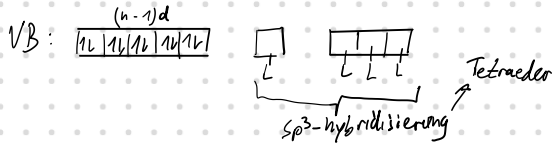


d¹⁰-Konfiguration:



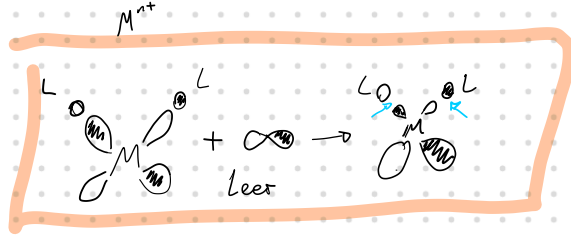
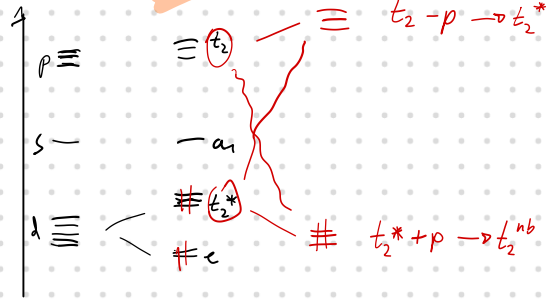
CF: #_{e_g}

#_{t₂} CFSE = 0

#_{t_{2g}}

#_{e_g}
T_d

MO:



→ t₂^{nb} → energy. Absenkung von t₂^{*}

In D_{3h}: p - t_{2u} → keine WW möglich

e_g

Stabilität bei Komplexen

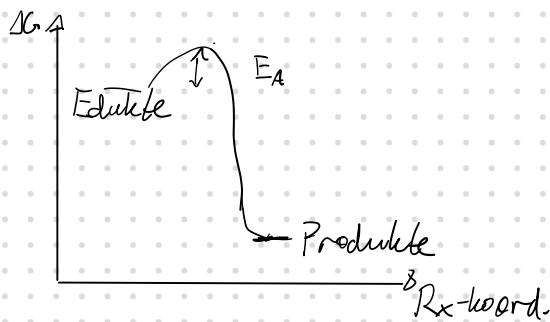
- thermodynamisch

ΔG, ΔH, ΔS

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta G = -zFE$$



- kinetisch

$$E_A(E^*, E^\ddagger)$$

$$t_{1/2} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

- E_A groß - kinet. stabil ≡ inert, metastabil

E_A klein - kinet. instabil ≡ labil

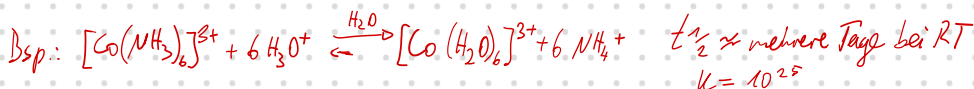
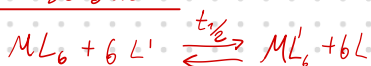


$$K = \frac{[ML_n][aq]^6}{[M(aq)] [L]^6} = 1$$

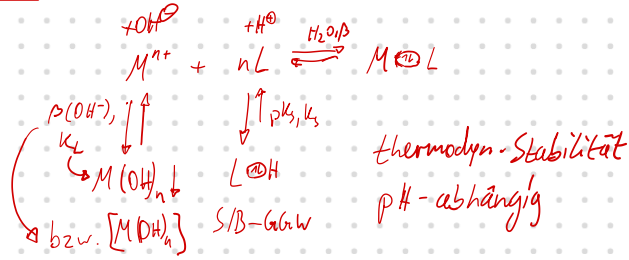
$$\text{Bruttostabilitätskonstanten } \beta = \frac{[ML_n]}{[M(aq)][L]^n}$$

