

EINFÜHRUNG IN DIE LIGANDENFELDTHEORIE

Von

Hans L. Schläfer

Dr. phil. nat.

o. ö. Professor für physikalische Chemie
an der Universität Frankfurt am Main

und

Günter Gliemann

Dr. phil. nat.

o. Professor für spezielle physikalische Chemie
an der Technischen Universität Berlin

Mit 147 Abbildungen und 63 Tabellen



Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main

1967

Termwechselwirkung vernachlässigt. Der Grund dafür ist, daß die Nichtdiagonalelemente bei der erstenen Rechenmethode nur einen vergleichsweise geringen Beitrag liefern, während bei dem letzteren Verfahren die Nichtdiagonalelemente große Beiträge zur Termenergie geben (im ersten Fall sind die Nichtdiagonalelemente klein gegenüber den Diagonalelementen, im zweiten Fall jedoch groß).

I.8. Termdiagramme

Die Resultate quantitativer Berechnungen des Termsystems eines Komplexions werden zweckmäßig in Form von *Diagrammen* dargestellt, in denen die Termenergien als Funktionen der das Ligandenfeld charakterisierenden Parameter angegeben sind.

Im Falle von *kubischer* Symmetrie des Ligandenfeldes hängen die Termlagen auf der Energieskala zunächst nur von *einem* Feldstärkeparameter $\Delta \equiv 10Dq$ (vgl. S. 65) ab. Daher stellt man die Termenergien (in cm^{-1}) als Funktion von Dq (ebenfalls in cm^{-1}) dar. Abb. A.50 zeigt ein solches von ORGEL [50] berechnetes Diagramm für Mn^{2+} in oktaedrischer Um-

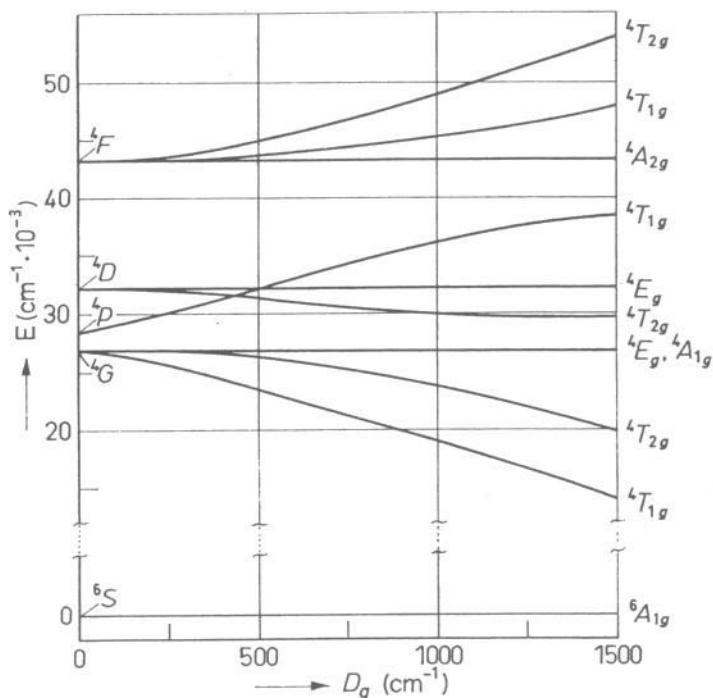


Abb. A.50. Termdiagramm für $(d^5)\text{Mn}^{2+}$ für oktaedrische Symmetrie nach ORGEL [50]. (Nur Sextett- und Quartett-Terme.)

[50] L. E. ORGEL: J. chem. Physics **23** (1955) 1004.

gebung. Für $Dq=0$ kommt man zu den Termen des freien Ions, wie sie aus den Emissionsspektren entnommen werden können, d.h. zu dem Fall verschwindenden Ligandenfeldes. Nach rechts im Diagramm nimmt der Wert der Ligandenfeldstärke zu.

Man vergleiche dieses Termdiagramm mit Abb. A.35, in der für Mn^{2+} für oktaedrische Feldsymmetrie die Termlagen für einen bestimmten Dq -Wert, d.h. für eine gegebene Feldstärke, gezeichnet sind.

Bei der Diskussion der Termüberschneidung im Falle oktaedrischer Co^{3+} - und Fe^{2+} -Komplexe hatten wir schon früher (vgl. Abb. A.37) von der Möglichkeit der Darstellung im $E = f(Dq)$ -Diagramm Gebrauch gemacht.

Wie bereits erwähnt, ist der Feldstärkeparameter Dq im erweiterten elektrostatischen Modell (Kristallfeldmodell) eine Funktion der Abstände, Ladungen und Dipolmomente, d.h. also von Parametern, deren Werte sehr unsicher sind.

Beim $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ -Ion (vgl. S. 35) führt eine Rechnung mit plausiblen Werten für den Abstand $Ti^{3+}-H_2O$ und für das effektive Dipolmoment von H_2O zu $^2T_{2g} - ^2E_g \sim 17600 \text{ cm}^{-1}$, während der experimentelle Wert, den man aus dem Bandenmaximum der langwelligen schwachen Bande entnehmen kann, 20400 cm^{-1} beträgt.

Es ist nicht möglich, Dq -Werte für bestimmte Komplexverbindungen absolut zu berechnen. Vielmehr entnimmt man sie aus den Absorptionsspektren, indem man z.B. unter Verwendung eines oben beschriebenen Termdiagramms eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Bandenlagen und den entsprechenden Termen im $E = f(Dq)$ -Diagramm herstellt. Dabei verwendet man eine Absorptionsbande zur Dq -Bestimmung und kann dann prüfen, ob die anderen Banden so liegen, wie es nach der Theorie zu erwarten ist. Zur rechnerischen Ermittlung von Dq benutzt man die entsprechenden Matrixelemente, die z.B. von ORGEL [50] für oktaedrische Komplexionen der Konfigurationen d^1 bis d^9 des Zentralions nach der Methode des schwachen Feldes berechnet worden sind.

TANABE u. SUGANO [51] haben analoge Rechnungen nach der Methode des starken Feldes unter Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung durchgeführt und die entsprechenden Matrixelemente sowie Termdiagramme angegeben. Abb. A.51 zeigt als Beispiel ein solches Diagramm für d^3 (Cr^{3+} , V^{2+} , Mo^{3+}). Dabei ist die Termenergie E/B gegen Dq/B aufgetragen. B ist eine von RACAH [52] eingeführte Größe (vgl. S. 24 bzw. 79 bzw. Teil B, S. 260), die ein Maß für die Elektronenwechselwirkung ist und sich

[51] Y. TANABE u. S. SUGANO: J. phys. Soc. (Japan) 9 (1954) 753, 766.

[52] G. RACAH: Physic. Rev. 62 (1942) 438; 63 (1943) 367; 76 (1949) 1352.

in bestimmter Weise durch *Slater-Integrale** ausdrücken lässt. Die Termenergien in den *Tanabe-Sugano-Diagrammen* hängen demnach von *zwei* Parametern (Dq und B) ab. B liegt für die interessierenden Ionen zwischen

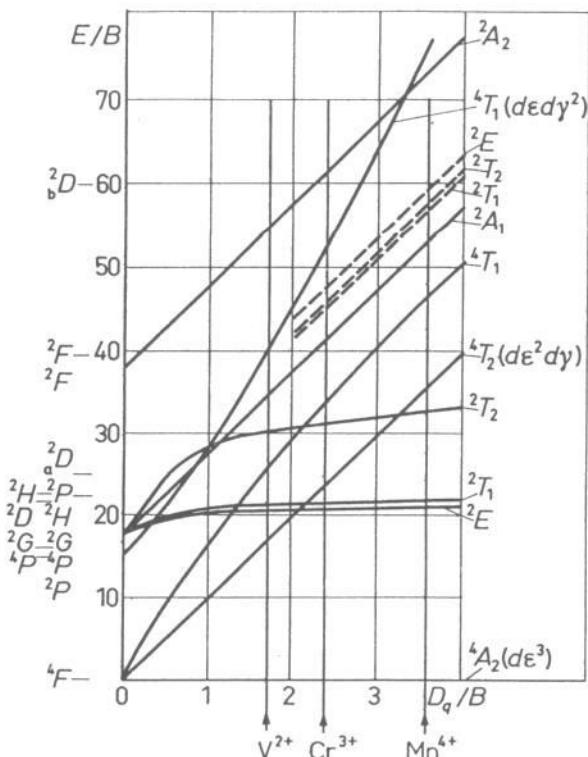


Abb. A.51. Termdiagramm für oktaedrische d^3 -Komplexe nach TANABE u. SUGANO [51]. Im Termdiagramm sind die auf B normierten Termenergien E/B gegen Dq/B aufgetragen. Die Bereiche, in denen die Ionen V^{2+} , Cr^{3+} und Mn^{4+} einzuordnen sind, sind durch senkrechte Striche angedeutet. Es wurden dazu die Dq und B -Werte für $[V(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ und $[MnF_6]^{2-}$ (C. K. JØRGENSEN:

Advances in Chemical Physics V (1963) S. 33 ff.) verwendet:

$$\begin{aligned} V^{2+} \quad Dq/B &\approx 1,8 \\ Cr^{3+} &\approx 2,4 \\ Mn^{4+} &\approx 3,6 \\ (Mo^{3+}) &\approx 4,3 \end{aligned}$$

Mo^{3+} -Komplexe oktaedrischer Symmetrie liegen bei $Dq/B \approx 4,3$, d.h., auch die Interkombinationsbande ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ sollte vor der ersten spineraufgelösten Bande ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ liegen. Vgl. dazu Abb. A.8., wo man im Reflexionsspektrum von $[MoCl_6]^{3-}$ die beiden Interkombinationsbanden $J_1 ({}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g, {}^2T_{1g})$ und $J_2 ({}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g})$ erkennt. Bei Chrom(III)-Komplexen liegt J_2 im Minimum zwischen den beiden spineraufgelösten Banden (I und II) ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ und ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ und kann in günstigen Fällen (vgl. Abb. A.33) beobachtet werden.

* $B = F_2 - 5F_4$, $C = 35F_4$. F_2 und F_4 sind die von SLATER (Physic Rev. 34 (1929), 123; siehe auch z.B. E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY: The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press 1955) definierten Radialintegrale (vergl. Teil B, S. 259).

