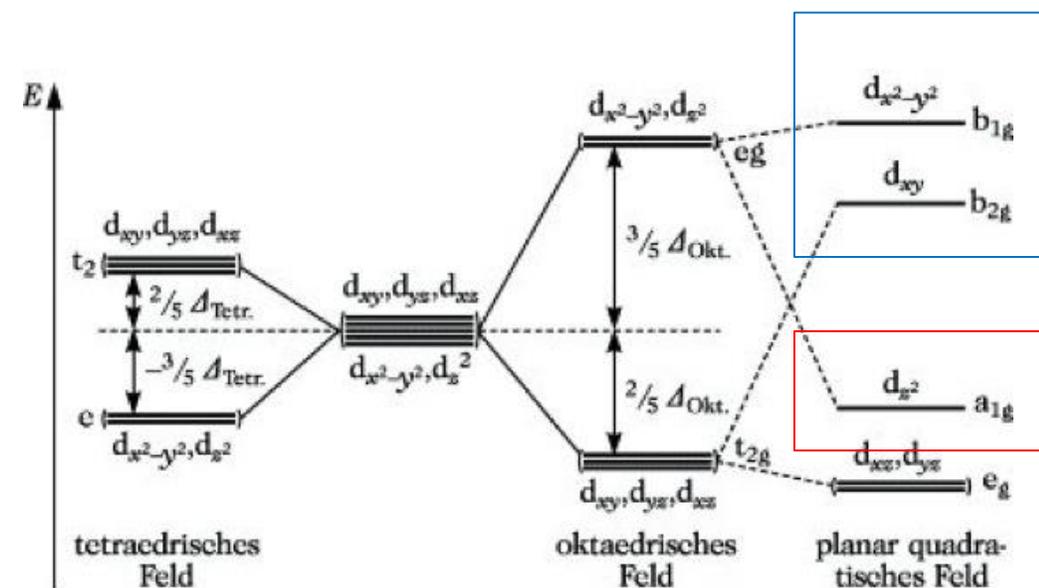


http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/metalle_8_3.html

Koordinationschemie

Werden ausgehend vom oktaedrischen Feld die beiden Liganden auf der z-Achse entfernt, wird das d_{z^2} -Orbital von diesen Liganden nicht mehr abgestoßen \rightarrow seine Energie nimmt deutlich ab („extremer Jahn-Teller-Effekt“)