$$\Delta G = -RT \ln \beta$$

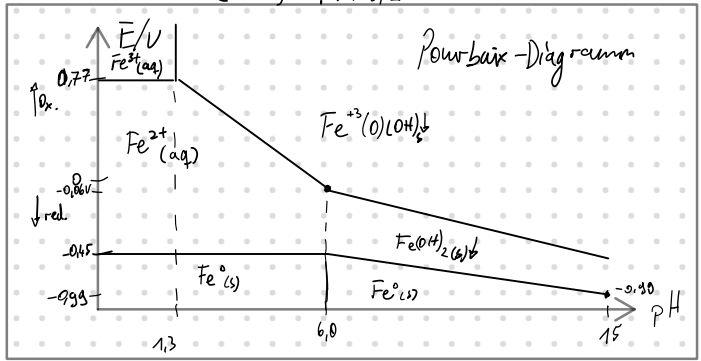
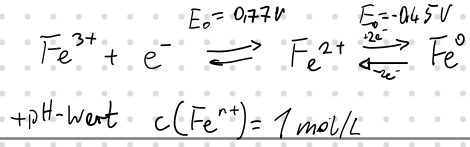
kin. Stabilität:



pH-Wert



Redoxpotential

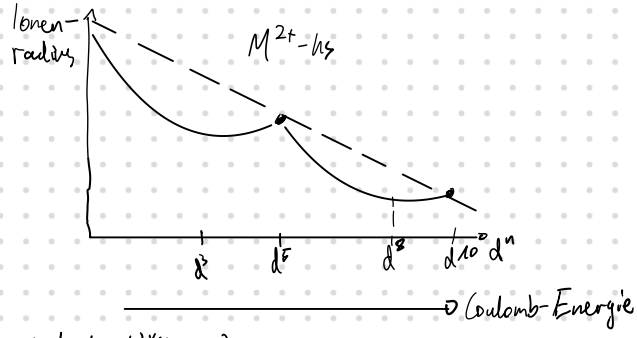


Stabilitätsrends bei MLn

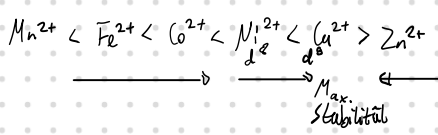
- Metall-Ion:
 Ladung $M^{2+} < M^{3+} < M^{4+}$ → Zunahme Stabilität

$\bar{E}_L = \frac{\sum e \cdot z_A \cdot e}{4\pi \epsilon_0 \cdot r_{K-A}}$
 höhere Ladung → kleinerer Abstand r_{K-A}

- Größe



→ Irving-Williams-Reihe



Jahn-Teller

$d(Cu-L_{TQ})$ kleiner als erwartet u. kleiner als $d(Ni-L)$

CFSE:

- d^n -Konf. } Maxima
 - Polyeder
 Maxima $d^3, d^8, d^9 \rightarrow$ Quadrat
 Td: d^2, d^7

Ligand:

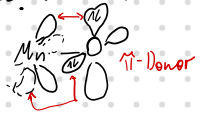
- Chelat-Effekt (s.u.)
 $ML_n < M(L \sim L)_{n-1} < \dots < M(L \sim L)_3$
 Zunahme →

- M-L-WW-Komplexe

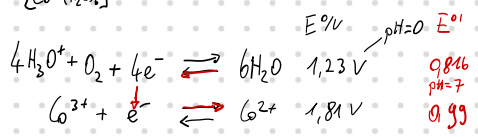
- Gesamt VE-Zahl: 18 VE-Regel (16 VE bei Quadrat)
 - OMC $t_{2g}^{nb} \rightarrow e_g^{(b)}$ - π -Akz. WW
 - klass. Verner: $t_{2g}^{nb} \rightarrow e_g^{(b)}$ - π -Donor-WW
 - Bindende MOs sollten besetzt sein

- Elektronenneutralitätsprinzip (Pauling)

- reale Ladung +1...-1
 - Ox. Zahl nur formal $[Mn^{VII}O_4]^-$
 - stabil! - weil π -Donor O^{2-}



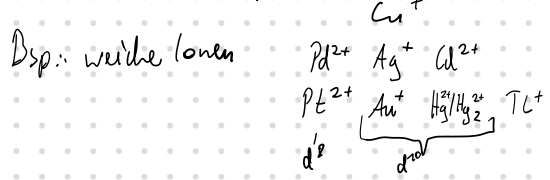
- $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ NH_3 - starker σ -Donor
 vgl. $[Co^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ instabil,
 + e^- reduziert H_2O
 $[Co^{II}(H_2O)_6]$



- HSAB-Konzept

$h \propto L \propto b$ konz.
 hart - schlechte Polarisierbarkeit
 weich - gute Polarisierbarkeit
 hart - hohe Ldg
 weich - niedrige Ldg
 hart - niedrige Ldg + kleine
 weich - hohe Ldg + groß