~ 700 und $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ und kann in Näherung aus den Emissionsspektren, d.h. aus Energiedifferenzen zwischen Termen der freien Ionen, entnommen werden.* Ein außerdem noch auftretender zweiter Elektronenwechselwirkungs-Parameter C wird erfahrungsgemäß näherungsweise $\sim 4B$ gesetzt.

Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Theorie wollen wir die experimentellen Bandenlagen beim $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ion mit den theoretisch nach TANABE u. SUGANO ermittelten vergleichen:

KCr(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O Kristall		
Übergänge	berechnet	gemessen
${}^4A_{2g}(d\varepsilon^3) \rightarrow {}^4T_{2g}(d\varepsilon^2d\gamma)$	17200 cm ⁻¹	18000 cm ⁻¹
$\rightarrow {}^4T_{1g}(d\varepsilon^2d\gamma)$	24600 cm ⁻¹	24600 cm ⁻¹
$\rightarrow {}^4T_{1g}(d\varepsilon d\gamma^2)$	38200 cm ⁻¹	36600 cm ⁻¹
$\rightarrow {}^2E_g(d\varepsilon^3)$	14900 cm ⁻¹	14900 cm ⁻¹
$\rightarrow {}^2T_{1g}(d\varepsilon^3)$	15300 cm ⁻¹	15100 cm ⁻¹
$\rightarrow {}^2T_{2g}(d\varepsilon^3)$	21800 cm ⁻¹	21000 cm ⁻¹
		I
		II breite Banden
		III
		J_1 Linien
		J_2

Als Bezugsbande im Diagramm ist hier die bei 24600 cm⁻¹ liegende Absorptionsbande (II in Abb. A.30) verwendet worden. Mit $B = 765 \text{ cm}^{-1}$ kann man die Lagen der übrigen breiten Banden sowie der Interkombinationsbanden befriedigend darstellen. Der Dq -Wert ergibt sich zu 1720 cm⁻¹ (die Energiedifferenz ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$, die dem Maximum der ersten Bande entspricht, ist 10 Dq).

In Abb. A.52 ist ein Tanabe-Sugano-Diagramm für ein oktaedrisches Komplexion der Konfiguration d^6 (Co^{3+} , Fe^{2+}) dargestellt, das bei einer kritischen Feldstärke *Termüberschneidung* (vgl. Abschn. I. 6f und Abb. A.37) zeigt. Bei Feldstärken kleiner als $Dq/B = 2$ ist ein ${}^5T_{2g}$ -Zustand Grundzustand, bei Feldstärken größer als $Dq/B = 2$ ein ${}^1A_{1g}$ -Zustand.

Bei den Tanabe-Sugano-Diagrammen ist der Grundzustand stets so gezeichnet, daß er mit der Abszissenachse zusammenfällt.

Die Orgel-Diagramme $E = f(Dq)$ geben für kubische Symmetrie die Termenergien als Funktion eines Parameters Dq an. Für die Elektronenwechselwirkung ist dabei ein ganz bestimmter fester Wert des Parameters B , etwa derjenige des betreffenden freien Ions, angenommen. Man geht bei der Berechnung – wie dies ursprünglich stets erfolgte und auch in Abschn. I. 6. angegeben wurde – vom Termsystem des freien Ions aus. Für $Dq = 0$ sind dann die Termlagen mit denjenigen der freien Ionen identisch, bzw. wenn man einen kleineren B -Wert verwendet – was sich stets als notwendig erweist – liegen die Terme gegenüber denen des betreffenden freien Ions bei etwas niedrigeren

* Die B -Werte für die Komplexe sind gegenüber den B -Werten der betreffenden freien Metallionen zu erniedrigen (vgl. dazu S. 79 sowie I. 9. b).

Energien. Ein solches *Orgel*-Diagramm gilt daher hinsichtlich der Termlagen nur für ein bestimmtes Zentralion, also etwa bei einem d^5 -Ion entweder für Mn^{2+} oder aber für Fe^{3+} .

Bei den *Tanabe-Sugano*-Diagrammen $E/B = \varphi(Dq/B)$ werden die Termlagen als Funktion von zwei Parametern, dem Ligandenfeldstärkeparameter Dq und dem Elektronenwechselwirkungs-Parameter B (mit $C \sim 4B$), angegeben.

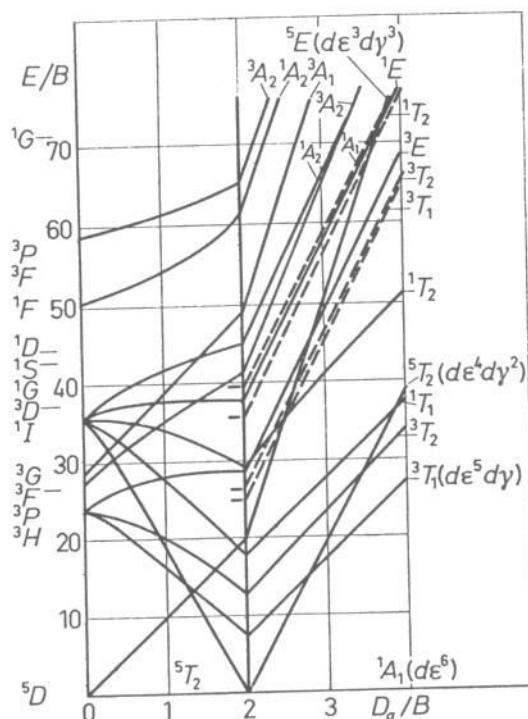


Abb. A.52. Termdiagramm für oktaedrische d^6 -Komplexe nach TANABE u. SUGANO [51].

geben. Ein solches Diagramm gilt daher für alle Zentralionen einer bestimmten Konfiguration d^N , also z. B. ein d^5 -Diagramm für Mn^{2+} und Fe^{3+} , wobei man für jedes Zentralion den entsprechenden B -Wert verwendet.

Der Parameter B ist nicht mit dem aus dem Termsystem des betreffenden freien Ions ermittelten identisch, sondern kleiner (vgl. dazu Abschn. I. 9 b). So ist der B -Wert, der für die Interpretation des $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ -Spektrums verwendet wurde ($B = 765 \text{ cm}^{-1}$), kleiner als derjenige für das freie Cr^{3+} ($B = 918 \text{ cm}^{-1}$), den man aus dem Emissionsspektrum von Cr^{IV} entnimmt. Je nach der Art der Liganden werden außerdem bei gleichem Zentralion etwas verschiedene B -Werte angenommen.

Für die Termdiagramme gelten folgende Regeln:

1. Zustände, die dieselbe Symmetrie und Multiplizität besitzen, können sich im allgemeinen nicht überschneiden (*non-crossing rule*).

2. Die Energien von Zuständen, die nur einmal vorkommen, hängen *linear* von der Stärke des Ligandenfeldes ab. Kommen Zustände $^{2S+1}\Gamma$ mehrfach vor, so hängt deren Energie in der Regel *nicht mehr linear* von der Feldstärke ab. Vielmehr findet man im Termdiagramm in diesem Fall Kurven, deren Abweichung von einer Geraden von der Term- bzw. Konfigurationswechselwirkung (vgl. dazu Abschn. I. 6d und e sowie S. 79 ff.) herrühren.
3. Für Zustände, die aus demselben Ausgangszustand ^{2S+1}L des freien Ions im Feld hervorgehen, gilt der *Schwerpunktsatz* für den Fall, daß keine Termwechselwirkung mit Zuständen gleicher Symmetrie und Multiplizität auftritt, die von anderen Ausgangszuständen des freien Ions abstammen. In Tab. A.4 sind die Energien für die aus den Grundtermen der Ionen d^1 bis d^9 im oktaedrischen Feld hervorgehenden Folgeterme (vgl. dazu Abschn. I.5. sowie Abb. A.18) angegeben. Dabei ist die Termwechselwirkung mit Folgetermen aus höheren Zuständen der freien Ionen, die

Tabelle A. 4.

Zustände und Termenergien für den Fall oktaedrischer Symmetrie (in der Näherung des schwachen Feldes, ohne Berücksichtigung der Termwechselwirkung mit höheren Zuständen gleicher Rasse und Multiplizität).

Grundzustand des freien Ions	Energie der Zustände bei O_h -Symmetrie in Dq -Einheiten
d^1 2D	$^2T_{2g}(-4)$, $^2E_g(+6)$
d^2 3F	$^3T_{1g}(-6)$, $^3T_{2g}(+2)$, $^3A_{2g}(+12)$
d^3 4F	$^4A_{2g}(-12)$, $^4T_{2g}(-2)$, $^4T_{1g}(+6)$
d^4 5D	$^5E_g(-6)$, $^5T_{2g}(+4)$
d^5 6S	$^6A_{1g}(0)$
d^6 5D	$^5T_{2g}(-4)$, $^5E_g(+6)$
d^7 4F	$^4T_{1g}(-6)$, $^4T_{2g}(+2)$, $^4A_{2g}(+12)$
d^8 3F	$^3A_{2g}(-12)$, $^3T_{2g}(-2)$, $^3T_{1g}(+6)$
d^9 2D	$^2E_g(-6)$, $^2T_{2g}(+4)$

die Energie von einigen dieser Zustände beeinflußt, nicht berücksichtigt (Grenzfall des schwachen Feldes, 1. Näherung, nur Diagonalelemente). Man erkennt die Gültigkeit des Schwerpunktsatzes.