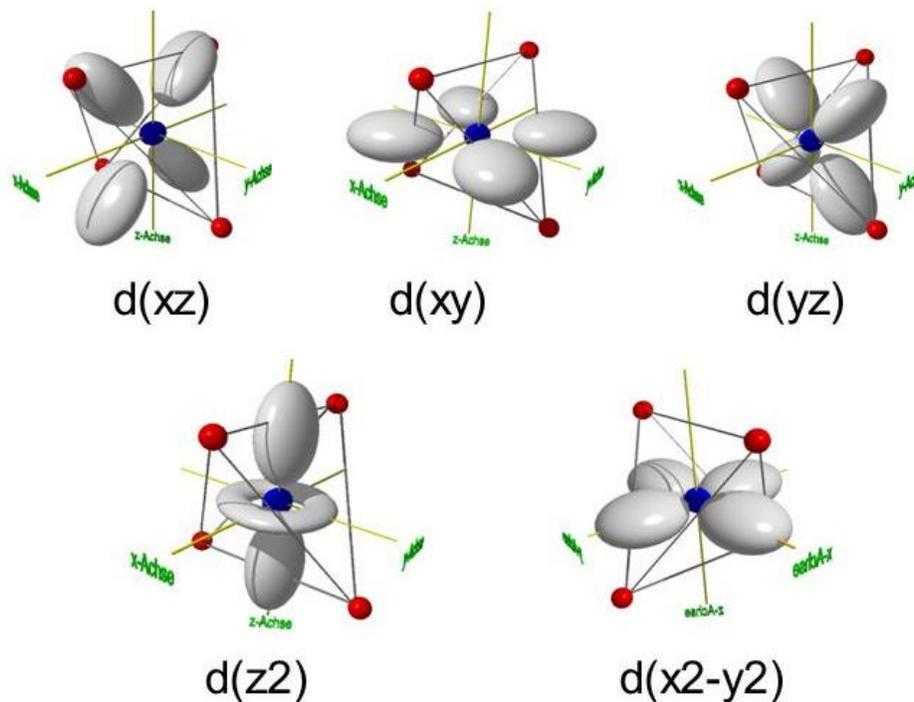
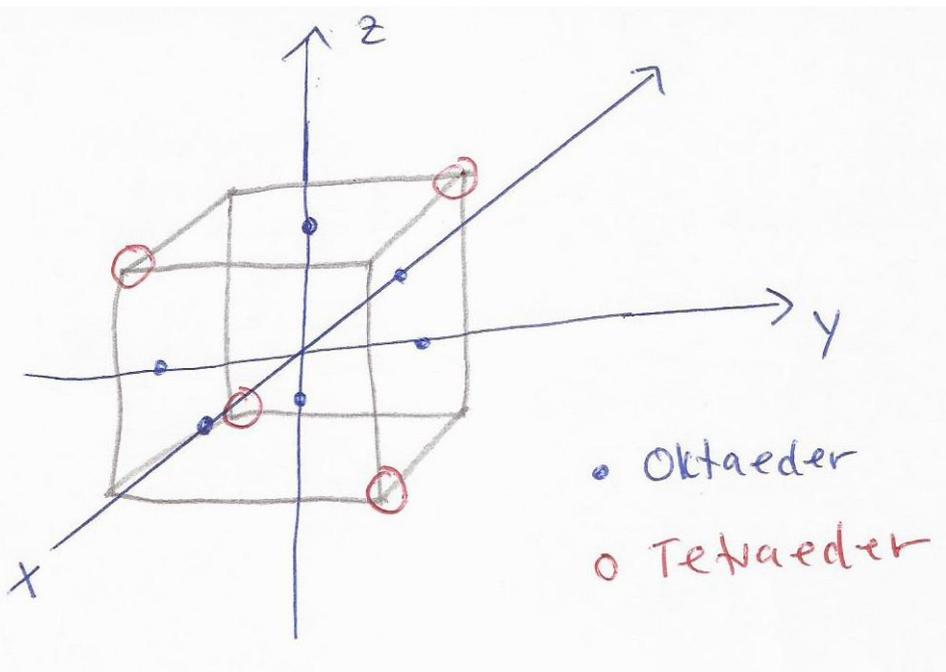
- Auch die anderen Orbitale mit z-Komponente werden abgesenkt
- Die Liganden in der xy-Ebene werden stärker angezogen, der Bindungsabstand sinkt; das $d_{x^2-y^2}$ Orbital und d_{xy} -Orbital werden energetisch angehoben
- Komplexe sind immer low spin
- Typisch für d^8 -Elektronenkonfigurationen mit großer Kristallfeldaufspaltung, z.B. Ni^{2+} mit CN^- , vierfach koordinierte 4d und 5d Metalle wie Pd^{2+} , Pt^{2+} , Rh^+ oder Au^{3+}
- Relative Lage von $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} ändert sich im Vergleich zum Oktaeder nicht: Δ_o
- Lage des d_{z^2} -Orbitals variabel, z.B. im $[PtCl_4]^{2-}$ am energetisch niedrigsten



Koordinationschemie

3. Kristallfeldaufspaltung eines tetraedrischen Komplexes

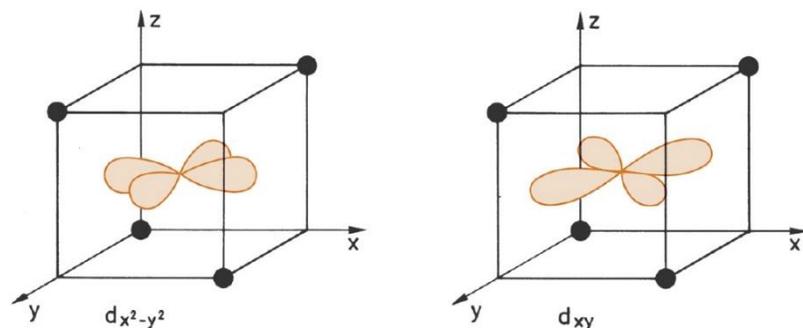
Aufspaltung im tetraedrischen Ligandenfeld



