Erwin Riedel

Anorganische Chemie

4. Auflage

Walter de Gruyter · Berlin · New York 1999

Tabelle 2.5 Radienquotienten r_K/r_A einiger AB_2-Ionenkristalle

Fluorit-Struktur		Rutil-Struktur				Cristobalit-Struktur	
$r_K/r_A > 0{,}73$		$r_K/r_A = (0{,}41-0{,}73)$				$r_K/r_A = (0{,}22-0{,}41)$	
BaF_2	1,02	MnF_2	0,62	$CaBr_2$	0,51	SiO_2	0,29
PbF_2	0,89	FeF_2	0,59	SnO_2	0,49	BeF_2	0,26
SrF_2	0,85	PbO_2	0,56	MgH_2	0,47		
$BaCl_2$	0,75	ZnF_2	0,56	WO_2	0,46		
CaF_2	0,75	CoF_2	0,56	TiO_2	0,44		
CdF_2	0,71	$CaCl_2$	0,55	VO_2	0,42		
UO_2	0,69	MgF_2	0,54	CrO_2	0,39		
$SrCl_2$	0,62	NiF_2	0,52	MnO_2	0,38		
				GeO_2	0,38		

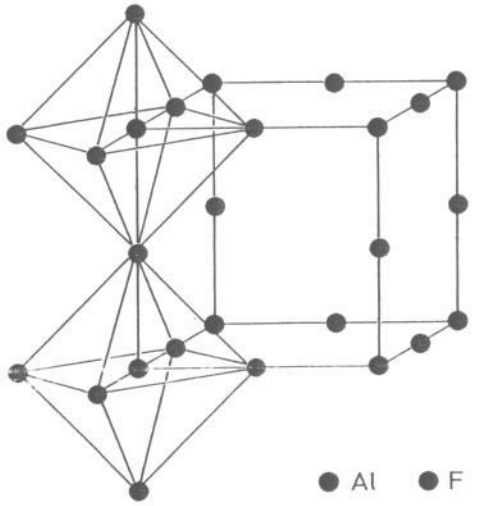


Abbildung 2.16 Idealisierter Aluminiumfluorid-Typ (AlF_3). Jedes Al^{3+}-Ion ist von $6F^-$-Ionen oktaedrisch umgeben. Die AlF_6-Oktaeder sind über gemeinsame Ecken dreidimensional verknüpft. Die F^--Ionen sind linear von zwei Al^{3+}-Ionen koordiniert.

Die wichtigste **A_2B_3-Struktur** ist die Korund (α-Al_2O_3)-Struktur (Abb. 2.17). In ihr kristallisieren die Oxide Cr_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_3, α-Fe_2O_3, α-Ga_2O_3 und Rh_2O_3.

Zwei häufig auftretende Strukturen sind die **Perowskit-Struktur** und die **Spinell-Struktur**. In beiden Strukturen treten Kationen in zwei verschiedenen Koordinationszahlen auf. Verbindungen mit Perowskit-Struktur (Abb. 2.18) haben die Zusammensetzung ABX_3. Typische Vertreter des Perowskit-Typs sind die Verbindungen

$$\overset{+1+2}{KMgF_3},\quad \overset{+1+2}{KNiF_3},\quad \overset{+1+5}{NaWO_3},\quad \overset{+2+4}{BaTiO_3},\quad \overset{+2+4}{CaSnO_3},\quad \overset{+3+3}{LaAlO_3}$$

Die Kationen können Ladungszahlen von +1 bis +5 haben, die Summe der Ladungen der A- und B-Ionen muß aber immer gleich der Summe der Ladungen der Anionen sein. Das kleinere der beiden Kationen hat die Koordinationszahl 6, das größere die Koordinationszahl 12. Ein Perowskit mit gemischtem Anionengitter ist $\overset{+2+3}{BaScO_2F}$.

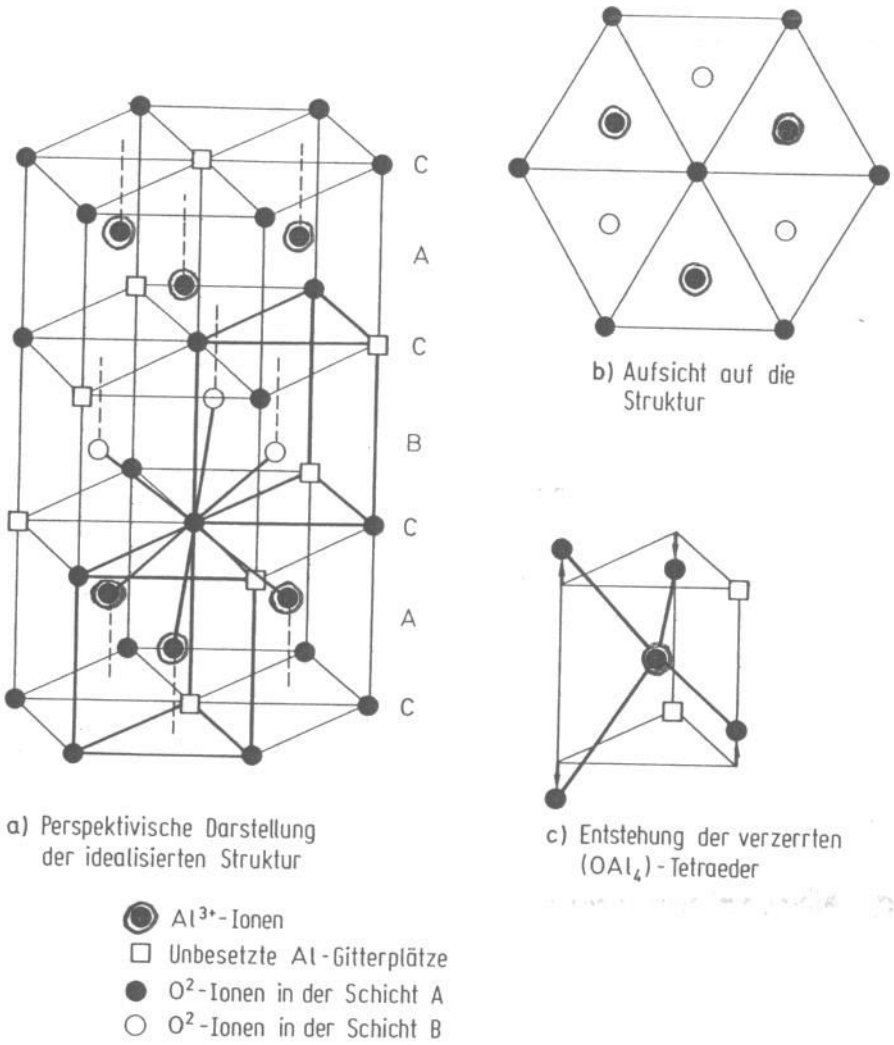


Abbildung 2.17 Korund-Typ (α-Al_2O_3) KZ 6 : 4
Die Sauerstoffionen bilden Schichten dichtester Packung, die in zwei Lagen übereinandergestapelt sind: ABAB... (hexagonal-dichteste Kugelpackung; vgl. Abschn. 2.4.2). Zwischen je zwei Sauerstoffschichten befindet sich eine Aluminiumschicht C, in der jeder dritte Platz unbesetzt ist. Die Al^{3+}-Ionen einer Schicht bilden Sechserringe, deren Mittelpunkte unbesetzt sind. In den aufeinanderfolgenden Schichten sind für die Leerstellen □ die drei Lagemöglichkeiten realisiert. Die Al^{3+}-Ionen sind oktaedrisch von O^{2-}-Ionen koordiniert. In der idealen Struktur hätten die O^{2-}-Ionen eine prismatische Umgebung mit zwei unbesetzten Punktlagen. Durch die in c) dargestellte Verschiebung der Al^{3+}-Ionen wird die Koordination annähernd tetraedrisch. Die Al-Sechserringe sind dadurch gewellt.