4. Ein Termdiagramm kann nach negativen Dq -Werten ausgedehnt werden. Dies geschieht im *Orgel-Diagramm* dadurch, daß man die $E=f(Dq)$ -Kurven zum Bereich negativer Dq -Werte hin verlängert, so wie es in Abb. A.53 als Beispiel für die Quartett-Terme eines d^3 -Ions dargestellt ist. Für positive Dq -Werte gilt das Diagramm für oktaedrische, für nega-

tive Dq -Werte für tetraedrische Symmetrie des Ligandenfeldes. Die rechte Seite gilt auch für tetraedrische d^7 -, die linke für oktaedrische d^7 -Verbindungen. Je nachdem, welche d^3 - bzw. d^7 -Zentralionen man betrachtet, ist der Abstand ${}^4F - {}^4P$ entsprechend zu wählen*. Ohne Berücksichtigung

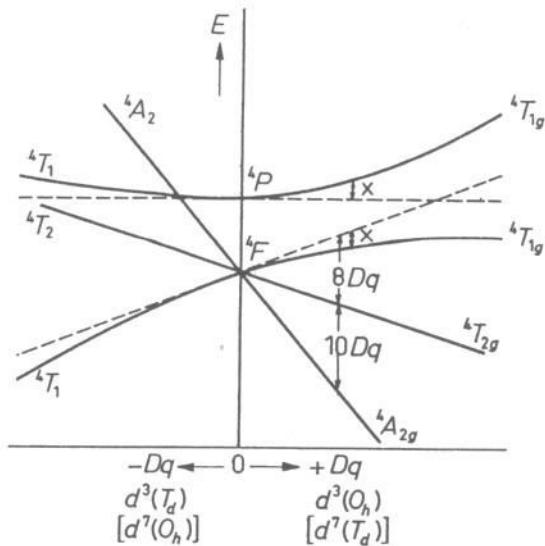


Abb. A.53. $d^3(d^7)$ -Ion im kubischen Feld (schematisch). Zur Erläuterung der Term- bzw. Konfigurationswechselwirkung bei Termdiagrammen.
---- ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen ${}^4T_1(P)$ und ${}^4T_1(F)$.

der Termwechselwirkung ist die Energie beider 4T_1 -Zustände als Funktion von Dq im Diagramm durch die gestrichelten Geraden gegeben. Bei Berücksichtigung der Termwechselwirkung erhält man dann die gekrümmten Kurven (Hyperbeläste). Für die Energien der Folgeterme von 4F gilt der Schwerpunktsatz, wenn man die Termwechselwirkung mit ${}^4T_{1g}(P)$ außer acht lässt.

$$\left. \begin{array}{l} E({}^4A_{2g}) = -12Dq \\ E({}^4T_{2g}) = -2Dq \\ E({}^4T_{1g}) = +6Dq \end{array} \right\} \quad \text{ohne Termwechselwirkung}$$

$$\left. \begin{array}{l} E({}^4A_{2g}) = -12Dq \\ E({}^4T_{2g}) = -2Dq \\ E({}^4T_{1g}) = +6Dq - X \end{array} \right\} \quad \text{mit Termwechselwirkung}$$

wobei X symbolisch für die durch die Termwechselwirkung hervorgerufene Abweichung von der Geraden $E = +6Dq$ steht**.

* Das Diagramm gilt ebenso für die Triplett-Terme eines d^2 - bzw. d^8 -Ions. Die rechte Seite entspricht $d^2(T_d)$ bzw. $d^8(O_h)$, die linke $d^2(O_h)$ bzw. $d^8(T_d)$.

** vgl. dazu das Diagramm Abb. A.29, das für d^3 bei O_h -Symmetrie für eine bestimmte Feldstärke die Termlagen angibt.

I.9. Dq -Werte, Racah-Parameter B , spektrochemische und nephelauxetische Serie

a) Die spektrochemische Serie

Wie im vorigen Abschnitt ausgeführt wurde, ist es möglich, aus den Absorptionsspektren oktaedrischer bzw. quasioktaedrischer Übergangsmetallkomplexe die zu verschiedenen Zentralionen und Liganden gehörigen Werte des Feldstärkeparameters Dq zu bestimmen. Dies kann unter Verwendung der Termdiagramme graphisch geschehen, indem man das gemessene Spektrum dem Diagramm möglichst gut anpaßt und den zugehörigen Dq - bzw. Dq/B -Wert als Abszisseneinheit abliest. Etwas genauere Werte erhält man auf rechnerischem Wege, wenn man die tabellierten Matrixelemente [50, 51] benutzt. In einigen Fällen (d^3 , d^6 und d^8) liefert das Maximum der ersten spinerlaubten Bande direkt den Wert für $\Delta \equiv 10Dq$. In anderen Fällen (d^2 , d^6 (diamagn.) und d^7) kann man Δ nicht direkt erhalten, sondern muß Korrekturen für die Konfigurations- bzw. Termwechselwirkung berücksichtigen. Der Wert von $\Delta \equiv 10Dq$ ist in diesen Fällen um etwa 20 % vom Energiewert des ersten Bandenmaximums verschieden. Vergleichsweise kompliziert gestaltet sich die Dq -Bestimmung bei magnetisch normalen d^5 -Komplexen anhand der Interkombinationsbanden.

Wenn man Dq direkt aus den Spektren entnehmen kann, so ist lediglich der Elektronenwechselwirkungs-Parameter B zu bestimmen und die Größe B/C festzulegen*. In allen anderen Fällen werden Dq und B unter Verwendung der Matrixelemente nach »trial and error«, etwa nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrats, ermittelt. Eine obere Grenze für den B -Wert ergibt sich aus den Emissionsspektren, also aus den Termsystemen der betreffenden freien Ionen (vgl. Tab. A.5). Die B -Werte für die Komplexverbindungen sind jedoch gegenüber denen der freien Ionen zu erniedrigen, wie wir es z.B. beim $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ion gesehen haben. Für Komplexe mit Zentralionen der ersten Übergangsmetallreihe beträgt diese Erniedrigung zwischen 5 und 40 % (vgl. auch Abschn. I. 9. b).

Tabelle A. 5. B -Werte einiger freier Metallionen in cm^{-1}

$3d^3$	V^{2+}	757	$4d^3$	Mo^{3+}	~ 610	$5d^3$	Re^{4+}	~ 780
	Cr^{3+}	918					Ir^{6+}	~ 650
	Mn^{4+}	1064						
$3d^6$	Co^{3+}	~ 1100	$4d^6$	Rh^{3+}	~ 720	$5d^6$	Ir^{3+}	~ 660
$3d^8$	Ni^{2+}	1041	$4d^8$	Pd^{2+}	683	$5d^8$	Pt^{2+}	~ 600

Die mit \sim versehenen Werte sind durch Extrapolation aus bekannten Werten für isoelektronische Ionen abgeschätzt, die übrigen Werte wurden aus den entsprechenden Emissionsspektren entnommen (vgl. auch Y. TANABE u. S. SUGANO: J. phys. Soc. (Japan) 9 (1954) 766).

* Erfahrungsgemäß ist in brauchbarer Näherung $C \cong 4B$ (vgl. S. 78).

Aus einer Betrachtung des spektroskopischen Materials gewinnt man folgende allgemeine Regeln für die Größe des Parameters Dq :

1. Komplexverbindungen mit gleichen Liganden, die zu derselben Übergangsmetallreihe gehören und Zentralionen der gleichen Ladungszahl besitzen, zeigen sehr ähnliche Dq -Werte. Für die erste Übergangsmetallreihe findet man für dreiwertige Zentralionen z.B. bei $[M(H_2O)_6]^{3+}$ -Komplexen Dq -Werte zwischen 2040 cm^{-1} ($M=Ti^{3+}$) und 1370 cm^{-1} ($M=Fe^{3+}$), vgl. Tab. A.6.

Tabelle A. 6. Dq -Werte für Aquokomplexe (in cm^{-1}).

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
zweiwertig	—	1220	(1260)	780	1050	970	850	(1250)
dreiwertig	2040	1900	1770	(2100)	1400	2000	—	—

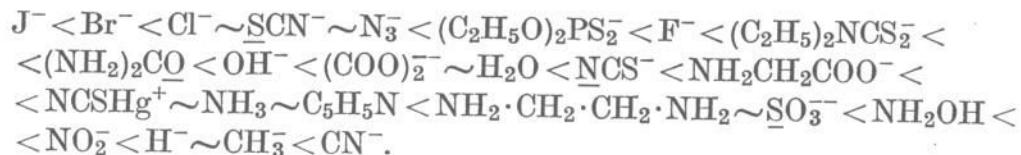
(-) tetragonally distorted complexes, therefore Dq -value uncertain.

2. Komplexe mit identischen Liganden zeigen größere Dq -Werte, wenn die ^{III} Ladungszahl des Zentralions höher ist. So findet man bei $[M(H_2O)_6]^{3+}$ - ^{II} Ionen Dq -Werte in der Größenordnung von ca. 2000 cm^{-1} , bei $[M(H_2O)_6]^{2+}$ -Ionen von ca. 1000 cm^{-1} (vgl. Tab. A.6). Im allgemeinen ist Dq bei einem Komplex mit dreiwertigem Zentralion zwischen 40 und 80 % größer als bei einer entsprechenden Komplexverbindung mit zweiwertigem Zentralion.

Für Komplexe mit sehr niedrigen Wertigkeitsstufen des Zentralions (anomale Wertigkeiten), wie z.B. $[V^1 dip_3]^+$ ($dip = 2,2'$ -Dipyridyl), ist dies nicht mehr der Fall.

3. Betrachtet man Komplexverbindungen mit gleichen Liganden, jedoch mit Zentralionen, die zu verschiedenen Übergangsmetallreihen gehören, so findet man, wenn man von der ersten zur zweiten Reihe der Übergangsmetallionen oder von der zweiten zur dritten fortschreitet, jeweils eine Zunahme von Dq um etwa 30 bis 40 %.
4. Man kann die üblichen Liganden in einer Reihe nach steigenden Dq -Werten, d.h. zunehmender Stärke des Ligandenfeldes, ordnen, wobei die Reihenfolge der Liganden innerhalb einer solchen Anordnung im allgemeinen unabhängig davon ist, welche Zentralionen die Komplexe besitzen:*

* Diese Anordnung entspricht der von C. K. JØRGENSEN auf der International Summer School on Ligand Field Theory, Konstanz 1962, angegebenen. 2,2'-Dipyridyl und o-Phenanthrolin sind hinter Äthylendiamin und vor NO_2^- einzuordnen. Die Reihe gilt nur für Komplexe mit normalen Wertigkeiten. Ein Strich unter einem Atomsymbol bedeutet, daß der Ligand mit diesem Atom koordiniert.