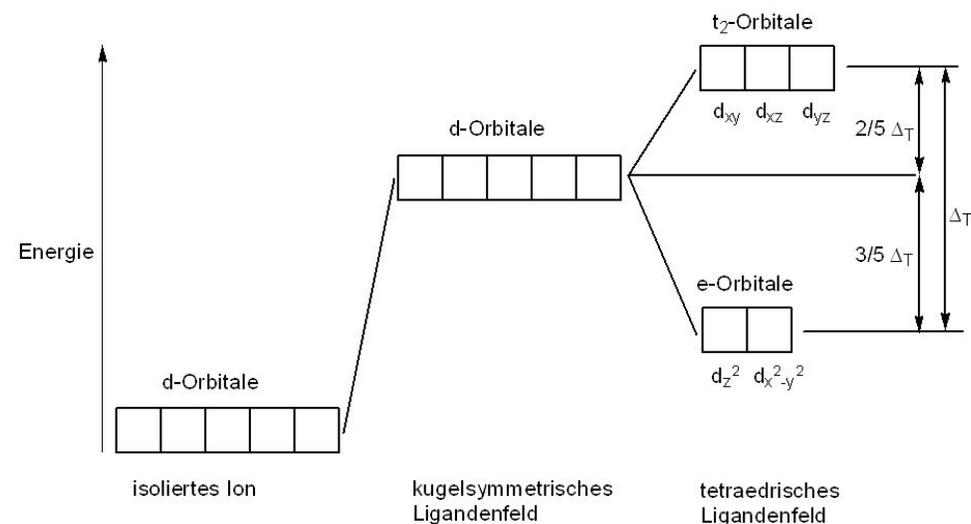
Orbitale näher
an Liganden
→ höheres
Energieniveau

Orbital weiter
von Liganden
entfernt
→ niedrigeres
Energieniveau

Koordinationschemie



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.



$$\text{Schwerpunktsatz: } +6 \cdot 2/5 \Delta_T - 4 \cdot 3/5 \Delta_T = 0$$

Liganden liegen nicht auf den Achsen

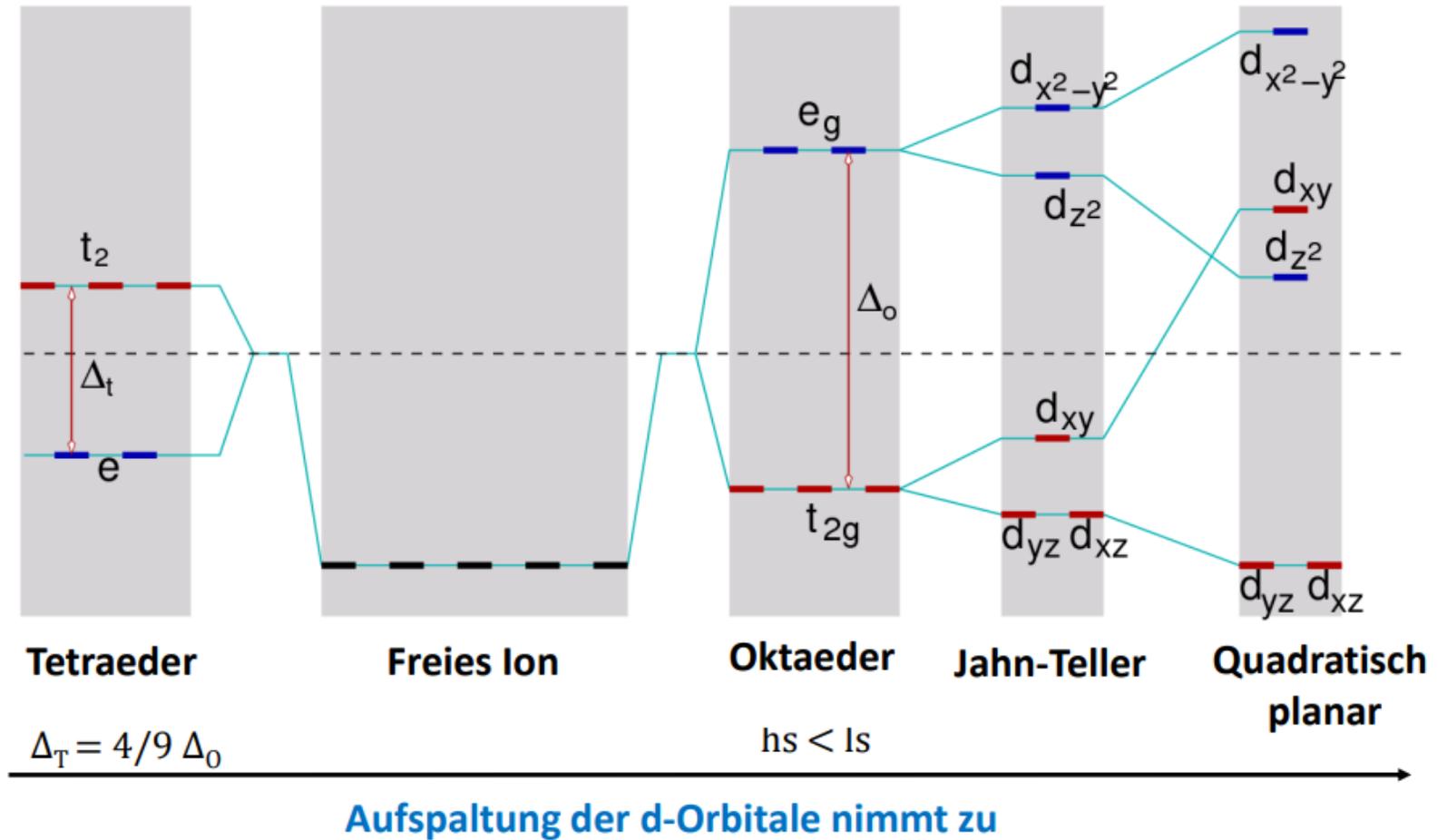
- Liganden besetzen vier von acht Ecken eines Würfels
- Kein Ligand zeigt direkt auf ein d-Orbital, aber Liganden nähern sich stärker den d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} – Orbitalen, als den d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ – Orbitalen
- Aufspaltung im Vergleich zum Oktaeder kleiner, da nur vier Liganden vorhanden sind, die zudem nicht direkt auf ein d-Orbital weisen: $\Delta_T = 4/9\Delta_O$