Sind die A-Kationen nur wenig größer als die B-Kationen, dann tritt bei den Verbindungen ABX_3 die **Ilmenit-Struktur** auf, die mit der Korund-Struktur eng verwandt ist. Alle Kationen sind oktaedrisch koordiniert. Beispiele: $FeTiO_3$, $MgTiO_3$, $NiMnO_3$, $LiNbO_3$.

Die Spinell-Struktur (Abb. 2.19) tritt bei Verbindungen der Zusammensetzung AB_2X_4 auf. In den Oxiden AB_2O_4 mit Spinell-Struktur müssen durch die Kationen

Trotz der großen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Bor und den Nichtmetallen bildet es keine Salze mit B^{3+}-Kationen. Ursache ist die zu kleine Koordinationszahl von B^{3+} (vgl. S. 129).

Der saure Charakter der Oxide und Hydroxide nimmt mit Z ab. $B(OH)_3$ hat saure Eigenschaften, $Al(OH)_3$ und $Ga(OH)_3$ sind amphoter, $In(OH)_3$ und $Tl(OH)_3$ überwiegend basisch. Entsprechend dem Charakter der Hydroxide reagieren die Salze sauer. Die Basizität ist in der Oxidationszahl +1 stärker, Tl(OH) ist eine starke Base.

Für kovalente Verbindungen stehen sp^2-Hybridorbitale zur Verfügung, und die Koordination ist trigonal-planar. Diese Verbindungen enthalten eine Elektronenlücke, sie sind daher starke Lewis-Säuren. Der Elektronenmangel ist ganz wesentlich für die Strukturen und Reaktionen der kovalenten Verbindungen.

In einer Reihe von Eigenschaften ähnelt Bor dem Silicium mehr als seinem Homologen Aluminium (*Schrägbeziehung* im PSE).

Elektronegativitäten: B 2,0; Si 1,7; Al 1,5. Bor und Silicium sind harte, hochschmelzende Halbmetalle mit Halbleitereigenschaften. Aluminium ist ein typisches, duktiles Metall. B und Si bilden zahlreiche flüchtige Wasserstoffverbindungen, von Al ist nur ein polymeres Hydrid bekannt. BCl_3 ist wie $SiCl_4$ flüssig, monomer, hydrolyseempfindlich. $AlCl_3$ kristallisiert in einer Schichtstruktur und ist in der flüssigen und gasförmigen Phase dimer. B_2O_3 neigt wie SiO_2 zur Glasbildung.

Nicht nur unter den Elementen der Gruppe nimmt Bor eine Sonderstellung ein. Seine Modifikationen, die Wasserstoffverbindungen, die Carbaborane und die Metallboride sind einzigartig und es gibt dafür keine Analoga bei allen anderen Elementen des PSE.

4.8.2 Vorkommen

Wegen ihrer Reaktionsfähigkeit kommen die Elemente der 3. Hauptgruppe nicht elementar vor.

Natürliche Borverbindungen sind Borate. Die wichtigsten Mineralien sind Kernit $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, Borocalcit $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, Colemanit $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$. Hauptförderländer sind die USA und die Türkei. Borsäure H_3BO_3 findet man in heißen Quellen.

Aluminium ist das häufigste Metall der Erdrinde und das dritthäufigste Element überhaupt. Es ist Bestandteil der Feldspate, Glimmer und Tonmineralien (vgl. Silicate, Abschn. 4.7.10.2). Relativ selten kommt Al_2O_3 (Tonerde) als Korund und Schmirgel (mit Eisenoxid und Quarz verunreinigt) vor. Gut ausgebildete und gefärbte Al_2O_3-Kristalle sind *Edelsteine*: Rubin (rot), Saphir (blau). Die Naturvorräte an Kryolith Na_3AlF_6 sind weitgehend abgebaut. Das wichtigste *Ausgangsmaterial zur Aluminiumgewinnung ist Bauxit.* Es ist ein Gemenge aus Aluminiumhydroxidoxid AlO(OH) (Böhmit und Diaspor) und Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$ (Hydrargillit) mit Beimengungen an Tonmineralien und Eisenoxiden. Die Weltförderung lag 1986 bei $91 \cdot 10^6$ t (36% in Australien).

Aluminiumhydroxidoxid AlO(OH)

Es gibt zwei, auch in der Natur vorkommende kristalline Modifikationen: **Diaspor α-AlO(OH)** und **Böhmit γ-AlO(OH)**. In beiden ist Al oktaedrisch von O und OH koordiniert.

Aluminiumoxid Al_2O_3

Durch Entwässern von Hydrargillit oder Böhmit entsteht γ-Al_2O_3.

$$\underset{\text{Hydrargillit}}{2\gamma Al(OH)_3} \xrightarrow[-3H_2O]{400\,°C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xleftarrow[-2H_2O]{400\,°C} \underset{\text{Böhmit}}{2\gamma\text{-}AlO(OH)}$$

γ-Al_2O_3 ($\Delta H_B^\circ = -1654$ kJ/mol) ist ein weißes, in Wasser unlösliches, in starken Säuren und Laugen lösliches, hygroskopisches Pulver. Je nach Darstellung sind die Teilchengrößen verschieden und starke Gitterstörungen vorhanden. Es ist oberflächenreich und besitzt ein gutes Adsorptionsvermögen (aktive Tonerde). Es wird als *Trägermaterial für Katalysatoren* verwendet. γ-Al_2O_3 kristallisiert in einer fehlgeordneten Spinellstruktur (vgl. Abb. 2.19), in der ein Teil der Oktaederplätze im Spinellgitter statistisch unbesetzt sind: $Al(Al_{5/3}\,\square_{1/3})O_4$ ($\square$ = Leerstelle). γ-Al_2O_3 kommt in der Natur nicht vor.

Beim Glühen über 1000 °C wandelt sich γ-Al_2O_3 in α-Al_2O_3 (Korund) um.

$$\gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1000\,°C} \alpha\text{-}Al_2O_3 \qquad \Delta H^\circ = -23\ \text{kJ/mol}$$

Aus Diaspor entsteht schon bei 500 °C α-Al_2O_3.

$$\underset{\text{Diaspor}}{2\alpha\text{-}AlO(OH)} \xrightarrow[-H_2O]{500\,°C} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Korund, α-Al_2O_3 (Smp. 2045 °C; $\Delta H_B^\circ = -1677$ kJ/mol) ist sehr hart, wasser-, säure- und basenunlöslich und nicht hygroskopisch.

Im Kristallgitter des Korunds (vgl. Abb. 2.17) bilden die Sauerstoffionen eine hexagonal-dichte Kugelpackung, also eine Schichtenfolge ABAB... Von den vorhandenen oktaedrischen Lücken werden $^2/_3$ von Al^{3+}-Ionen besetzt. Im Korrundgitter kristallisieren auch die Oxide α-Fe_2O_3, V_2O_3, Ti_2O_3, Cr_2O_3, Rh_2O_3, α-Ga_2O_3.