Die angegebene Reihenfolge der nach steigenden Dq -Werten geordneten Liganden ist mit der von TSUCHIDA [53] empirisch anhand der Resultate spektroskopischer Untersuchungen an entsprechenden Komplexverbindungen gefundenen *spektrochemischen Serie* identisch. Ersetzt man einen Liganden in einem Komplexion durch einen in der Serie rechts von ihm stehenden, so beobachtet man eine Verschiebung des Spektrums nach kürzeren Wellenlängen (hypsochromer Einfluß), d.h. zu größeren Wellenzahlen.

Das Cu^{2+} -Aquoion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, z.B. in wäßrigen Lösungen von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ist schwach blau gefärbt. Die Absorptionsbande liegt hier bei $\sim 12600 \text{ cm}^{-1}$. Setzt man Ammoniak zu, so entstehen Kupferamminkomplexe, bei denen H_2O durch Ammoniak ersetzt wird. Sie haben die bekannte intensiv blauviolette Farbe. Der Schwerpunkt der Absorption liegt nun bei $\sim 15100 \text{ cm}^{-1}$, da der Ersatz von H_2O durch NH_3 mit einer Vergrößerung der Ligandenfeldstärke verbunden ist. Wasserfreies CuSO_4 schließlich ist bekanntlich farblos. Das Ligandenfeld der SO_4^{2-} -Ionen ist hier so gering, daß die Absorptionsbande ins nahe Infrarot wandert.

Ordnet man nach den Atomen, mit denen die betreffenden Liganden am Metallion koordinieren, so findet man:

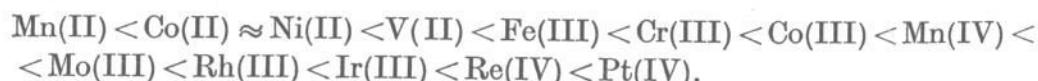


eine Serie, die in Richtung abnehmender Radien der Atome verläuft. Diese Reihe, die nach den koordinierten Atomen der Liganden geordnet ist, wurde im Prinzip schon von FAJANS [54] erkannt.

5. Dq kann – worauf JØRGENSEN [55] hingewiesen hat – näherungsweise als Produkt einer Funktion f , die nur von den Liganden abhängt, und einer Funktion g , die nur vom Zentralion abhängt, geschrieben werden:

$$Dq \approx f(\text{Liganden}) \cdot g(\text{Zentralion}).$$

Wenn man $[\text{MA}_6]$ -Komplexe mit gleichen Liganden A betrachtet, so ist es möglich, eine Reihe der Zentralionen anzugeben, die nach steigenden Dq -Werten geordnet sind:



[53] R. TSUCHIDA: Bull. chem. Soc. (Japan) **13** (1938) 388, 436, 471;
R. TSUCHIDA u. M. KOBAYASHI: ebenda **13** (1938) 47.

[54] K. FAJANS: Naturwiss. **11** (1922) 165.

[55] C. K. JØRGENSEN: *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, p. 107 ff., Pergamon Press, Oxford–London–New York–Paris 1962.

6. Man kann empirisch eine *Regel der »mittleren Umgebung«* feststellen, die besagt, daß die Dq -Werte von gemischten Komplexen $[\text{MA}_n\text{B}_{6-n}]$ sich näherungsweise durch lineare Interpolation zwischen den Dq -Werten für $[\text{MA}_6]$ und $[\text{MB}_6]$ ergeben:

$$Dq([\text{MA}_n\text{B}_{6-n}]) \approx \frac{n}{6} Dq([\text{MA}_6]) + \frac{6-n}{6} Dq([\text{MB}_6]).$$

Lediglich in einigen Fällen, in denen es sich um Liganden handelt, die in der spektrochemischen Serie weit auseinanderstehen, beobachtet man, daß die Absorptionsbanden der Komplexe aufspalten, wenn man von dem Typ mit sechs gleichen Liganden zu gemischten Komplexen übergeht. Als Beispiel haben wir in Abschn. I.6c die Verbindungen des III-wertigen Chroms und III-wertigen Cobalts vom Typ $[\text{MA}_5\text{B}]$, $[\text{MA}_4\text{B}_2]$ ($\text{A} = \text{NH}_3$; $\text{B} = \text{Cl}$, Br , J) kennengelernt, bei denen die beobachtbaren Aufspaltungen dazu herangezogen werden können, um zwischen den stereoisomeren Formen cis- und trans- $[\text{MA}_4\text{B}_2]$ zu unterscheiden. Meist jedoch sind die Termaufspaltungen bei Symmetrierniedrigung so klein, daß man sie im Spektrum wegen der großen Halbwertsbreite der Banden nicht direkt beobachten kann.

Tab. A.7 enthält für eine Reihe von Liganden und Zentralionen die zugehörigen Werte von $\Delta \equiv 10Dq$ [56]. Die B -Werte für die freien Zentralionen sowie für die entsprechenden Komplexionen sind ebenfalls angegeben.

Bei der Diskussion der Dq -Werte ist zu berücksichtigen, daß bei magnetisch normalen d^4 - sowie d^9 -Verbindungen $[\text{MA}_6]$ infolge von *Jahn-Teller*-Verzerrungen (vgl. S. 39 sowie 172) keineswegs oktaedrische Symmetrie vorhanden ist, sondern solche Komplexe mehr oder weniger stark tetragonal deformiert sind. Es sind dies Verbindungen mit zweifach bahnentarteten E_g -Grundzuständen. Bei Verbindungen mit dreifach bahnentarteten T_{1g} - bzw. T_{2g} -Grundzuständen tritt eine solche *Jahn-Teller*-Verzerrung zwar auch auf, jedoch in geringerem Maße, so daß die Abweichungen von der oktaedrischen Symmetrie hier vergleichsweise klein sind. Allerdings beobachtet man in solchen Fällen, wenn angeregte E_g -Zustände vorhanden sind (z.B. Ti^{3+} ; vgl. S. 39), eine *Jahn-Teller*-Aufspaltung des angeregten Zustandes, wodurch unsymmetrische Absorptionsbanden bzw. solche mit Doppelstruktur zustandekommen können.

Während somit z.B. bei Cr^{2+} - und Mn^{3+} - sowie Cu^{2+} -Verbindungen mit sechs gleichen Liganden die Angabe von Dq wegen der tetragonalen Feldsymmetrie problematisch ist, ist z.B. bei Ti^{3+} die Festlegung des Dq -Wertes anhand des Maximums der einen langwelligen Bande besser möglich; aller-

[56] C. K. JØRGENSEN: Energy Levels of Complex and Gaseous Ions, J. Gjellerups Forlag, Kopenhagen 1957.

Tabelle A. 7. Zusammenstellung einiger *A*- und *B*-Werte
für verschiedene Übergangsmetallkomplexe nach JØRGENSEN [56].

	6 Br ⁻	6 Cl ⁻	3 ox ⁻⁻	6 H ₂ O	enta ⁻⁴	6 NH ₃	3 en	6 CN ⁻
3d Titan (III)	—	—	—	20300	18400	—	—	—
3d ² Vanadin (III) ...	—	—	16500	17700	—	—	—	—
3d ³ Vanadin (II)	—	—	—	12600	—	—	—	—
Chrom (III)	—	13600	17400	17400	18400	21600	21900	26300
B = 950	—	510	640	750	720	670	620	520
4d ³ Molybdän (III) ..	—	19200	—	—	—	—	—	—
3d ⁴ Chrom (II)	—	—	—	13900	—	—	—	—
Mangan (III) ...	—	—	20100	21000	—	—	—	—
3d ⁵ Mangan (II)	—	—	—	7800	6800	—	9100	—
B = 850	—	—	—	790	760	—	750	—
Eisen (III)	—	—	—	13700	—	—	—	—
B ~ 1000	—	—	—	770	—	—	—	—
3d ⁶ Eisen (II)	—	—	—	10400	9700	—	—	33000
Cobalt (III)	—	—	18000	18600	20400	23000	23300	34000
B ~ 1050	—	—	560	720	660	660	620	440
4d ⁶ Rhodium (III) ..	18900	20300	26300	27000	—	33900	34400	—
B ~ 800	300	400	—	500	—	460	460	—
5d ⁶ Iridium (III)	23100	24900	—	—	—	—	41200	—
B = 660	250	300	—	—	—	—	—	—
Platin (IV)	24000	29000	—	—	—	—	—	—
3d ⁷ Cobalt (II)	—	—	—	9300	10200	10100	11000	—
B = 1030	—	—	—	~970	~940	—	—	—
3d ⁸ Nickel (II)	7000	7300	—	8500	10100	10800	11600	—
B = 1130	760	780	—	940	870	890	840	—
3d ⁹ Kupfer (II)	—	—	—	12600	13600	15100	16400	—

enta = Äthylendiamintetraessigsäure.

dings, aus den erwähnten Gründen, ebenfalls mit einer gewissen Unsicherheit.

Aus der Anordnung der Liganden nach steigenden *Dq*-Werten sieht man, daß einatomige Ionenliganden im allgemeinen schwächere Aufspaltungen bewirken als mehratomige Ionen bzw. Moleküle. Bemerkenswert ist, daß z.B. das stark polarisierbare J⁻-Ion einen geringeren Effekt verursacht als das viel schwächer polarisierbare F⁻-Ion. Die Rolle der Polarisation ist also hier gerade umgekehrt als man erwarten sollte. Ebenso ist die Tatsache, daß OH⁻ und (COO)₂⁻ vor H₂O stehen, nicht ohne weiteres verständlich. Auf elektrostatischer Grundlage ist auch kaum zu verstehen, daß *Dq* so stark zunimmt, wenn man von zweiwertigen zu dreiwertigen Zentralionen übergeht. Für die Größe von *Dq* ist offenbar die Fähigkeit gewisser Moleküle und mehratomiger Ionen, π -Bindungen (vgl. S. 112) mit dem Zentralion einzugehen, von Bedeutung. Die Ausbildung solcher π -Bindungen kann – wie später noch gezeigt wird – zu einer Vergrößerung von *Dq* führen. Stei-

gende Dq -Werte kann man nicht mit einem zunehmenden Grad von »Kovalenz« gleichsetzen. Die chemische Erfahrung würde z.B. auf ein Ansteigen des kovalenten Bindungsanteils in Richtung $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{J}^-$ hindeuten, in der spektrochemischen Serie ist die Reihenfolge der Halogenionen jedoch gerade umgekehrt.