- Kristallfeldaufspaltung im Tetraeder immer klein, deshalb gibt es nur high spin Komplexe
- Vierfach koordinierte 3d-Metall-Komplexe mit schwachen Liganden (z.B. Halogenido) sind tetraedrisch (z.B.: $[\text{NiCl}_4]^{2-}$)
- Co^{2+} bildet die meisten tetraedrischen Komplexe, da für tetraedrische d^7 -Konfiguration relatives Minimum für KFSE



Koordinationschemie

Merke: Die drei wichtigsten
Ligandenfeldaufspaltungen





Koordinationschemie

Farbe von Komplexen

Was ist Farbe?

→ **Emission** im Bereich des sichtbaren Lichts

Leuchtstoff, Phosphor Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Der Leuchtstoff hat die Farbe des emittierten Spektralbereichs. Beispiel: Lumineszente Lanthanide.

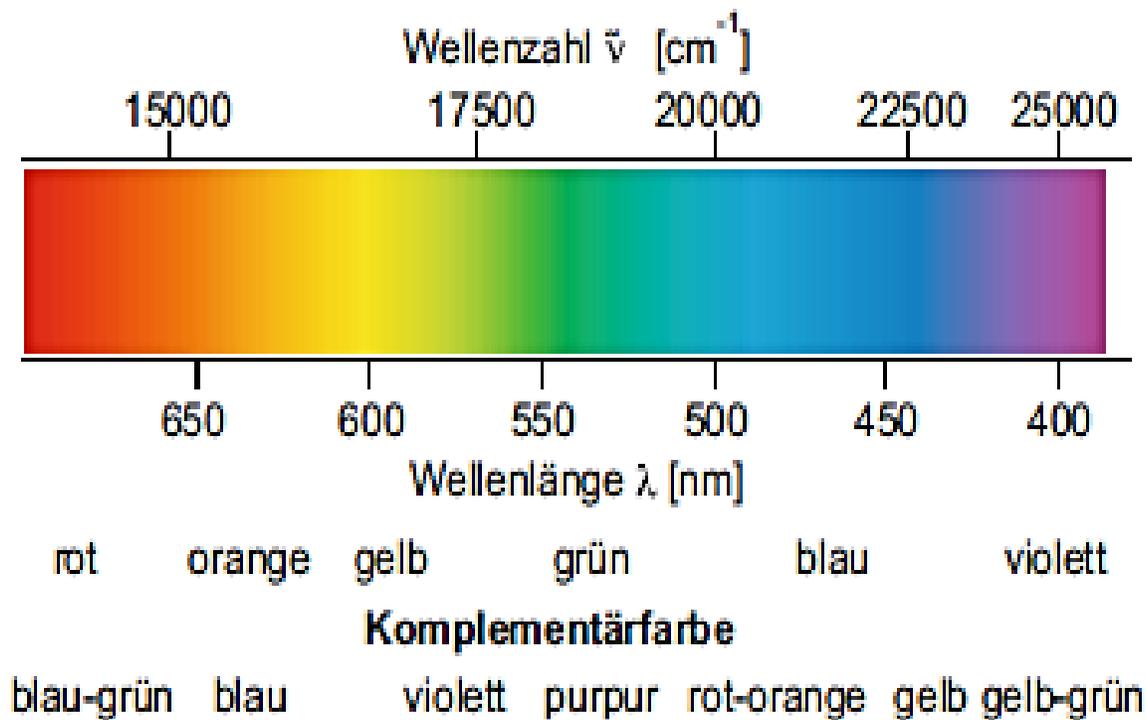
→ **Absorption** im Bereich des sichtbaren Lichts

Pigment, Farbstoff. Das Pigment hat die **Komplementärfarbe** des absorbierten Spektralbereichs.