Technisch wird α-Al_2O_3 in großen Mengen aus Bauxit hergestellt. Der größte Teil dient zur Aluminiumgewinnung, der Rest zur Herstellung von Schleif- und Poliermitteln sowie hochfeuerfester Geräte (*Sinterkorund*). Dazu wird Al_2O_3 im elektrischen Ofen geschmolzen, nach dem Erkalten wird das Material nach Bedarf zerkleinert. Geräte aus Korund werden durch Sintern bei 1800 °C hergestellt. Aus Schmelzen von Al_2O_3 mit kleinen Mengen von Metalloxiden lassen sich durch Einkristallzüchtung gefärbte, *künstliche Edelsteine* herstellen, z. B. Rubin (enthält Cr^{3+}), Saphir (enthält Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}). Rubine werden auch in der Uhrenindustrie, als Spinndüsen und als Lasermaterial verwendet.

orientiert. Für die beiden Fe-Untergitter folgt daraus mit $n_B(\mathrm{Fe}) = 5$ das Sättigungsmoment

$$\mu_{\mathrm{Fe}} = (3n_B(\mathrm{Fe}) - 2n_B(\mathrm{Fe}))\,\mu_B = 5\,\mu_B$$

Berücksichtigt man auch für die Lanthanoide (Ln) nur die Spinmomente, erhält man das Gesamtmoment nach

$$\mu_{\mathrm{Ges}} = n_B\,\mu_B$$

mit $\quad n_B = |3n_B(\mathrm{Ln}) - 5|$

$n_B(\mathrm{Ln}) = 2S$ ist gleich der Zahl ungepaarter Elektronen der Ln^{3+}-Ionen (vgl. Tab. 5.9).

	Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$n_B(\mathrm{Ln})$	0	7	6	5	4	3	2	1	0
n_B theor.	5	16	13	10	7	4	1	2	5
n_B exp.	4,72	16	18,2	16,4	15,2	10,4	1,2	0	5

Berechnete und gemessene magnetische Momente stimmen nur überein, wenn das Bahnmoment L = 0 beträgt. Bei allen anderen Lanthanoid-Ferriten ist das gemessene magnetische Moment wesentlich größer als der spin-only-Wert. Das Bahnmoment ist nur teilweise durch das Kristallfeld unterdrückt und liefert unterschiedlich zu Ferriten mit Spinellstruktur einen erheblichen Beitrag zum Gesamtmoment.

Der Neodym-YAG-Laser besteht aus Yttrium-Aluminium-Granat ($Y_3Al_5O_{12}$), in dem Y^{3+} durch etwas Nd^{3+} substituiert ist.

Antiferromagnetismus

Unterhalb der Néel-Temperatur T_N erfolgt eine spontane antiparallele Kopplung gleich großer Momente in einem Weissschen Bereich. Beim absoluten Nullpunkt ist die Ausrichtung vollkommen und es resultiert Diamagnetismus. Mit zunehmender Temperatur und damit zunehmender Wärmebewegung ist die Kopplung gestört, die Suszeptibilität χ nimmt zu und durchläuft bei T_N ein Maximum. Oberhalb T_N bricht die Spinordnung zusammen, die Substanz verhält sich normal paramagnetisch, mit zunehmender Temperatur nimmt χ ab (Abb. 5.8). Bei Antiferromagnetika resultiert aus der Spinkopplung keine magnetische Polarisation und im äußeren Feld erfolgt keine makroskopische Magnetisierung.

Antiferromagnetisch sind z. B. MnO (vgl. Abschn. 5.3), CoO, NiO, α-Fe_2O_3, FeF_2. Ihre Néel-Temperaturen betragen 122 K, 292 K, 523 K, 953 K und 80 K.

5.2 Mößbauerspektroskopie

Das beim Übergang eines angeregten Kernzustandes (Quelle) in den Grundzustand emittierte γ-Quant kann von einem gleichen Kern im Grundzustand (Absorber) absorbiert werden. Emission und Absorption müssen rückstoßfrei erfolgen (Abb. 5.12).

Beispiel MnO:

MnO ist antiferromagnetisch, die Néel-Temperatur beträgt 120 K. Das Beugungsdiagramm oberhalb der Néel-Temperatur kommt nur durch Kernstreuung zustande. Es ist dem Röntgenbeugungsdiagramm analog. Unterhalb der Néel-Temperatur überlagert sich der Kernstreuung die magnetische Streuung, es treten zusätzliche Reflexe auf (Abb. 5.16a). Die magnetische Elementarzelle von MnO und der Ordnungszustand der Spins ist in der Abb. 5.16b dargestellt.

5.4 Komplexverbindungen

5.4.1 Aufbau und Eigenschaften von Komplexen

Komplexverbindungen werden auch als *Koordinationsverbindungen* bezeichnet. *Ein Komplex besteht aus dem Koordinationszentrum und der Ligandenhülle. Das Koordinationszentrum kann ein Zentralatom oder ein Zentralion sein. Die Liganden sind Ionen oder Moleküle.* Die Anzahl der vom Zentralteilchen chemisch gebundenen Liganden wird Koordinationszahl (KZ) genannt.

Beispiele:

Koordinationszentrum	Ligand	Komplex	KZ
Al^{3+}	F^-	$[AlF_6]^{3-}$	6
Cr^{3+}	NH_3	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	6
Fe^{3+}	H_2O	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	6
Ni	CO	$Ni(CO)_4$	4
Ag^+	CN^-	$[Ag(CN)_2]^-$	2

Komplexionen werden in eckige Klammern gesetzt. Die Ladung wird außerhalb der Klammer hochgestellt hinzugefügt. Sie ergibt sich aus der Summe der Ladungen aller Teilchen, aus denen der Komplex zusammengesetzt ist.

Komplexe sind an ihren typischen Eigenschaften und Reaktionen zu erkennen.

Farbe von Komplexionen. Komplexionen sind häufig charakteristisch gefärbt. Eine wäßrige $CuSO_4$-Lösung z. B. ist schwachblau gefärbt. Versetzt man diese Lösung mit NH_3, entsteht eine tiefblaue Lösung. Die Ursache für die Farbänderung ist die Bildung des Ions $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Eine wäßrige $FeSO_4$-Lösung ist grünlich gefärbt. Mit CN^--Ionen bildet sich der gelb gefärbte Komplex $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Elektrolytische Eigenschaften. Mißt man beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung, die $K_4[Fe(CN)_6]$ enthält, so entspricht die Leitfähigkeit nicht einer Lösung, die Fe^{2+}-, K^+- und CN^--Ionen enthält, sondern einer Lösung mit den

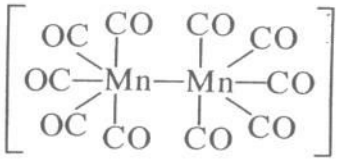
Ionen K^+ und $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Das Komplexion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ist also in wäßriger Lösung praktisch nicht dissoziiert.

Ionenreaktionen. Komplexe dissoziieren in wäßriger Lösung oft in so geringem Maße, daß die typischen Ionenreaktionen der Bestandteile des Komplexes ausbleiben können, man sagt, die Ionen sind „maskiert". Ag^+-Ionen z. B. reagieren mit Cl^--Ionen zu festem AgCl. In Gegenwart von NH_3 bilden sich $[Ag(NH_3)_2]^+$-Ionen, und mit Cl^- erfolgt keine Fällung von AgCl. Ag^+ ist maskiert. Fe^{2+} bildet mit S^{2-} in ammoniakalischer Lösung schwarzes FeS. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ gibt mit S^{2-} keinen Niederschlag von FeS. Fe^{2+} ist durch Komplexbildung mit CN^- maskiert. An Stelle der für die Einzelionen typischen Reaktionen gibt es statt dessen charakteristische Reaktionen des Komplexions. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ z. B. reagiert mit Fe^{3+} zu intensiv gefärbtem Berliner Blau $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

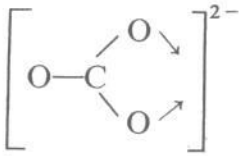
Die bisher besprochenen Komplexe besitzen nur ein Koordinationszentrum. Man nennt diese Komplexe *einkernige Komplexe.*

Mehrkernige Komplexe besitzen mehrere Koordinationszentren. Ein Beispiel für einen zweikernigen Komplex ist das

Carbonylmangan $Mn_2(CO)_{10}$



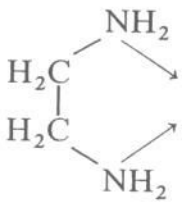
Die bisher besprochenen Liganden H_2O, NH_3, F^-, CN^- und CO besetzen im Komplex nur eine Koordinationsstelle. Man nennt sie daher *einzähnige Liganden.* Liganden, die mehrere Koordinationsstellen besetzen, nennt man *mehrzähnige Liganden.* Ein zweizähniger Ligand ist beispielsweise das CO_3^{2-}-Anion:



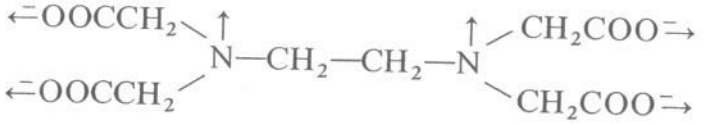
Mehrzähnige Liganden, die mehrere Bindungen mit dem gleichen Zentralteilchen ausbilden, wodurch ein oder mehrere Ringe geschlossen werden, nennt man *Chelatliganden* (chelat, gr. Krebsschere).