Die angegebene Reihe der koordinierten Atome an den Liganden geht in Richtung abnehmender Atomradien, so daß sie mit einer rein elektrostatischen Interpretation des Ganges von Dq qualitativ in Übereinstimmung ist.

Der aus den Spektren empirisch ermittelte Dq -Wert ist somit eine komplexe Größe, die sich aus verschiedenen Beiträgen zusammensetzt (vgl. dazu auch S. 115):

1. Rein elektrostatische Effekte.

Lediglich diese wurden im erweiterten elektrostatischen Modell erfaßt. In das Störpotential gehen als Parameter die Abstände, Ladungen und Dipolmomente ein (vgl. dazu die expliziten Ausdrücke für Dq auf S. 66).

2. Effekte, die von σ -Bindungen zwischen Zentralion und einsamen Elektronenpaaren der Liganden herrühren.
3. Einfluß von dativen $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ -Bindungen (Metall \rightarrow Liganden).
4. Einfluß von dativen $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ -Bindungen (Liganden \rightarrow Metall).

Die unter 1., 2. und 3. genannten Einflüsse bewirken eine Vergrößerung von Dq , während der Einfluß 4. auf eine Verringerung des Feldstärkeparameters hinwirkt. Der in der erweiterten elektrostatischen Theorie ursprünglich allein berücksichtigte Einfluß von 1. liefert somit nur einen mehr oder weniger großen Beitrag zu Dq . Die Effekte 2. und 3. sind in Fällen starker Wechselwirkung, wie z.B. bei bestimmten Cyanokomplexen, nicht mehr voneinander separierbar.

Aus diesen Gründen ist eine Absolutberechnung der Dq -Werte praktisch nicht durchführbar. Dagegen kommt der halbempirischen Theorie, bei der man die Dq -Werte aus den gemessenen Spektren entnimmt, große praktische Bedeutung für die quantitative Diskussion der Lichtabsorption und anderer physikalischer und chemischer Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen zu.

b) Die nephelauxetische Serie

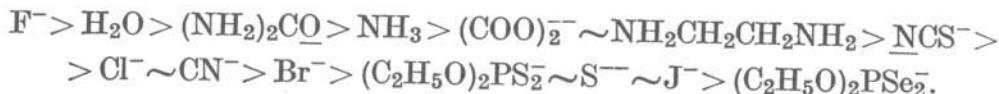
Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die aus den Emissionsspektren der freien Ionen bestimmten Werte der Racah-Parameter $B_{\text{fr. Ion}}$ nicht mit denjenigen Werten $B_{\text{kompl. Ion}}$ übereinstimmen, die man für die Komplexe aus den Absorptionsspektren ermittelt. Letztere Werte sind stets kleiner als die ersten (vgl. Tab. A.7). B enthält die Slaterschen Radialintegrale F_2 und F_4 (vgl. dazu S. 77). Unterschiedliche B -Werte für freie Zentralionen und für Zentralionen im Komplex bedeuten also, daß die radiale

Verteilung der d -Elektronen in verschiedenen Umgebungen verschieden ist. In den Termdiagrammen macht sich dies dadurch bemerkbar, daß für $\Delta = 0$ die Terme ^{2S+1}L nicht die gleichen Abstände aufweisen, die man aus den Emissionsspektren entnimmt, sondern daß geringere Termdifferenzen auftreten. Die kleineren Werte von $B_{\text{kompl. Ion}}$ gegenüber $B_{\text{fr. Ion}}$ deuten darauf hin, daß die Ladungswolke der d -Elektronen im Komplex wahrscheinlich infolge kovalenter Bindungseffekte ausgedehnter ist als im freien Ion (*d-Elektronen-Delokalisierung*). Diese u. a. auf OWEN [57], ORGEL [50] sowie TANABE u. SUGANO [51] zurückgehende Beobachtung veranlaßten SCHÄFFER und JØRGENSEN [58], eine Ordnung der verschiedenen Liganden nach abnehmenden Werten des Verhältnisses

$$\beta = \frac{B_{\text{kompl. Ion}}}{B_{\text{fr. Ion}}}$$

vorzunehmen.

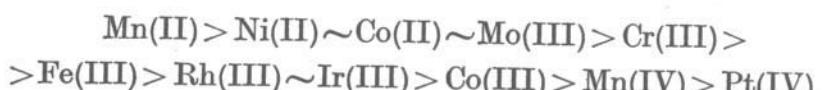
Man erhält auf diese Weise die folgende *nephelauxetische Serie (cloud expanding series)* der Liganden, die gewissermaßen die Tendenz derselben zur Ausbildung von kovalenter Bindung zwischen Zentralion und Liganden ausdrückt. Für ein bestimmtes Zentralion bestimmter Oxydationsstufe findet man:



Diese Serie geht im wesentlichen symbiotisch mit dem Grad der Elektronegativität derjenigen Atome der Liganden, die mit dem Zentralion koordinieren:



Es läßt sich – wenn auch mit gewissen Unsicherheiten – eine nephelauxetische Serie der Zentralionen angeben:



Sie zeigt eine Abnahme von β mit zunehmender Oxydationszahl.

Man kann den nephelauxetischen Effekt – gemessen durch die Größe β – näherungsweise als ein Produkt aus zwei Funktionen von jeweils nur einer Variablen ausdrücken [55]:

$$\beta \approx \varphi(\text{Liganden}) \cdot \eta(\text{Zentralion}).$$

[57] J. OWEN: Proc. Roy. Soc. (London) A 227 (1955) 183.

[58] C. E. SCHÄFFER u. C. K. JØRGENSEN: J. inorg. nucl. Chem. 8 (1958) 143; Supplemento a la Ricerca Scientifica 28° (1958) 143; Proc. Internat. Symposium on Co-ordination Compounds, Rom 1958.

Die nephelauxetische Serie entspricht wesentlich mehr den Vorstellungen des Chemikers von dem Auftreten kovalenter Bindungen als die spektrochemische Serie. Man sieht, daß z.B. F^- und H_2O am linken Ende der nephelauxetischen Serie stehen, d.h., daß ihre β -Werte sehr nahe bei 1 liegen. Komplexe mit mehr kovalent gebundenen Liganden, wie z.B. mit Br^- und J^- , stehen mehr in der Mitte bzw. am rechten Ende der Serie, d.h. besitzen β -Werte, die wesentlich kleiner als 1 sind. In der spektrochemischen Serie standen J^- und Br^- am linken Ende. Viele kovalenten Komplexverbindungen stehen dagegen in der spektrochemischen Serie unweit vor oder unweit nach H_2O , d.h. besitzen Dq -Werte, die von denjenigen der entsprechenden Aquokomplexe nicht sehr verschieden sind.

Wegen einer eingehenden Diskussion des nephelauxetischen Effektes sei der Leser auf JØRGENSEN (z.B. Advances in Chemical Physics V (1963), S. 67ff.) verwiesen.

JØRGENSEN unterscheidet folgende *zwei Gründe für die Erniedrigung der B-Werte bei Komplexionen gegenüber denjenigen der entsprechenden freien Ionen:*

1. Von den Liganden werden Elektronen zum Zentralion mehr oder weniger überführt. Dadurch wird die effektive Ladung des Zentralions erniedrigt, d.h., die Ladungszahl ist nicht mehr $Z = +1, +2, +3$ usw., sondern $Z^* < Z$ (*Central-field covalency*).
2. Es erfolgt eine Delokalisierung der d -Elektronen in Richtung der Liganden (σ -antibindende $d\gamma$ - und π -antibindende $d\varepsilon$ -Elektronen (*Symmetry-restricted covalency*)).

Die Beschreibung dieser Verhältnisse erfolgt zweckmäßig im Bilde der M.O.-Theorie (vgl. S. 103 ff.).

I.10. Intensitätsverhältnisse und Halbwertsbreiten

a) Intensität der $d \rightarrow d$ -Absorptionsbanden

Bei der Diskussion der Absorptionsspektren der Metallkomplexe haben wir gesehen, daß man außer den *normalen* Banden, die Übergängen zwischen Zuständen gleicher Multiplizität entsprechen, häufig auch weniger intensive *Interkombinationsbanden* findet, die Übergängen zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität zugeordnet werden.

Alle die den $d \rightarrow d$ -Übergängen entsprechenden Absorptionsbanden sind schwach, so daß es sich um in erster Näherung verbotene Übergänge handeln muß. Die normalen Banden besitzen Werte des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε , die nur selten über 200 hinausgehen. Die Interkombinationsbanden, wie wir sie am Beispiel der Cr^{3+} - und Mn^{2+} -Komplexe

(vgl. S. 48 und 52) kennengelernt haben, sind etwa um den Faktor 100 bis 1000 schwächer ($\epsilon \sim 10^{-2}$ bis 1).

Da es sich um Übergänge zwischen Zuständen handelt, die aus der Konfiguration d^N hervorgehen, haben alle Zustände gleiche Parität (gerade)*. Liegt ein sehr schwaches Ligandenfeld vor, so sind Auswahlregeln für die Spektren gültig, die denjenigen, die für die freien Atome bzw. Ionen gelten, weitgehend entsprechen. Folgende Arten von Übergängen sind im Prinzip zu diskutieren:

- a) Elektrische Dipolstrahlungsübergänge,
- b) Magnetische Dipolstrahlungsübergänge,
- c) Elektrische Quadrupolstrahlungsübergänge.

Bei den freien Ionen sind zwischen Zuständen gleicher Parität, die aus derselben Konfiguration hervorgehen, nur elektrische Quadrupol- und magnetische Dipolübergänge erlaubt. Nach der Laporteschen Regel sind elektrische Dipolstrahlungsübergänge zwischen Zuständen gleicher Parität verboten ($g \leftrightarrow g$; $u \leftrightarrow u$). Vgl. Anhang V., S. 502.