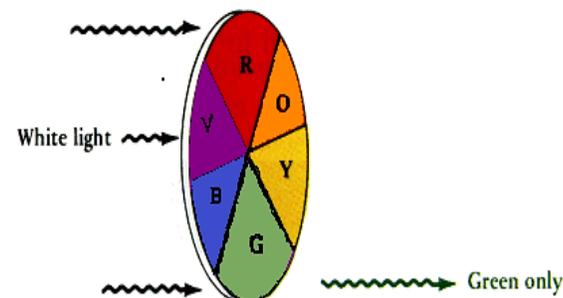
Elektronenübergänge zwischen Energieniveaus, die einer Wellenlänge von ca. 400 – 700 nm entsprechen, also im sichtbaren (Vis) Bereich liegen können wir mit dem Auge sehen.

Koordinationschemie

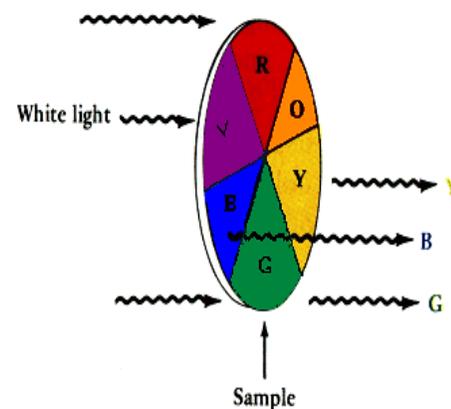
Spektrum des Lichtes



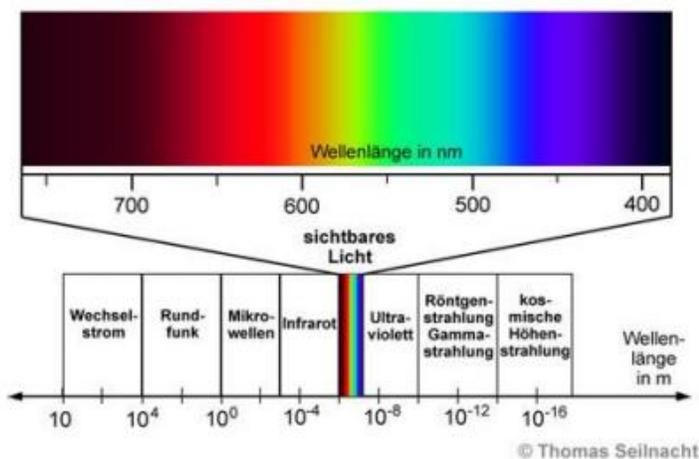
(a) Sample absorbs all but green light. Green is perceived.



(b) Sample absorbs violet, red, and orange light. Blue, green, and yellow light are transmitted. Green light is perceived.



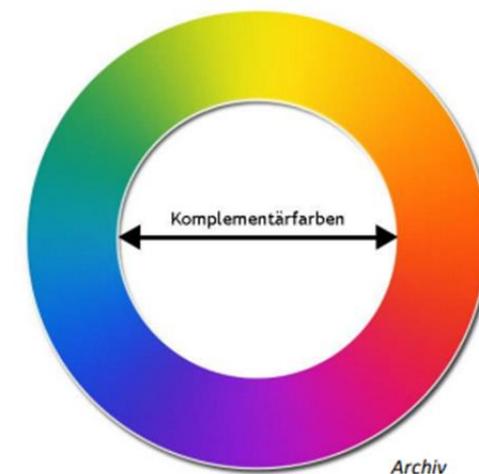
Koordinationschemie



- Wird ein Stoff mit weißem Licht bestrahlt und „verschluckt“ (absorbiert) dabei einen Teil des sichtbaren Lichts, dann erscheint er farbig
- Man sieht einen Stoff immer in der Farbe die komplementär zu der Farbe des absorbierten Lichts ist
- Stoff absorbiert gelbes Licht: Stoff erscheint blau