Beispiele für Chelatliganden:

Ethylendiamin („en") ist zweizähnig.



Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) ist sechszähnig.



Die Atome, die mit dem Zentralteilchen koordinative Bindungen eingehen können, sind durch einen Pfeil markiert. Abb. 5.17 zeigt den räumlichen Bau eines EDTA-Komplexes.

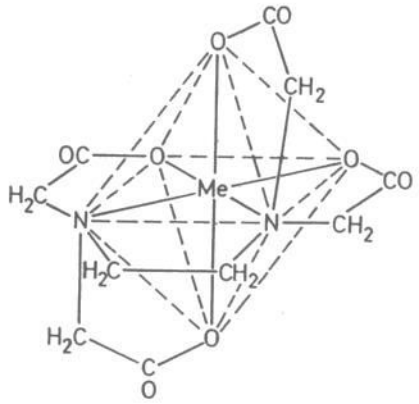


Abbildung 5.17 Räumlicher Bau des Chelatkomplexes $[Me(EDTA)]^{2-}$.

5.4.2 Nomenklatur von Komplexverbindungen

Für einen Komplex wird zuerst der Name der Liganden und dann der des Zentralatoms angegeben. Anionische Liganden werden durch Anhängen eines o an den Stamm des Ionennamens gekennzeichnet.

Beispiele für die Bezeichnung von Liganden:

F^-	fluoro	H_2O	aqua
Cl^-	chloro	NH_3	ammin
OH^-	hydroxo	CO	carbonyl
CN^-	cyano		

Die Anzahl der Liganden wird mit vorangestellten griechischen Zahlen (mono, di, tri, tetra, penta, hexa) bezeichnet. Die Oxidationszahl des Zentralatoms wird am Ende des Namens mit in Klammern gesetzten römischen Ziffern gekennzeichnet.

Schema für kationische Komplexe am Beispiel von $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

Di	ammin	silber	(I)	–	chlorid
Anzahl der Liganden	Ligand	Zentral-teilchen	Oxidations-zahl	–	Anion
Kationischer Komplex				–	Anion

Weitere Beispiele:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	Tetraamminkupfer(II)
$[Ni(CO)_4]$	Tetracarbonylnickel(0)
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	Hexaaquachrom(III)-chlorid

(Die Zahl der Cl-Atome braucht nicht bezeichnet zu werden, sie ergibt sich aus der Ladung des Komplexes.)

In negativ geladenen Komplexen endet der Name des Zentralatoms auf -at. Er wird in einigen Fällen vom lateinischen Namen abgeleitet.

Schema für anionische Komplexe am Beispiel von $Na[Ag(CN)_2]$.

Natrium	–	di	cyano	argent	at	(I)
Kation	–	Anzahl der Liganden	Ligand	Zentral-teilchen	at	Oxidations-zahl
Kation	–	Anionischer Komplex				

Weitere Beispiele:

$[CoCl_4]^{2-}$	Tetrachlorocobaltat(II)
$[Al(OH)_4]^-$	Tetrahydroxoaluminat(III)
$K_4[Fe(CN)_6]$	Kalium-hexacyanoferrat(II)

(Die Zahl der K-Atome wird nicht bezeichnet. Sie ergibt sich aus der Ladung -4 des Komplexes.)

Bei verschiedenen Liganden ist die Reihenfolge alphabetisch.

Beispiel:

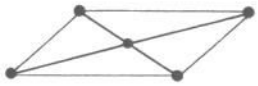
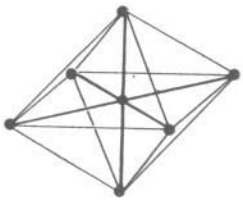
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$	Tetraaquadichlorochrom(III)

5.4.3 Räumlicher Bau von Komplexen, Isomerie

Häufige Koordinationszahlen in Komplexen sind 2, 4 und 6. Die räumliche Anordnung der Liganden bei diesen Koordinationszahlen ist linear, tetraedrisch oder quadratisch-planar und oktaedrisch. Beispiele für solche Komplexe sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Für die meisten Ionen gibt es bei wechselnden Liganden Komplexe mit unterschiedlicher Koordination. So kann z. B. Ni^{2+} oktaedrisch, tetraedrisch und quadratisch-planar koordiniert sein. *Einige Ionen* allerdings *bevorzugen ganz bestimmte Koordinationen*, nämlich Cr^{3+}, Co^{3+} und Pt^{4+} die oktaedrische, Pt^{2+} und Pd^{2+} die quadratisch-planare Koordination. Eine Erklärung dafür gibt die Ligandenfeldtheo-

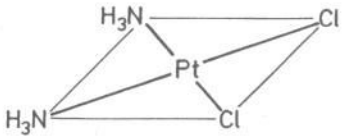
rie (Abschn. 5.4.6). Die Koordinationszahl 2 tritt bei den einfach positiven Ionen Ag^+, Cu^+ und Au^+ auf.

KZ	Räumliche Anordnung der Liganden	Beispiele
2	linear	$[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[AuCl_2]^-$, $[CuCl_2]^-$
4	tetraedrisch	$[BeF_4]^{2-}$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[FeCl_4]^-$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[NiCl_4]^{2-}$
4	 quadratisch-planar	$[PtCl_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[AuF_4]^-$
6	 oktaedrisch	$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[PtCl_6]^{2-}$

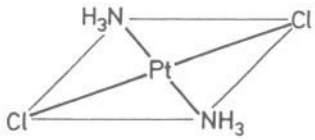
Konfigurationsisomerie (Stereoisomerie)

Komplexe, die dieselbe chemische Zusammensetzung und Ladung, aber einen verschiedenen räumlichen Aufbau haben, sind stereoisomer. Man unterscheidet verschiedene Arten der Stereoisomerie.

Bei dem quadratisch-planaren Komplex $Pt(NH_3)_2Cl_2$ gibt es zwei mögliche geometrische Anordnungen der Liganden.



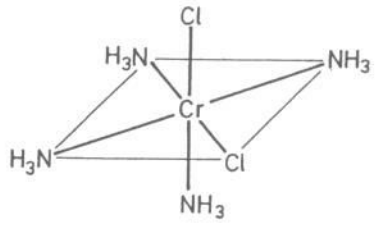
cis-Form



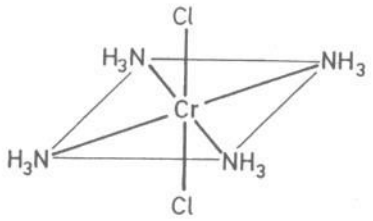
trans-Form

Bei der trans-Form stehen die gleichen Liganden einander gegenüber, bei der cis-Form sind sie einander benachbart.