Ein unsymmetrisches elektrisches Feld kann jedoch die Inversionssymmetrie hinreichend stören, so daß die elektrischen Dipolstrahlungsübergänge damit nicht mehr streng verboten sind. Diese Situation liegt bei den Komplexverbindungen vor**. Für ein in einem Komplexion befindliches Metallion wird das Paritätsverbot durchbrochen. Die beiden miteinander kombinierenden Zustände müssen sich in ihren Symmetrieeigenschaften wenigstens in einer Komponente eines Translationsvektors unterscheiden***. Das Verbot wird dadurch aufgehoben, daß Zustände anderer Parität (z.B. p -Zustände) den d -Zuständen beigemischt sind. Eine solche Beimischung kann – worauf schon VAN VLECK [59] hingewiesen hat – durch

* Die Parität eines Zustandes gibt das Verhalten der zugehörigen Eigenfunktion bei Spiegelung am Koordinatenursprung (Inversionszentrum) an, d.h., wenn man die Ortskoordinaten x , y und z durch $-x$, $-y$ bzw. $-z$ ersetzt. Geht Ψ dabei in Ψ über, so ist die Parität gerade (g), geht Ψ in $-\Psi$ über, ungerade (u). Vgl. dazu Teil C, S. 500 ff.

** Daß es sich bei den $d \rightarrow d$ -Banden der Komplexverbindungen im allgemeinen nicht um magnetische Dipol- bzw. elektrische Quadrupol-Übergänge handeln kann, folgt für die normalen Banden aus einem Vergleich der experimentell bestimmten mit den theoretisch abgeschätzten Oszillatorenstärken für diese Übergänge. Die unter Annahme von magnetischen Dipol- und elektrischen Quadrupolübergängen berechneten Werte für die Oszillatorenstärken sind gegenüber den experimentellen Werten zu klein [51]. Nur elektrische Dipolstrahlung führt zu Oszillatorenstärken größer als $\sim 10^{-6}$.

*** Ein Übergang ist dann erlaubt, wenn das Produkt der Darstellungen der entsprechenden Symmetriegruppe der beiden miteinander kombinierenden Zustände die Darstellung des Übergangsmomentoperators enthält. Die Komponenten des Operators für elektrische Dipolstrahlung transformieren sich wie Translationen, d.h., wie die Komponenten eines Ortsvektors.

[59] J. H. VAN VLECK: J. phys. Chem. 41 (1937) 67.

1. Abwesenheit eines Symmetriezentrums und
2. Störung der vorhandenen Inversionssymmetrie durch Schwingungen geeigneter Rasse

hervorgerufen werden.

Bei einer großen Zahl von Komplexverbindungen liegt der erste Fall vor, d.h., statische hemiedrische Ligandenfelder sollten demnach hier der Hauptgrund für die Intensität der beobachteten Banden sein. Tetraedrische Komplexe, z.B. $[CoCl_4]^{2-}$ oder $[CuCl_4]^{2-}$, besitzen kein Symmetriezentrum. BALLHAUSEN u. LIEHR [60] haben für solche Fälle die Intensitäten theoretisch abgeschätzt, indem sie eine Mischung von $3d$ - mit $4p$ -Zuständen in Rechnung setzten.

Bei oktaedrischen Komplexen, wie z.B. $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ oder $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, liegt der zweite Fall vor. Hier ist das statische Feld praktisch holoedrisch, d.h., ein Symmetriezentrum ist vorhanden. Das Paritätsverbot kann nur durch asymmetrische Schwingungen geeigneter Rasse durchbrochen werden, d.h., dem statischen holoedrischen Feld werden auf diese Weise dynamische hemiedrische Störungen überlagert.

Bei trans-cis-Isomeren $[MA_2B_4]$, z.B. bei trans- $[Cren_2Cl_2]^+$ und cis- $[Cren_2Cl_2]^+$, zeigt stets das cis-Isomere etwas höhere Intensität als die trans-Verbindung (vgl. Abb. A.27). Daraus ist zu schließen, daß die statischen hemiedrischen Felder mit ein Grund für die Intensitätsverschiedenheit sind, denn bei der cis-Verbindung fehlt das beim trans-Isomeren vorhandene Symmetriezentrum.

Die hemiedrischen statischen Ligandenfelder scheinen jedoch nicht wesentlich für den Hauptanteil der Intensität einer paritätsverbotenen $d \rightarrow d$ -Bande verantwortlich zu sein. Dies folgt aus der Tatsache, daß Komplexe ohne Inversionszentrum, wie $[MA_5B]$ bzw. cis- $[MA_4B_2]$, nur wenig intensivere Banden besitzen als die holoedrischen Verbindungen $[MA_6]$ bzw. trans- $[MA_4B_2]$, (vgl. die entsprechenden Chrom(III)-Verbindungen Abb. A.25 und A.27).

Tetraedrische Komplexe hingegen absorbieren im Vergleich zu oktaedrischen in der Regel wesentlich stärker. Zum Beispiel sind beim Cobalt(II)-tetrachloro-Ion $[CoCl_4]^{2-}$ die beobachteten Intensitäten ca. 100mal stärker als beim Hexaquion $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ oder anderen oktaedrischen Komplexen, wie z.B. $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Die bei ~ 20000 bis 22000 cm^{-1} liegende Bande, die dem Übergang $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ zuzuordnen ist, besitzt Werte von ϵ_{max} von ~ 10 , während man beim Tetrachlorokomplex für die bei $\sim 15000\text{ cm}^{-1}$ liegende Bande $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ für ϵ_{max} einen Wert von ~ 600 findet (vgl. dazu Abb. A.54). Dies macht sich visuell dadurch bemerkbar, daß okta-

[60] C. J. BALLHAUSEN u. A. D. LIEHR: J. molec. Spectry. 2 (1958) 342.

edrische Cobalt(II)-Verbindungen meist schwach rosa gefärbt sind, während tetraedrische Komplexe eine intensiv blaue Farbe besitzen.

Die Spektren von Komplexen mit dreiwertigen Zentralionen sind in der Regel etwa um den Faktor 10 in ϵ intensiver als die Spektren entsprechender Komplexionen mit zweiwertigen Zentralionen. Außerdem beobachtet man

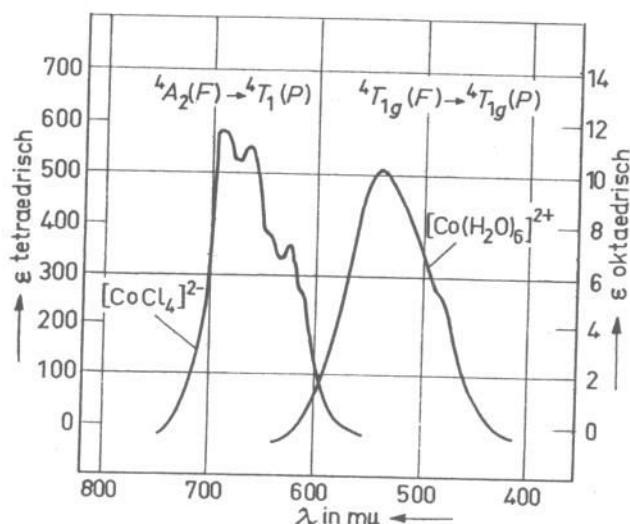


Abb. A.54. Spektren von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ im Bereich von 800 bis 400 m μ .

im allgemeinen eine Intensitätszunahme, wenn man zu Komplexen mit Liganden übergeht, die größere Dq -Werte besitzen. (Zum Beispiel ist das Spektrum eines Hexammin-Komplexes etwas intensiver als das eines Hexaquio-Ions.) Je größer also die Stärke des Ligandenfeldes ist, um so intensiver ist im allgemeinen die Absorption.

Die sehr geringe Intensität der Interkombinationsbanden wird dadurch verständlich, daß außer dem Paritätsverbot hier noch – da es sich um Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität handelt – das Interkombinationsverbot hinzukommt. Für das Auftreten solcher Banden ist die Spin-Bahn-Kopplung verantwortlich (vgl. Abschn. I. 11).

Den spineraubten normalen Banden ($\epsilon_{\text{max}} \sim 10$ bis 10^2 ; $\delta \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) entsprechen Oszillatorenstärken * von $f \sim 10^{-3}$ bis 10^{-5} , den schmalen Interkombinationsbanden, wie man sie z. B. bei Cr^{3+} -Komplexen findet ($\epsilon_{\text{max}} \sim 10^{-2}$

* Berechnet aus den gemessenen Absorptionsbanden nach $f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$
bzw., wenn man für die Banden Gaußsche Kurven annimmt, nach $f = 4,6 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\text{max}} \cdot \delta$ (ϵ_{max} = Wert des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ für das Bandenmaximum, δ = Halbwertsbreite in cm^{-1} (vgl. Fußnote S. 40), $\bar{\nu}$ = Wellenzahl in cm^{-1}).

bis 10^{-1} ; $\delta \sim 300 \text{ cm}^{-1}$) von $f \sim 10^{-7}$ bis 10^{-8} , den breiteren Interkombinationsbanden, z.B. beim $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ion, von $f \sim 10^{-6}$.

Für Übergänge, die als reine Elektronenübergänge verboten sind, die jedoch in Verbindung mit geeigneten asymmetrischen Schwingungen ermöglicht werden, ist zu erwarten, daß die Intensität entsprechender Absorptionsbanden temperaturabhängig sein sollte. Bei hinreichend tiefen Temperaturen sind die für einen solchen Übergang notwendigen Schwingungen teilweise eingefroren. HOLMES u. McCCLURE [61] haben derartiges bei verschiedenen kristallisierten Hydraten – z.B. bei $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – gefunden. Geht man von Zimmertemperatur auf 77°K herunter, so beobachtet man eine Abnahme der Oszillatorenstärke um 40 %.

Bei Verbindungen mit geringerer als kubischer Symmetrie kann man an geeignet orientierten Kristallen durch Untersuchungen mit polarisiertem Licht die Zuordnung der Banden zu bestimmten Übergängen prüfen. Solche Experimente sind vor allem von japanischen Forschern vorgenommen worden [62].