Beziehung zwischen Wellenlänge des absorbierten Licht und beobachteter Farbe

Wellenlängenbereich (nm)	Farbe des absorbierten Lichts	Farbe des Stoffs
400-435	violett	gelb
435-480	blau	orange
480-500	blaugrün	rot
500-580	gelbgrün	purpur
580-595	gelb	violett
595-610	orange	blau
610-700	rot	blaugrün



Koordinationschemie

Die **Plancksche Beziehung** besagt:

$$E = h \cdot f$$

Die Frequenz von Wellen entspricht $\frac{c}{\lambda}$

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Erklärung der Planckschen Beziehung

Für die einzelnen Werte gilt:

- E ist die Energie des Lichts
- $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ ist das **Plancksche Wirkungsquantum** (konstant)
- $c = 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ist die **Lichtgeschwindigkeit** (konstant)

Da h und c konstant sind, ist die Energie proportional zur Frequenz bzw. Wellenlänge.

Schlussfolgerung

In der Schule ist die Formel selbst meist nicht so bedeutend. Viel Wichtiger ist es zu wissen, dass aus der Planckschen Beziehung folgender **Zusammenhang zwischen Lichtenergie und Wellenlänge** hervorgeht:

"Je kleiner die Wellenlänge, desto größer ist ihre Energie."

Koordinationschemie



Übergänge zwischen d-Elektronenniveaus im Ligandenfeld eines Komplexes

In einem Ligandenfeld können zwischen den Orbitalen auf verschiedenen Energieniveaus Elektronen ausgetauscht werden → farbige Komplexe, weil die Ligandenfeld-Aufspaltungsenergien im Bereich des sichtbaren Lichts liegen.

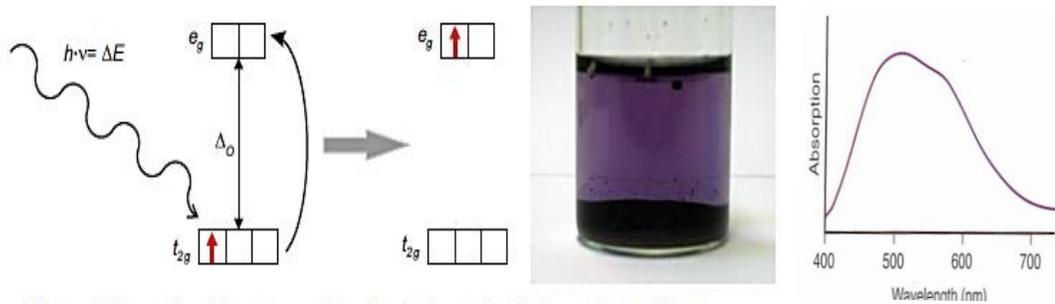
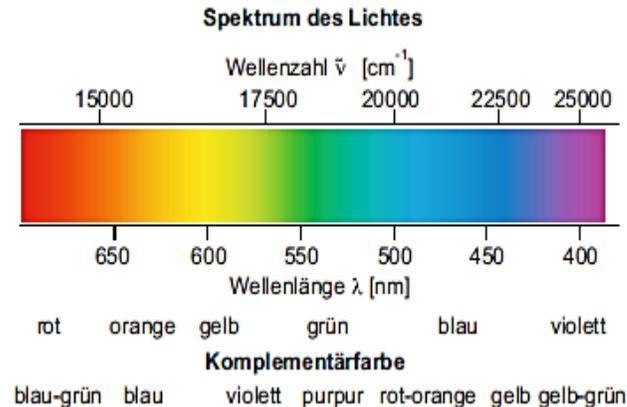
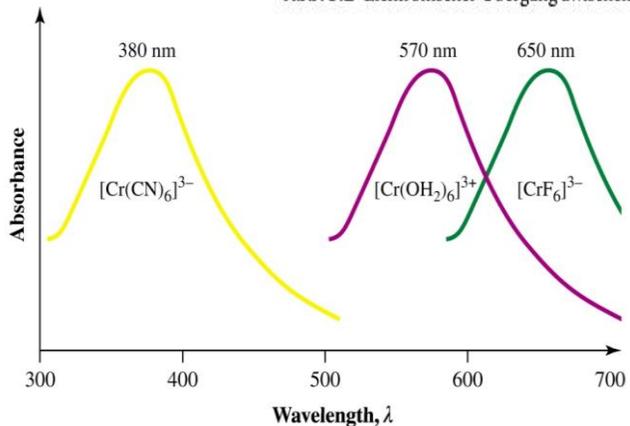
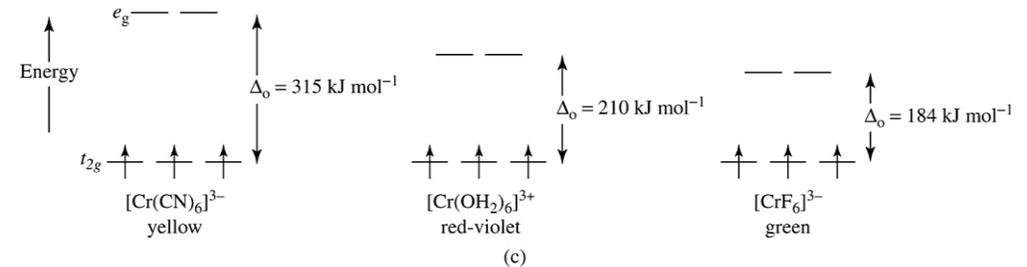