Bei oktaedrischen Komplexen kann ebenfalls cis/trans-Isomerie auftreten. Ein Beispiel dafür ist der Komplex $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$.



cis-Form

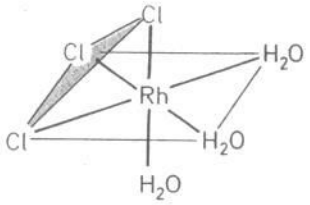


trans-Form

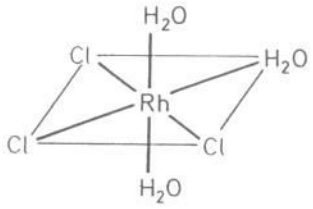
Bei tetraedrischen Komplexen ist keine cis/trans-Isomerie möglich.

Bei oktaedrischen Komplexen gibt es außerdem fac (facial)- und mer (meridional)-Isomerie.

Beispiel $[Rh(H_2O)_3Cl_3]$



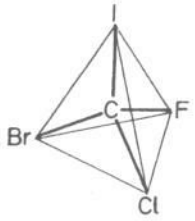
fac-Form



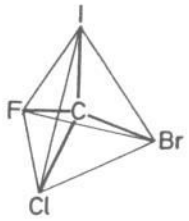
mer-Form

Optische Isomerie (Spiegelbildisomerie).

Bei tetraedrischer Koordination mit 4 verschiedenen Liganden sind zwei Formen möglich, die sich nicht zur Deckung bringen lassen und die sich wie die linke und rechte Hand verhalten oder wie Bild und Spiegelbild.

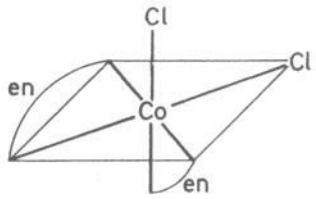


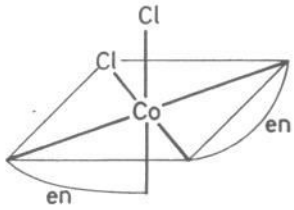
„Spiegelbild"



„Bild"

Bei oktaedrischer Koordination tritt optische Isomerie häufig in Chelatkomplexen auf.





en = Ethylendiamin

Optische Isomere bezeichnet man auch als enantiomorph. Enantiomorphe Verbindungen besitzen identische physikalische Eigenschaften mit Ausnahme ihrer Wir-

kung auf linear polarisiertes Licht. Sie drehen die Schwingungsebene des polarisierten Lichts um den gleichen Betrag, aber in entgegengesetzter Richtung (optische Aktivität). Ein Gemisch optischer Isomere im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 nennt man racemisches Gemisch.

Außerdem gibt es bei Verbindungen mit Komplexen:

Bindungsisomerie (Salzisomerie)

Sie tritt auf, wenn Liganden wie CN^- oder NO_2^- durch verschiedene Atome an das Zentralteilchen gebunden sind.

Beispiel:

$[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$

Koordinationsisomerie

Sie tritt bei Verbindungen auf, bei denen Anionen und Kationen Komplexe sind.

Beispiele:

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$
$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$

Ionenisomerie

In einer Verbindung kann ein Ion als Ligand im Komplex oder außerhalb des Komplexes gebunden sein. In der Lösung treten dann verschiedene Ionen auf.

Beispiel:

$[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ $[Co(NH_3)_5SO_4]Cl$

Ein spezieller Fall der Ionenisomerie ist die **Hydratisomerie**

Beispiel:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$

5.4.4 Stabilität und Reaktivität von Komplexen

Die Bildung eines Komplexes ist eine Gleichgewichtsreaktion, auf die sich das MWG anwenden läßt. Der Komplex entsteht durch stufenweise Anlagerung der Liganden L an das Zentralteilchen Me. Für einen Komplex MeL_4 erhält man die folgenden Gleichgewichte und Gleichgewichtskonstanten:

$$Me + L \rightleftharpoons MeL \qquad K_1 = \frac{c_{MeL}}{c_{Me} \cdot c_L}$$

$$MeL + L \rightleftharpoons MeL_2 \qquad K_2 = \frac{c_{MeL_2}}{c_{MeL} \cdot c_L}$$

$$MeL_2 + L \rightleftharpoons MeL_3 \qquad K_3 = \frac{c_{MeL_3}}{c_{MeL_2} \cdot c_L}$$

$$MeL_3 + L \rightleftharpoons MeL_4 \qquad K_4 = \frac{c_{MeL_4}}{c_{MeL_3} \cdot c_L}$$

Die Gleichgewichtskonstanten K werden als *individuelle Komplexbildungskonstanten* oder *Stabilitätskonstanten* bezeichnet.

Man kann die Bildung des Komplexes auch mit folgenden Gleichgewichten beschreiben:

$$Me + L \rightleftharpoons MeL \qquad \beta_1 = \frac{c_{MeL}}{c_{Me} \cdot c_L}$$

$$Me + 2L \rightleftharpoons MeL_2 \qquad \beta_2 = \frac{c_{MeL_2}}{c_{Me} \cdot c_L^2}$$

$$Me + 3L \rightleftharpoons MeL_3 \qquad \beta_3 = \frac{c_{MeL_3}}{c_{Me} \cdot c_L^3}$$

$$Me + 4L \rightleftharpoons MeL_4 \qquad \beta_4 = \frac{c_{MeL_4}}{c_{Me} \cdot c_L^4}$$

Die Konstanten β werden *Bruttokomplexbildungskonstanten* genannt.

Es gilt $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \ldots K_n$
also $\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$

Fast immer ist $K_1 > K_2 > K_3 \ldots > K_n$

Beispiel:

$$Cd^{2+} + CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)]^+ \qquad K_1 = 10^{5,5}$$
$$[Cd(CN)]^+ + CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_2] \qquad K_2 = 10^{5,2}$$
$$[Cd(CN)_2] + CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_3]^- \qquad K_3 = 10^{4,6}$$
$$[Cd(CN)_3]^- + CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-} \qquad K_4 = 10^{3,5} \qquad \beta_4 = 10^{18,8}$$

Eine anschauliche Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse bei der Komplexbildung zeigt Abb. 5.18.

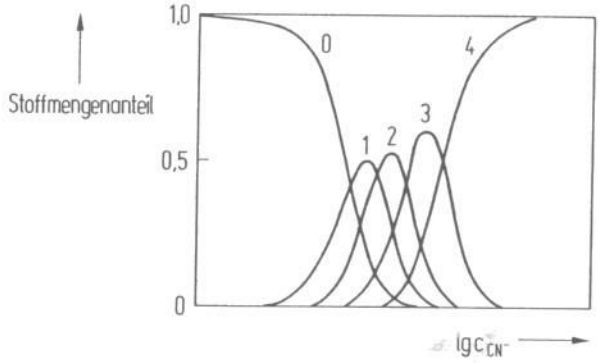


Abbildung 5.18 Gleichgewichtskonzentrationen von Cd^{2+} und der Komplexe $[Cd(CN)]^+$, $[Cd(CN)_2]$, $[Cd(CN)_3]^-$- und $[Cd(CN)_4]^{2-}$ in Abhängigkeit von der CN^--Konzentration. Die Ziffern an den Kurven geben die Anzahl der Liganden an (0 bedeutet Cd^{2+}, 4 bedeutet $[Cd(CN)_4]^{2-}$). Mit steigender CN^--Konzentration wird zunächst der Komplex $[Cd(CN)]^+$ gebildet, dann $[Cd(CN)_2]$ usw. Die Konzentrationen der Komplexe $[Cd(CN)]^+$, $[Cd(CN)_2]$ und $[Cd(CN)_3]^-$ durchlaufen ein Maximum. Auf ihre Kosten bildet sich $[Cd(CN)_4]^{2-}$, der schließlich der allein vorhandene Komplex ist.