Zum Beispiel besitzt trans-[Coen₂X₂]⁺ (X = Cl, Br) tetragonale (D_{4h}) Symmetrie. Die Spektren dieser Ionen sind praktisch mit denjenigen der entsprechenden Tetrammine trans-[Co(NH₃)₄X₂]⁺ identisch. Die Perchlorate kristallisieren im monoklinen System, wobei die *a*-Achsen nahezu mit den vierzähligen Achsen des Komplexions zusammenfallen und die *b*-Achsen praktisch senkrecht zu diesen Achsen stehen. Wie bei den Chrom(III)-Komplexen (vgl. Abb. A. 55) beobachtet man beim Übergang vom $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - bzw. $[\text{Coen}_3]^{3+}$ -Ion zum tetragonalen Dichlorokomplex eine Aufspaltung der längstwelligen Bande ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$) in zwei Banden, wobei die längerwellige dem Übergang $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ und die kürzerwellige dem Übergang $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ entspricht. ($^1T_{1g}(O_h) \rightarrow ^1A_{2g}(D_{4h}) + ^1E_g(D_{4h})$; $^1A_{1g}(O_h) \rightarrow ^1A_{1g}(D_{4h})$).

Innerhalb der längerwälligen Bande bei $620 \text{ m}\mu$ beobachtet man die stärkste Absorption mit Licht, dessen elektrischer Vektor längs der *a*-Achse schwingt; merklich – wenngleich schwächer – wird auch Licht absorbiert, dessen Vektor in Richtung der *b*-Achse orientiert ist. Die kürzerwällige Bande bei $430 \text{ m}\mu$ verschwindet nahezu vollständig für in Richtung der *a*-Achse polarisiertes Licht, während in Richtung der *b*-Achse polarisiertes Licht starke Absorption ergibt (vgl. Abb. A. 55).

Dieses Verhalten stimmt mit der Zuordnung beider Banden überein. Der elektrische Vektor längs der *a*-Achse transformiert sich nach A_{2u} , während der dazu senkrechte Vektor sich nach E_u der Symmetriegruppe D_{4h} transformiert. Der Übergang nach $^1A_{2g}$ kann nur in Verbindung mit Schwingungen der Rasse α_{1u} (*a*-Achse) und ϵ_u (*b*-Achse) stattfinden, die gleichzeitig angeregt sind. Übergänge nach 1E_g können nur mit ϵ_u (*a*-Achse) oder $\alpha_{1u}, \alpha_{2u}, \beta_{1u}$ oder β_{2u} (*b*-Achse) stattfinden*. Daher kann der Übergang $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ nur mit

* Die Schwingungen werden mit $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ und ϵ entsprechend den irreduziblen Darstellungen A_1, A_2, B_1, B_2 und E der Symmetriegruppe D_4 bezeichnet.

[61] O. HOLMES u. D. S. McCCLURE: J. chem. Physics **26** (1957) 1686.

[62] S. YAMADA, A. NAKAHARA, Y. SHIMURA u. R. TSUCHIDA: Bull. chem. Soc. (Japan) **28** (1955) 222.

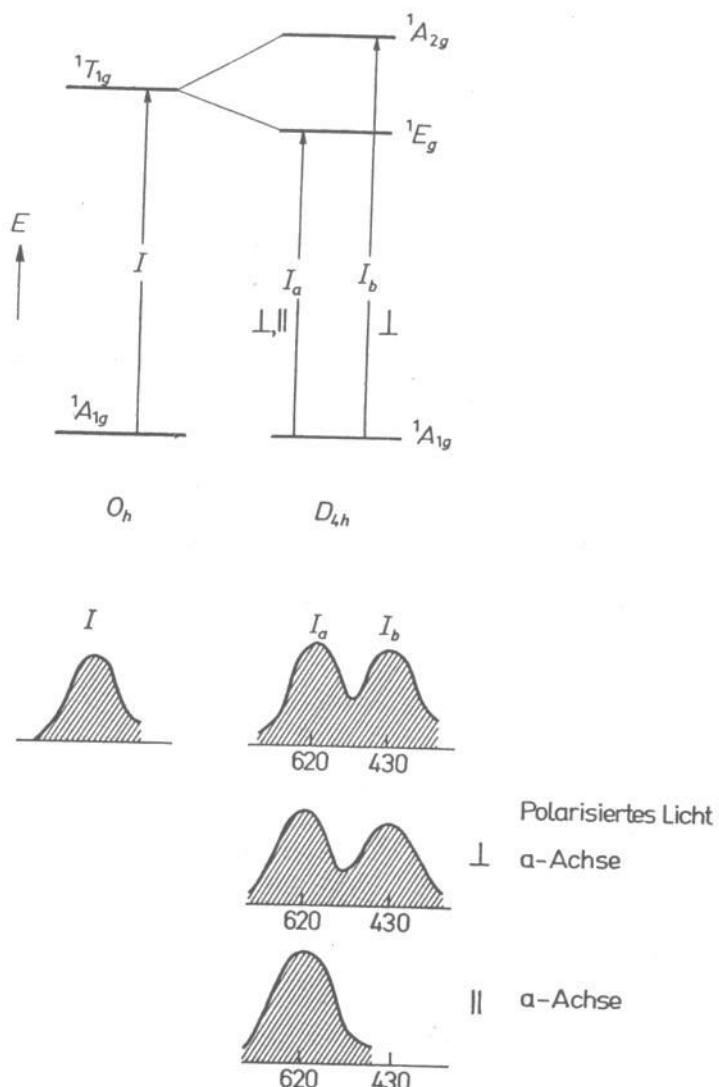


Abb. A.55. Untersuchungen an $\text{trans}-[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, mit polarisiertem Licht (schematisch).

Licht erfolgen, dessen Vektor in Richtung der b -Achse schwingt, während $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ mit Licht beider Orientierungen möglich sein sollte.

Aus den experimentellen Untersuchungen mit polarisiertem Licht geht somit hervor, daß der zur kürzerwelligen Bande bei $430 \text{ m}\mu$ gehörige angeregte Zustand $^1A_{2g}$ ist.

b) Halbwertsbreite der $d \rightarrow d$ -Banden

Ein weiteres Problem, das noch einer Diskussion bedarf, ist die Frage der Halbwertsbreite δ der Absorptionsbanden. In den Spektren der Übergangsmetallkomplexe findet man z. B. bei Chrom(III)-Verbindungen neben breiten Banden ($\delta \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) Interkombinationsbanden sehr geringer Halbwerts-

breite ($\delta \sim 300 \text{ cm}^{-1}$). Bei den kristallisierten Verbindungen, besonders, wenn man zu tiefen Temperaturen übergeht, beobachtet man scharfe Absorptionslinien. Außer bei den Chrom(III)-Komplexen (vgl. S. 49 ff. Abb. A.31, A.33) haben wir beim $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (vgl. S. 52 Abb. A.34) derartige spitze Banden kennengelernt.

Eine Erklärung für das gleichzeitige Auftreten breiter verwaschener und scharfer Banden bzw. Linien ist zuerst von TANABE u. SUGANO [51] und später von ORGEL [63] gegeben worden.

Wir wollen zunächst die Verhältnisse am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls betrachten. In Abb. A.56 sind schematisch die Potentialkurven mit eingezeichneten Schwingungsniveaus für den Grund- und den angeregten Zustand dargestellt. Haben beide Potentialkurven – wie dies im linken Teil der Abbildung zu sehen ist – Minima bei praktisch gleichen Werten des

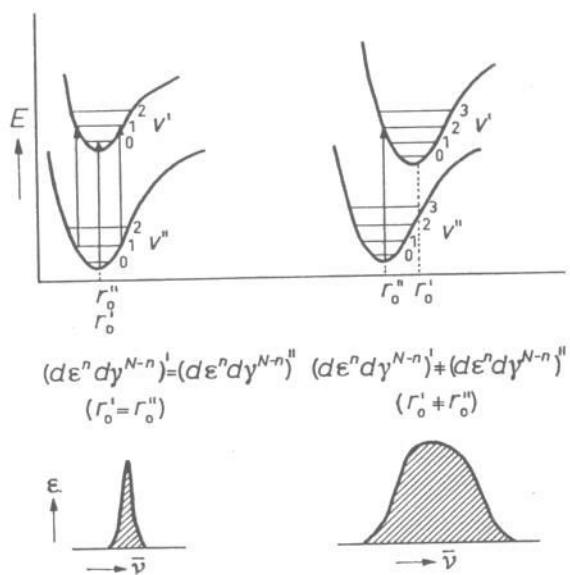


Abb. A.56. Zur Deutung der Halbwertsbreite.

Für die den Minima der Potentialkurven entsprechenden Kernabstände r'_0 und r''_0 gilt:

1. $n' > n''$ d.h. $(N-n)' < (N-n)''$ $r'_0 < r''_0$
2. $n' < n''$ d.h. $(N-n)' > (N-n)''$ $r'_0 > r''_0$

Fall 1. z.B. $\text{Mn}^{2+} O_h$ -Symmetrie

$$^6A_{1g}(\text{d}\varepsilon^3 \text{d}\gamma^2) \quad ^4T_{1g}(\text{d}\varepsilon^4 \text{d}\gamma) \quad n' = 4, (N-n)' = 1 \\ n'' = 3, (N-n)'' = 2$$

Fall 2. z.B. $\text{Cr}^{3+} O_h$ -Symmetrie

$$^4A_{2g}(\text{d}\varepsilon^3) \quad ^4T_{1g}(\text{d}\varepsilon^2 \text{d}\gamma) \quad n' = 2, (N-n)' = 1 \\ n'' = 3, (N-n)'' = 0$$

[63] L. E. ORGEL: J. chem. Physics 23 (1955) 1824.

Kernabstandes ($r_0' = r_0''$), so ist nach dem *Franck-Condon-Prinzip** ein Spektrum zu erwarten, das im wesentlichen dem 0–0-Übergang bzw. dem 1–1-Übergang (falls das erste angeregte Schwingungsniveau bei Zimmertemperatur schon besetzt ist) entspricht. Man sollte nur wenige Linien bzw. bei Modifikation durch thermische und andere Effekte eine relativ scharfe Bande erwarten. Unterscheiden sich dagegen die Gleichgewichtsabstände im Grundzustand und im angeregten Zustand ($r_0' \neq r_0''$) – wie dies im rechten Teil der Abbildung für den Fall größeren Kernabstandes im angeregten Zustand dargestellt ist –, so finden Übergänge zu einer größeren Zahl von Schwingungszuständen des angeregten Elektronenzustandes statt. Dadurch kommt es zu einer breiteren Absorptionsbande.

