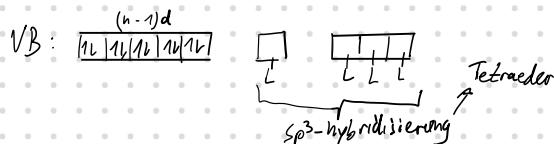


d¹⁰-Konfiguration:



CF: #_{eg}

#_{t₂}

CFSE = 0

#_{e_g}

T_A

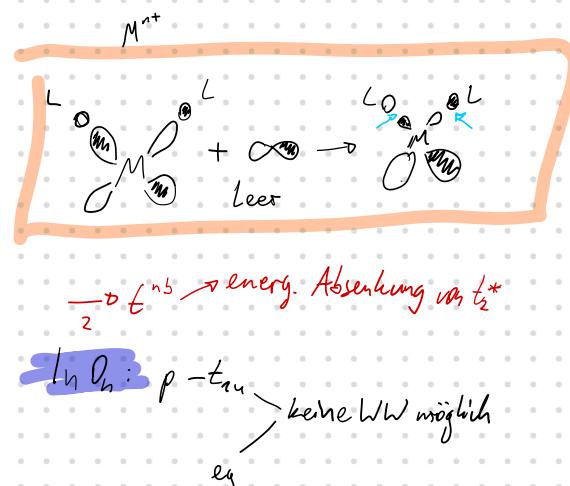
M0:

T_D

$$p \equiv \quad \equiv t_2 \quad = t_2 - p \rightarrow t_2^*$$

s -

$$t \equiv \quad < \quad \# t_2^* + p \rightarrow t_2^{nb}$$



Stabilität bei Komplexen

- thermodynamisch

$\Delta G, \Delta H, \Delta S$

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

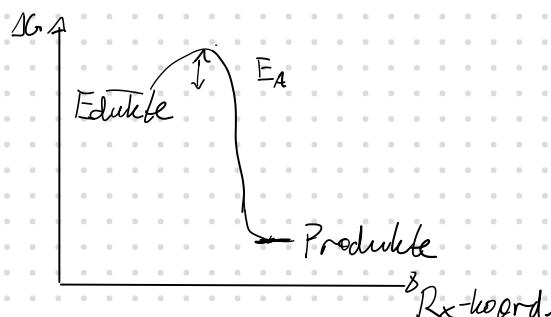
$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta G = -zFE$$

- kinetisch

$$E_A (E^*, E^+)$$

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



- E_A - groß - kinet. stabil \rightleftharpoons inert, metastabil

E_A - klein - kinet. instabil \rightleftharpoons labil

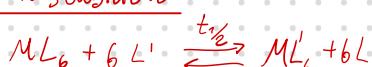


$$K = \frac{[ML_n]}{[M(aq)] [L]^6} = 1$$

$$\text{Bruttostabilitätskonstanten } \beta = \frac{[ML_n]}{[M(aq)][L]^6}$$

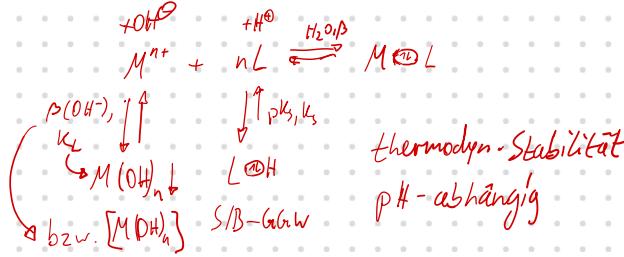
$$\Delta G = -RT \ln \beta$$

Kin. Stabilität:

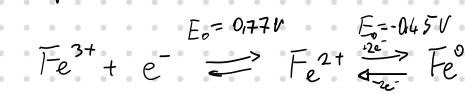


$$K = 10^{25}$$

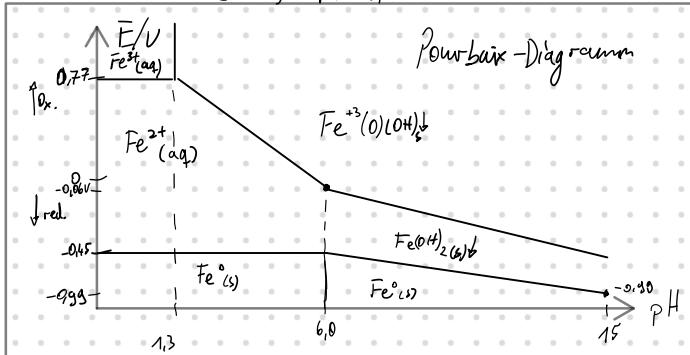
pH-Vert



Redoxpotential



+pH-Wert $c(\text{Fe}^{n+}) = 1 \text{ mol/L}$



Stabilitätsrends bei ML_n

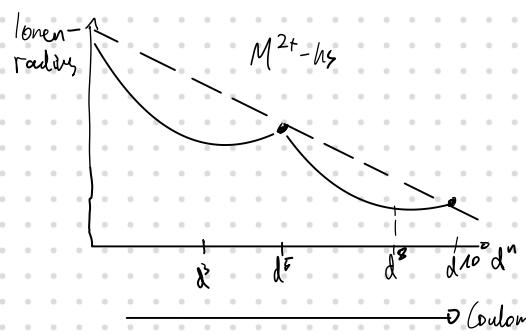
- Metall-Ion:

Ladung $M^{2+} < M^{3+} < M^{4+}$ \rightarrow Zunahme Stabilität

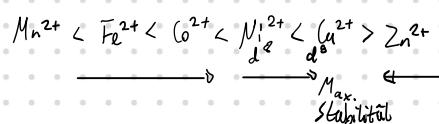
$$E_C = \frac{(Z_A) \cdot e - Z_M \cdot e}{4 \pi \epsilon_0 \cdot r_{M-A}}$$

höhere Ladung \rightarrow kleinerer Abstand r_{M-A}

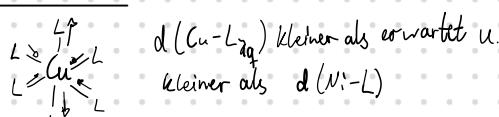
- Größe



\rightarrow Irving-Williams-Reihe



John-Teller



CFS-E:

- d^n - konf. } Maxima
- Polyeder } Maxima

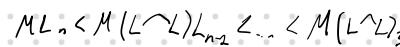
Maxima

d^3
 d^6
 $d^8 \dots \rightarrow$ Quadrat

Td : d^2, d^7

Ligand:

- Chelat-Effekt (s.u.)



\rightarrow Zunahme

-M-L-WW-Komplexe

- Gesamt VE-Zahl: 18 VE-Regel (16 VE bei Quadrat)

- DMC: $t_{2g}^{\text{nb}} \rightarrow t_{2g}^{\text{d}} - \pi\text{-Akk. WW}$

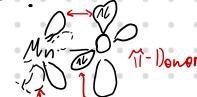
- Bindende MOs
sollten besetzt sein

- klass. Werner: $t_{2g}^{\text{nb}} \rightarrow t_{2g}^{\text{d}} - \pi\text{-Donor-WW}$

- Elektroneneutralitätsprinzip (Pauling)

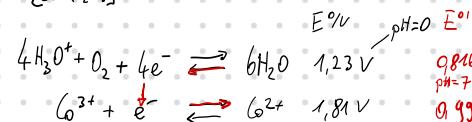
- reale Ladung +1 ... -1

- Ox. Zahl nur formal $[Mn^{+7}O_4]^-$
- stabil! - weil $\pi\text{-Donor O}^{2-}$



- $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ NH_3 - starker σ -Donor

vgl. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ instabil,
 $+e^- \downarrow$ reduziert H_2O



- HSAB-Konzept

h s L a b konz.