Je größer die Komplexbildungskonstanten sind, um so beständiger ist ein Komplex. Komplexe, die nur sehr gering dissoziiert sind, nennt man starke Komplexe. In der Tabelle 5.4 sind für einige Komplexe die $\lg \beta$-Werte angegeben.

Tabelle 5.4 Komplexbildungskonstanten einiger Komplexe in Wasser

Komplex	$\lg \beta$	Komplex	$\lg \beta$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	7	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	13
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	13	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	44
$[Ag(CN)_2]^-$	21	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	35
$[Au(CN)_2]^-$	37	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	29
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	5	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	10
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	35	$[Cu(CN)_4]^-$	27

(In der Literatur sind z. Teil sehr unterschiedliche Werte angegeben)

Chelatkomplexe sind stabiler als Komplexe des gleichen Zentralions mit einzähnigen Liganden (*Chelateffekt*).

Beispiel:

$$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+} \qquad \beta \approx 10^9$$

$$Ni^{2+} + 3en \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+} \qquad \beta \approx 10^{18}$$

Von Komplexsalzen zu unterscheiden sind *Doppelsalze*. Sie sind in wäßrigen Lösungen in die einzelnen Ionen dissoziiert.

Beispiele:

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$

$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ dissoziiert in wäßriger Lösung in K^+-, Mg^{2+}- und Cl^--Ionen, es existiert kein Chlorokomplex.

Die Größe der Stabilitätskonstante ist für die *Maskierung* von Ionen wichtig. Die Stabilität des Komplexes $[Ag(NH_3)_2]^+$ reicht aus, um die Fällung von Ag^+ mit Cl^- zu verhindern ($L_{AgCl} = 10^{-10}$), Ag^+ ist maskiert. Sie reicht aber nicht aus, um die Fällung von Ag^+ mit I^- zu verhindern, da das Löslichkeitsprodukt von AgI viel kleiner ist ($L_{AgI} = 10^{-16}$). Aus dem stärkeren Komplex $[Ag(CN)_2]^-$ fällt auch mit I^- kein AgI aus.

Bei Ligandenaustauschreaktionen von Komplexen bildet sich der stärkere Komplex.

Beispiele:

$$\underset{\text{hellblau}}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}} + 4NH_3 \longrightarrow \underset{\text{tiefblau}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} + 4H_2O$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^- \longrightarrow [Ag(CN)_2]^- + 2NH_3$$

Die Gleichgewichtseinstellung des Ligandenaustauschs kann mit sehr unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen. Komplexe, die rasch unter Ligandenaustausch reagieren, werden als labil (kinetisch instabil) bezeichnet. Dazu gehören die Komplexe $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ und $[Ag(NH_3)_2]^+$. Bei inerten (kinetisch stabilen) Komplexen erfolgt der Ligandenaustausch nur sehr langsam oder gar nicht. So wandelt sich beispielsweise der inerte Komplex $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ nur sehr langsam in den thermodynamisch stabileren Komplex $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ um. Man muß also zwischen der thermodynamischen Stabilität und der kinetischen Stabilität (Reaktivität) eines Komplexes unterscheiden.

5.4.5 Die Valenzbindungstheorie von Komplexen

Es wird angenommen, daß zwischen dem Zentralatom und den Liganden kovalente Bindungen existieren. *Die Bindung entsteht durch Überlappung eines gefüllten Ligandenorbitals mit einem leeren Orbital des Zentralatoms.* Die bindenden Elektronenpaare werden also von den Liganden geliefert. Die räumliche Anordnung der Liganden kann durch den Hybridisierungstyp der Orbitale des Zentralatoms erklärt werden. Die häufigsten Hybridisierungstypen (vgl. Abschn. 2.2.5) sind:

sp^3	tetraedrisch
dsp^2	quadratisch-planar
d^2sp^3	oktaedrisch

Abb. 5.19 zeigt das Zustandekommen der koordinativ kovalenten Bindungen (vgl.

Abschn. 2.2.3) im Komplex $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. Die Valenzbindungsdiagramme einiger Komplexe sind in der Abb. 5.20 dargestellt.

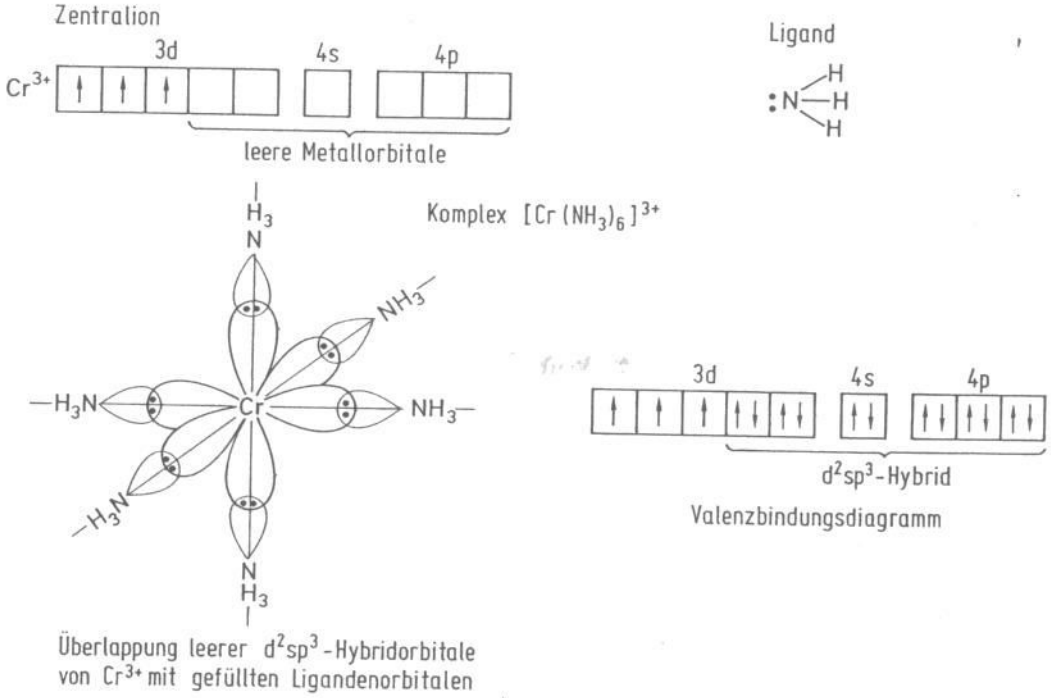


Abbildung 5.19 Zustandekommen der Bindungen im Komplex $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ nach der Valenzbindungstheorie.

Mit der Valenzbindungstheorie kann man Geometrie und magnetisches Verhalten der Komplexe (vgl. Abschn. 5.1) verstehen. Diese Theorie kann jedoch einige experimentelle Beobachtungen, vor allem die Spektren von Komplexen, nicht erklären.

5.4.6 Die Ligandenfeldtheorie

Die meisten Komplexe werden von Ionen der Übergangsmetalle gebildet. Die Übergangsmetallionen haben unvollständig aufgefüllte d-Orbitale. *In der Ligandenfeldtheorie wird die Wechselwirkung der Liganden eines Komplexes mit den d-Elektronen des Zentralatoms berücksichtigt.* Eine Reihe wichtiger Eigenschaften von Komplexen, wie magnetisches Verhalten, Absorptionsspektren, bevorzugtes Auftreten bestimmter Oxidationszahlen und Koordinationen bei einigen Übergangsmetallen, können durch das Verhalten der d-Elektronen im elektrostatischen Feld der Liganden erklärt werden.