Für jeden z.B. aus einer oktaedrischen Ligandenfeldkonfiguration $d\epsilon^n d\gamma^{N-n}$ hervorgehenden Zustand des Komplexions bestimmt die Anzahl (n und $N-n$) der Elektronen in den beiden Einelektronenzuständen t_{2g} und e_g die Steigung der Kurve, die im ORGEL-Diagramm (vgl. S. 75) die Termenergie als Funktion der Feldstärke angibt. Es gilt in erster Näherung die Beziehung

$$\frac{d(\Delta E)}{d(Dq)} = -4n + 6(N-n).$$

Bei einem Elektronenübergang zwischen Zuständen mit verschiedener Steigung ändert sich die Elektronenverteilung auf die (t_{2g}) $d\epsilon$ - und (e_g) $d\gamma$ -Zustände. Das bedeutet aber, daß sich damit der Gleichgewichtsabstand Metallion-Ligand ändert, wenn man vom Grundzustand zum angeregten Zustand übergeht. Die Potentialkurven beider Zustände haben gegeneinander verschobene Minima (Abb. A.56 rechte Seite). In einem solchen Fall ($d\epsilon^n d\gamma^{N-n}' \neq (d\epsilon^n d\gamma^{N-n})''$) beobachtet man breite Absorptionsbanden. Je stärker der Unterschied zwischen den Steigungen $d(\Delta E)/d(Dq)$ der beiden Zustände ist, zwischen denen der Übergang stattfindet, um so größer sollte die Halbwertsbreite der betreffenden Bande sein. Erfolgt der Elektronenübergang zwischen Zuständen des Komplexions, die aus der gleichen Ligandenfeldkonfiguration ($d\epsilon^n d\gamma^{N-n}' = (d\epsilon^n d\gamma^{N-n})''$) hervorgehen, bei denen also die gleiche Verteilung der Elektronen auf die $d\epsilon$ - und $d\gamma$ -Zustände vorliegt, so ist der Kernabstand im unteren und oberen Zustand praktisch identisch (Abb. A.56 linke Seite). Man beobachtet dann scharfe Linien bzw. Banden geringer Halbwertsbreite.

Der erste Fall liegt bei den normalen spinnerlaubten Banden der Komplex-

* Das *Franck-Condon-Prinzip* besagt, daß wegen der geringen Masse der Elektronen, verglichen mit der großen Masse der Kerne, die mit der Elektronenanregung verbundene Änderung der Elektronenanordnung des Moleküls so schnell erfolgt, daß Lage und Geschwindigkeit der schweren Kerne sich während des Übergangs nicht merklich ändern.

ionen vor, während der zweite Fall bei einigen der spinverbotenen Banden vorkommt.

Als Beispiel betrachten wir die Verhältnisse bei oktaedrischen Chrom(III)-Komplexen. Der Grundzustand ${}^4A_{2g}$ geht aus der Konfiguration $d\epsilon^3$ hervor, die beiden angeregten Zustände ${}^4T_{2g}$ und a^4T_{1g} aus $d\epsilon^2d\gamma$, bzw. der höhere $b\,{}^4T_{1g}$ -Term aus $d\epsilon\,d\gamma^2$ (vgl. dazu Abb. A.32 S. 50). Die Übergänge ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ bzw. ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ führen zu breiten Banden mit Halbwertsbreiten von ~ 3000 bis 4000 cm^{-1} . Auch im Kristall beobachtet man beim Übergang zu tieferen Temperaturen keine wesentliche Verminderung der Halbwertsbreite.

Die schwachen, spinverbotenen Banden bei ~ 650 – $680\text{ m}\mu$ entsprechen Übergängen nach 2E_g (bzw. ${}^2T_{1g}$). Diese Zustände gehen ebenfalls aus der Konfiguration $d\epsilon^3$ hervor. Die Banden haben eine sehr geringe Halbwertsbreite (~ 200 – 300 cm^{-1}). In kristallisierten Chrom(III)-Verbindungen beobachtet man – besonders, wenn man zu tiefen Temperaturen übergeht – Linien (vgl. Abb. A.31, A.33 S. 49 ff.), die so scharf sind, daß man daran Zeeman-Aufspaltungen untersuchen kann.

Bei oktaedrischen Cobalt(III)-Verbindungen findet man zwei breite Banden, die Übergänge ${}^1A_{1g}(d\epsilon^6) \rightarrow {}^1T_{1g}(d\epsilon^5\,d\gamma)$ bzw. ${}^1T_{2g}(d\epsilon^5\,d\gamma)$ entsprechen. Im langwelligen Spektralbereich am Abfall der langwelligen ersten Bande liegt – ähnlich wie bei den Chrom(III)-Komplexen – eine spinverbotene Interkombinationsbande, die einem Singulett \rightarrow Triplet-Übergang entspricht. Sie besitzt aber eine Halbwertsbreite, die mit derjenigen der beiden spinerlaubten Banden vergleichbar ist. Dies ist verständlich, da ihr Auftreten dem Übergang ${}^1A_{1g}(d\epsilon^6) \rightarrow {}^3T_{1g}(d\epsilon^5\,d\gamma)$ zuzuschreiben ist. Abb. A.57 zeigt

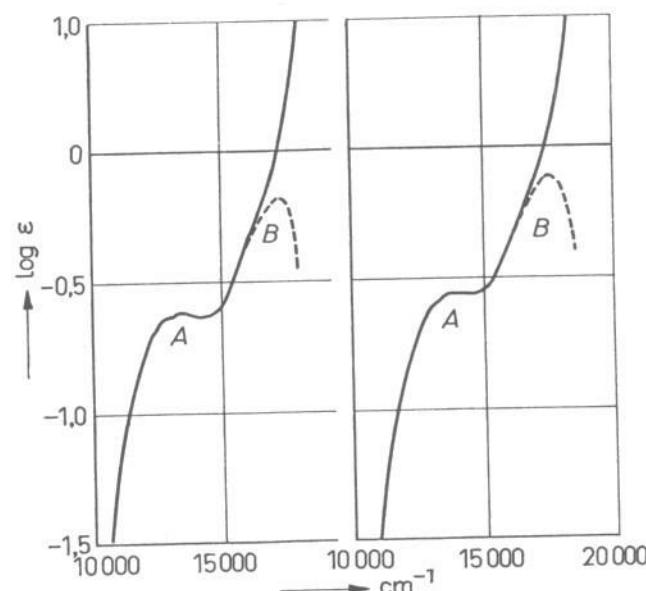


Abb. A.57. Die Interkombinationsbanden ${}^1A_{1g}(d\epsilon^6) \rightarrow {}^3T_{1g}(d\epsilon^5\,d\gamma)$ der Komplexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Co en}_3]^{3+}$

die Spektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Coen}_3]^{3+}$ im Bereich dieser Interkombinationsbande.

Mit diesen Vorstellungen kann man qualitativ die Unterschiede in den Halbwertsbreiten der spinverbotenen Banden im Spektrum des $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ions verstehen [63]. Aus dem Spektrum ergibt sich die nachstehende Reihenfolge von Banden zunehmender Halbwertsbreite, wenn man den zugehörigen angeregten Zustand angibt (vgl. Abb. A.58):

$${}^4G(A_{1g}) \approx {}^4G(E_g) < {}^4D(E_g) < {}^4D(T_{2g}) < {}^4G(T_{2g}) < {}^4G(T_{1g}).$$

Anhand des Termendiagramms für Mn^{2+} (Abb. A.50) erkennt man, daß die Zunahme der Halbwertsbreite symbat geht mit der Zunahme der Steigung der $E = f(Dq)$ -Kurven für den Dq -Wert von ca. 780 cm^{-1} , der für das Hexaquioion zutreffend ist.

Am breitesten ist die längstwellige Bande bei 18800 cm^{-1} ${}^6A_{1g}(d\varepsilon^3 d\gamma^2) \rightarrow {}^4T_{1g}(d\varepsilon^4 d\gamma)$, dann folgt die Bande bei 23000 cm^{-1} ${}^6A_{1g}(d\varepsilon^3 d\gamma^2) \rightarrow {}^4T_{2g}(d\varepsilon^4 d\gamma)$. Die sehr scharfen Banden bei 24900 und 25150 cm^{-1} entsprechen den

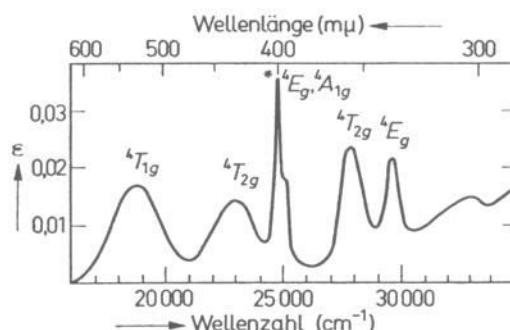


Abb. A.58. Spektrum von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Übergängen ${}^6A_{1g}(d\varepsilon^3 d\gamma^2) \rightarrow {}^4E_g$, ${}^4A_{1g}(d\varepsilon^3 d\gamma^2)$. Ebenfalls sehr spitz ist die bei 29700 cm^{-1} liegende Bande ${}^6A_{1g}(d\varepsilon^3 d\gamma^2) \rightarrow {}^4E_g(d\varepsilon^3 d\gamma^2)$. Gleiche Konfiguration für den Grund- und den angeregten Zustand gehört auch zu der bei 28000 cm^{-1} gelegene Bande, die einem Übergang nach ${}^4T_{2g}(d\varepsilon^3 d\gamma^2)$ zuzuordnen ist.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß für die spektrale Verschiebung der spinnerlaubten Banden bei Änderung der Ligandenart derselbe Faktor ausschlaggebend ist, der die Halbwertsbreite bestimmt. Beides hängt von der Größe $d(\Delta E)/d(Dq)$ ab. Somit stehen die spektrochemische Serie der Liganden und die Bandenbreite in engem Zusammenhang. Nach dem Gesagten ist klar, daß man, je breiter eine Bande ist, eine um so größere Verschiebung beobachtet, wenn man die Liganden durch andere, in der spektrochemischen Serie benachbarte ersetzt. Dies gilt aber nur für spinnerlaubte Banden, bei denen die Richtung der Verschiebung stets dieselbe ist. Für spinverbotene Banden kann $d(\Delta E)/d(Dq)$ Null oder sogar negativ sein.