- qualitatives Konzept



weiche Lig: $I^-, Br^-, P-Lig, S-Lig$

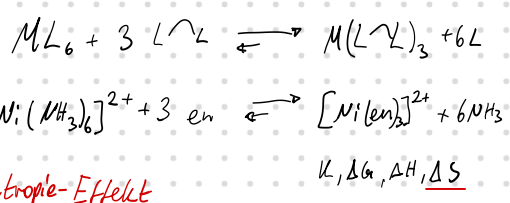
weich-weich-WW - kovalente WW
 hart-hart-WW - ionogene WW

- mehrere Konzepte:

- Bsp.: $[Cr^0(CO)_6]$ - Elektronenneutralität
 - HSAB: weich-weich
 - 18 VE - Regel
- $[Mo^{4+}(CN)_8]^{4-}$ - HSAB: Mo^{4+} - hart
 CN^- - weich
- Elektronenneutralität CN^- sehr starker σ -Donor
 - 18 VE \rightarrow Ladungsausgleich
- sehr gute Coulomb-LW $KoZ = 8$
 $Mo^{4+} + 8 CN^-$
- CFSE-Würfel $Mo^{4+} d^2$ $\xrightarrow{\text{Maximum } \Delta E}$ $t_{2g}^2 e_g^0$

$[Cu^I/Ag^I/Au^I(CN)_n]^{n-}$ - HSAB
 weich weich - gute Coulomb-LW
 $n=4$ 2 4
 $C=3$ 1 3
 - CN^- starker σ -Donor \rightarrow Elektronenneutralität
 - 18 VE bei Cu^I/Au^I

Chelat-Effekt, Chelat-Komplexe



- Entropie-Effekt

aus 4 wird 7 $\Delta S \uparrow$

- Enthalpie:

- verringerte Interligand-Repulsion

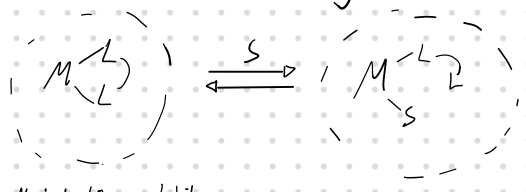


- günstige Chelat-Lig \rightarrow 5 u. 6-Ringe
 - enthalpisch günstiger

großes M kleines M

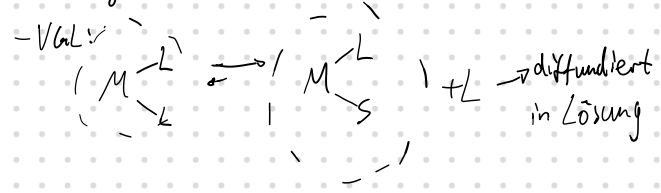
- Stabilität steigt mit Zahl d. Chelatringe

Wahrscheinlichkeitserklärung: Modell v. Georgy Schwarzenbach



M-L in Lösung labil

- geringe Wahrscheinlichkeit für gleichzeitigen M-L Bindungsbruch aller Chelatarme



- Ersatz von L durch Solvatomoleküle

\rightarrow Chelateffekt in verd. Lösungen also ausgeprägter

Anwendungen

- Grundlage der opt. Δ/Λ -Konverie
- Stabilisatoren (Chelat-Lig.) - Waschmittel, Kosmetika
 $\downarrow M^{n+}$ - sonst kat. Zersetzung von empfindlichen Inhaltsstoffen
- $[ML] \rightarrow$ Maskierung = Deaktivierung (Bsp. EDTA)
- Titrimetrie-Komplexometrie - EDTA wvm.
- früher EDTA auch für Wasserenthärtung
 $\xrightarrow{Ca^{2+}/Mg^{2+}} [Ca/Mg(EDTA)]^{2-} \xrightarrow{-Ca^{2+}-Mg^{2+}} \Delta$ in Umwelt
- $\beta(Cd, Pb, Hg) > \beta(Ca^{2+}/Mg^{2+})$
 \Rightarrow Mobilisierung d. Schwermetalle
- $\left[\begin{smallmatrix} Cd \\ Pb \\ Hg \end{smallmatrix} (EDTA) \right]^{2-}$ EDTA schwer biolog. abbaubar