5.4.6.1 Oktaedrische Komplexe

Ein Übergangsmetallion, z. B. Co^{3+} oder Fe^{2+}, besitzt fünf d-Orbitale. Bei einem isolierten Ion haben alle fünf d-Orbitale die gleiche Energie, sie sind entartet. Be-

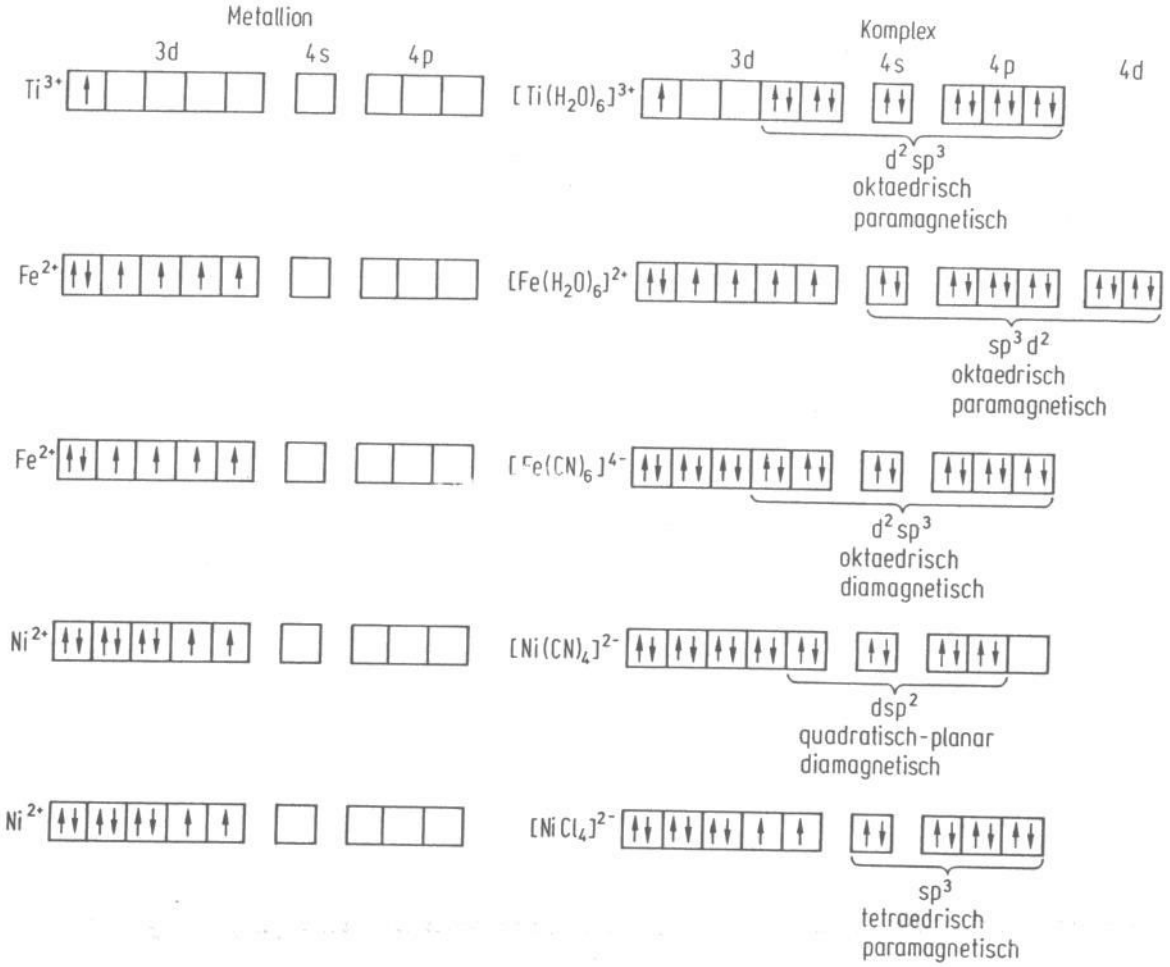


Abbildung 5.20 Valenzbindungsdiagramme einiger Komplexe. Die von den Liganden stammenden bindenden Elektronen sind rot gezeichnet. Die Ni^{2+}-Komplexe zeigen den Zusammenhang zwischen der Geometrie und den magnetischen Eigenschaften.

trachten wir nun ein Übergangsmetallion in einem Komplex mit sechs oktaedrisch angeordneten Liganden. Zwischen den d-Elektronen des Zentralions und den einsamen Elektronenpaaren der Liganden erfolgt eine elektrostatische Abstoßung, die Energie der d-Orbitale erhöht sich (Abb. 5.22). Die Größe der Abstoßung ist aber für die verschiedenen d-Elektronen unterschiedlich. Die Liganden nähern sich den Elektronen, die sich in d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitalen befinden und deren Elektronenwolken in Richtung der Koordinatenachsen liegen, stärker als solchen Elektronen, die sich in den d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitalen aufhalten und deren Elektronenwolken zwischen den Koordinatenachsen liegen (Abb. 5.21). Die d-Elektronen werden sich bevorzugt in den Orbitalen aufhalten, in denen sie möglichst weit von den Liganden entfernt sind, da dort die Abstoßung geringer ist. Die d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale sind also energetisch günstiger als die d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitale. *Im oktaedrischen Ligandenfeld sind die d-Orbitale nicht mehr energetisch gleichwertig, die Entartung ist aufgehoben. Es erfolgt eine Aufspaltung in zwei Gruppen von Orbitalen* (Abb. 5.22). Die d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitale liegen auf einem höheren Energieniveau, man bezeichnet sie als d_γ- oder e_g-

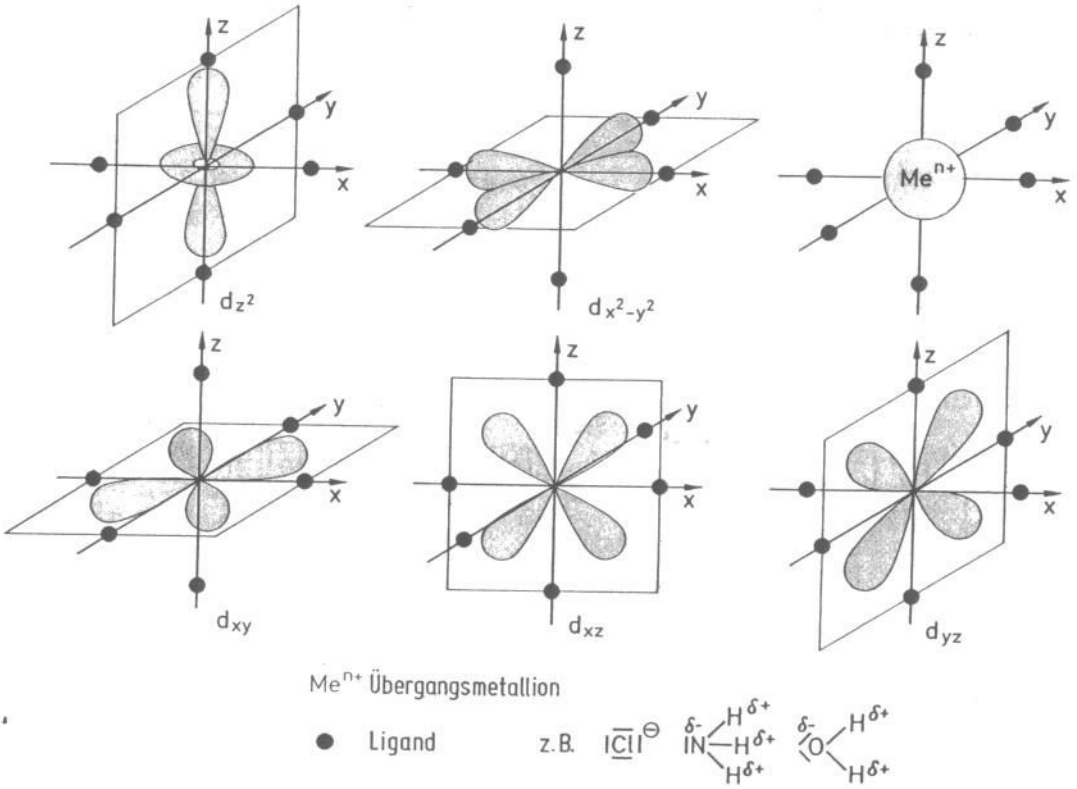


Abbildung 5.21 Oktaedrisch angeordnete Liganden nähern sich den d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitalen des Zentralatoms stärker als den d_{xy}-, d_{yz}- und d_{xz}-Orbitalen. Die Abstoßung zwischen den Liganden und den d-Elektronen, die sich in den d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitalen aufhalten, ist daher stärker als zwischen den Liganden und solchen d-Elektronen, die sich in den d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitalen befinden.