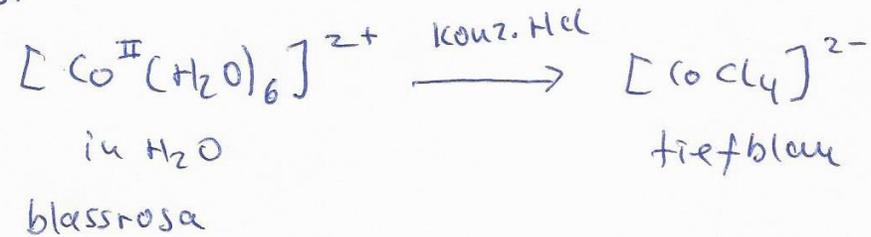
Abb. 5.2 Elektronischer Übergang zwischen d-Orbitalen und Farbe des violetten Ti^{3+} -Ions



Koordinationschemie

Farbe von Komplexen

z.B.



wie kommt es zur Farbe?

→ Anregung muss möglich sein

=

$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ tetraedischer Komplex:
tiefblau Anregung erlaubt

→ tetraedische Aufspaltung nicht
so groß wie oktaedrische

→ für Anregung ist nicht so viel Energie
nötig

Koordinationschemie



Spektroskopische Auswahlregeln:

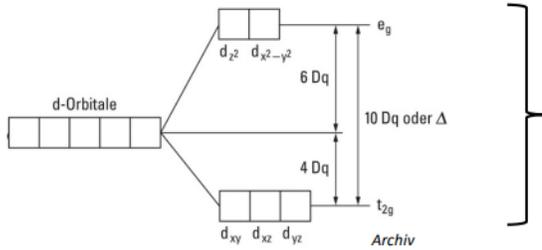
- Laporte-Verbot:**
1. Komplex zentrosymmetrisch (= kann ich eine Punktspiegelung machen)?
wenn nein (z.B. Tetraeder) → Anregung erlaubt
wenn ja (z.B. Oktaeder) → zweite Frage
 2. Ändert sich bei Anregung die Parität (= beschreibt das Verhalten des Orbitals bei der Punktspiegelung)?
→ bleibt es unverändert: gerade (s- und d-Orbitale) oder ungerade (p- und f-Orbitale)
→ Anregung nur erlaubt, wenn sich Parität ändert (d-d-Übergänge verboten)
- Spin-Verbot:** Anregung erlaubt, wenn Gesamtspin sich nicht ändert, d.h. wenn vor und nach der Anregung dieselbe Zahl ungepaarter Spins vorliegt

Koordinationschemie



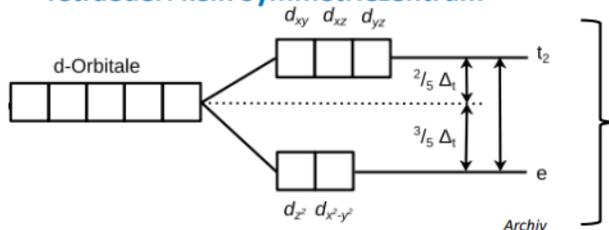
1. Laporte-Verbot (Regel von Laporte, Paritätsverbot): „In Komplexen mit Symmetriezentrum sind Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität verboten, z.B. t_{2g} nach e_g .“

Oktaeder: Symmetriezentrum



- Alle d-d-Übergänge sind verboten
- Aufweichung durch Komplexschwingungen möglich
- Intensität immer gering