hart - schwache Polarisierbarkeit

- harte S - hohe Ldg

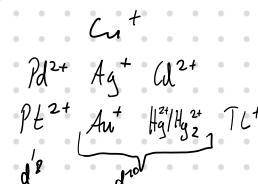
- harte B - niedr. Ldg + groß

weich - gute Polarisierbarkeit

- weiche S - niedrig Ldg

- weiche B - hohe Ldg + groß

Dsp.: weiche Ionen



weiche Lig: I^- , Br^-

P-Lig
 S-Lig

weich-weich-WW-kovalente WW

hart-hart-WW-ioniogene WW

- mehrere Konzepte:

Bsp.: $[Co^{\circ}(O)_6]$ - Elektronenneutralität

- HSAB: weich-weich

- 18 VE-Regel

$[Mo^{4+}(CN)_8]^{4-}$ - HSAB: Mo⁴⁺-hart
CN⁻-weich

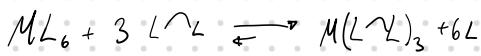
- Elektronenneutralität CN⁻ sehr starker
- 18 VE Ladungsausgleich o-Donor

- sehr gute Coulomb W/W KoZ = 8
 $Mo^{4+} + 8 CN^-$

- CFSE-Wertel ΔE
 $Mo^{4+} d^2$ Hartmetall

$[Cu^I / Ag^I / Au^I (CN)_n]^{e^-}$ - HSAB
weich weich - gute Coulomb W/W
 $n=4 \quad 2 \quad 4$
 $C=3 \quad 1 \quad 3$
- CN⁻ starker o-Donor
→ Elektronenneutralität
- 18 VE bei Cu^I/Au^I

Chelat-Effekt, Chelat-Komplexe



- Entropie-Effekt $K, \Delta G, \Delta H, \Delta S$

aus 6 wird 7 ΔS°

- Enthalpie:

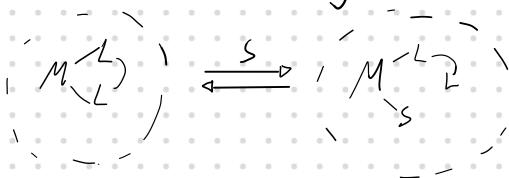
- verringerte Interligand-Repulsion



- günstige Chelat-Lig → 5 u. 6-Ringe
großes M kleine M - enthalpisch
günstiger

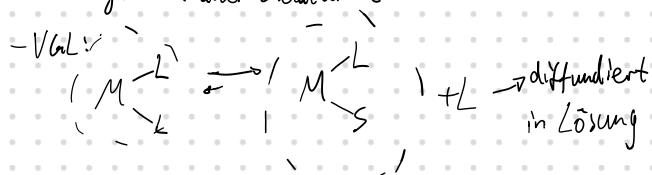
- Stabilität steigt mit Zahl d. Chelatringe

Wahrscheinlichkeitserklärung: Modell v. Georg Schwarzenbach



M-L in Lösung labil

- geringe Wahrscheinlichkeit für gleichzeitigen M-L Bindungsbruch aller Chelatarme



- Ersatz von L durch Solvationsmoleküle

↳ Chelateffekt in verd. Lösungen also ausgeprägter

Anwendungen

- Grundlage der opt. Δ/Δ-kontr.

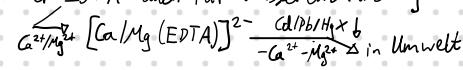
- Stabilisatoren (Chelat-Lig) - Waschmittel, Kosmetika

M^{n+} - sonst kat. Zersetzung von empfindlichen Inhaltsstoffen

$[ML] \rightarrow$ Maskierung = Deaktivierung (Bsp. EDTA)

- Titrmetrie-Komplexometrie - EDTA uvm.

- früher EDTA auch für Wasserenthärtung



$\beta(Cd/Pb/Hg) > \beta(Ca^{2+}/Mg^{2+})$

⇒ Mobilisierung d. Schwermetalle