Tetraeder: kein Symmetriezentrum

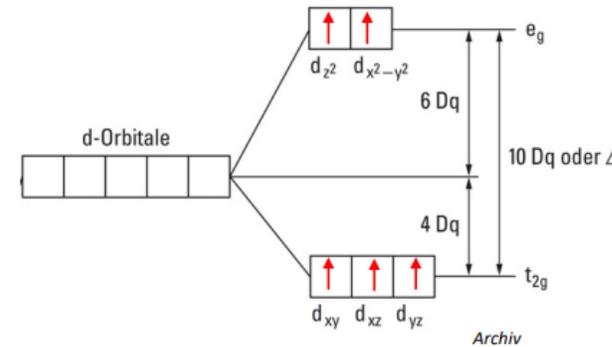


- d-d-Übergänge sind erlaubt
- Intensität mittel

2. Spinverbot (Interkombinationsverbot)

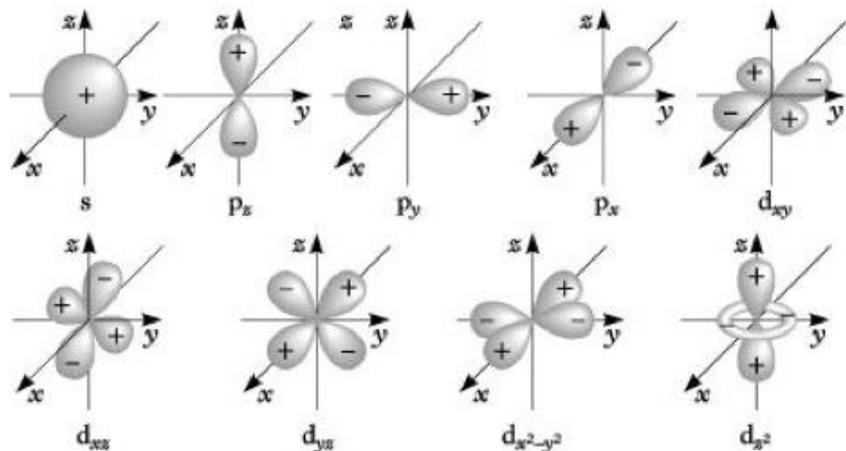
„Jeder Übergang bei dem sich der Gesamtspin ändert ist verboten“
(gilt strenger als Laporte-Verbot)

z.B.: oktaedrische d^5 high spin Komplexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$



- dd-Übergang spin- und Laporte-verboden
- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ blassrosa
- Intensität sehr gering

Koordinationschemie

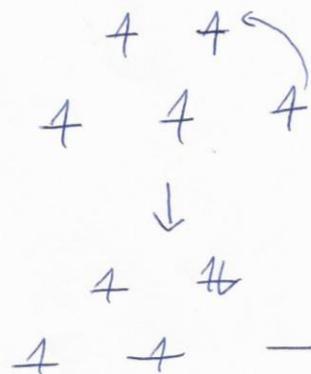


Im oktaedrischen Ligandenfeld sind d-d-Übergänge Laporte-verboden

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ trotzdem bisschen farbig, da die Liganden schwingen \rightarrow dadurch wird kurzzeitig die Zentrosymmetrie aufgehoben

d^5 -Ionen: farblos \rightarrow Übergänge Laporte- und spinverboden

high-spin



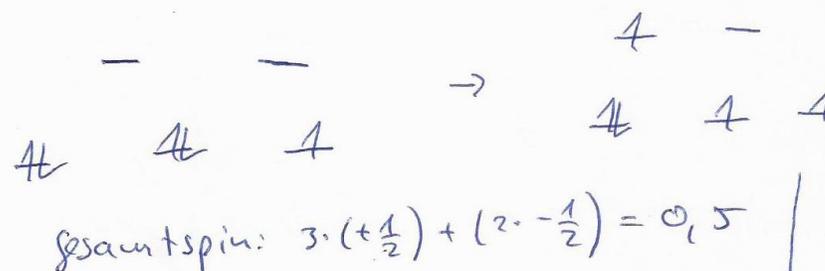
d-d-Übergang \rightarrow Laporte-verboden

\rightarrow spin ändert sich:

zuvor: $5 \cdot \frac{1}{2} = 2,5$

nach Übergang: $4 \cdot (+\frac{1}{2}) + 1 \cdot (-\frac{1}{2}) = 1,5$

d^5 -Ionen:
low-spin



$4 \cdot (+\frac{1}{2}) + (1 \cdot -\frac{1}{2}) = 2 - 0,5 = 1,5$

\Rightarrow spinänderung \rightarrow spinverboden \rightarrow farblos