Orbitale. Die d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale werden als d_ε- oder t_{2g}-Orbitale bezeichnet, sie liegen auf einem tieferen Energieniveau. Die Energiedifferenz zwischen dem d_γ- und dem d_ε-Niveau, also die Größe der Aufspaltung, wird mit Δ oder 10 Dq bezeichnet. Bezogen auf die mittlere Energie der d-Orbitale ist das d_ε-Niveau um 4 Dq erniedrigt, das d_γ-Niveau um 6 Dq erhöht. Sind alle Orbitale mit zwei Elektronen besetzt, gilt $+4 \cdot 6\,\mathrm{Dq} - 6 \cdot 4\,\mathrm{Dq} = 0$. Dies folgt aus dem *Schwerpunktsatz*. Er besagt, daß beim Übergang vom kugelsymmetrischen Ligandenfeld zum oktaedrischen Ligandenfeld der energetische Schwerpunkt der d-Orbitale sich nicht ändert.

Bei der Besetzung der d-Niveaus mit Elektronen im oktaedrischen Ligandenfeld wird zuerst das energieärmere d_ε-Niveau besetzt. Entsprechend der Hundschen Regel (vgl. Abschn. 1.4.7) werden Orbitale gleicher Energie zunächst einzeln mit Elektronen gleichen Spins besetzt.

Für Übergangsmetallionen, die 1, 2, 3, 8, 9 oder 10 d-Elektronen besitzen, gibt es jeweils nur einen energieärmsten Zustand. Die Elektronenanordnungen für diese Konfigurationen sind in Abb. 5.23 dargestellt. *Für Übergangsmetallionen mit 4,5,6 und 7d-Elektronen gibt es im oktaedrischen Ligandenfeld jeweils zwei mögliche Elektronenanordnungen.* Sie sind in der Abb. 5.24 dargestellt.

Man bezeichnet die Anordnung, bei der das Zentralion aufgrund der Hundschen

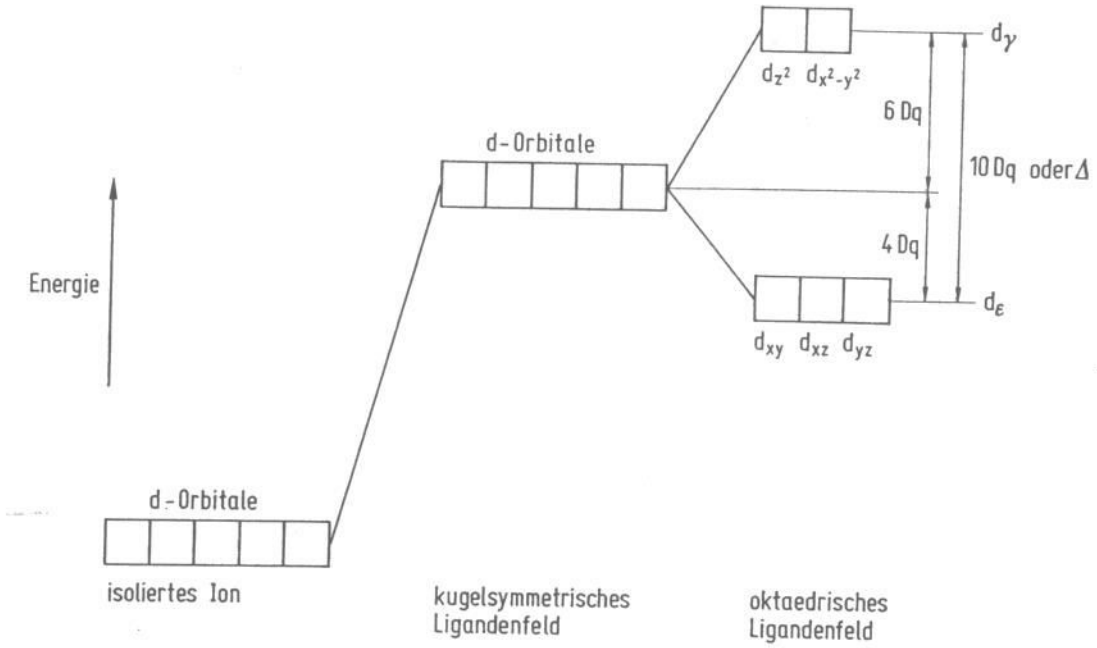


Abbildung 5.22 Energieniveaudiagramm der d-Orbitale eines Metallions in einem oktaedrischen Ligandenfeld. Bei einem isolierten Ion sind die fünf d-Orbitale entartet. Im Ligandenfeld ist die durchschnittliche Energie der d-Orbitale um 20–40 eV erhöht. Wäre das Ion von den negativen Ladungen der Liganden kugelförmig umgeben, bliebe die Entartung der d-Orbitale erhalten. Die oktaedrische Anordnung der negativen Ladungen hat eine Aufspaltung der d-Orbitale in zwei äquivalente Gruppen zur Folge. Δ hat die Größenordnung 1–4 eV.

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_γ ↑ d_ε	d^8	Ni^{2+}, Pd^{2+} Pt^{2+}, Au^{3+}	d_γ ↑↑ d_ε ↑↓↑↓↑↓
d^2	Ti^{2+}, V^{3+}	d_γ ↑↑ d_ε	d^9	Cu^{2+}	d_γ ↑↓↑ d_ε ↑↓↑↓↑↓
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}	d_γ ↑↑↑ d_ε	d^{10}	Zn^{2+}, Cd^{2+} Hg^{2+}, Cu^{+} Ag^{+}	d_γ ↑↓↑↓ d_ε ↑↓↑↓↑↓

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

Elektronen-konfiguration	Ion	Besetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld	Elektronen-zustand	Zahl ungepaarter Elektronen	Komplex
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	d_γ ↑ ; d_ε ↑ ↑ ↑	high-spin	4	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$
		d_γ ; d_ε ↑↓ ↑ ↑	low-spin	2	$[Mn(CN)_6]^{3-}$
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	d_γ ↑ ↑ ; d_ε ↑ ↑ ↑	high-spin	5	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$
		d_γ ; d_ε ↑↓ ↑↓ ↑	low-spin	1	$[Fe(CN)_6]^{3-}$
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+} Pt^{4+}	d_γ ↑ ↑ ; d_ε ↑↓ ↑ ↑	high-spin	4	$[CoF_6]^{3-}$
		d_γ ; d_ε ↑↓ ↑↓ ↑↓	low-spin	0	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
d^7	Co^{2+}	d_γ ↑ ↑ ; d_ε ↑↓ ↑↓ ↑	high-spin	3	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$
		d_γ ↑ ; d_ε ↑↓ ↑↓ ↑↓	low-spin	1	$[Co(NO_2)_6]^{4-}$

Abbildung 5.24 Für Metallionen mit 4–7 d-Elektronen gibt es in oktaedrischen Komplexen zwei mögliche Elektronenanordnungen. In schwachen Ligandenfeldern entstehen high-spin-Anordnungen, in starken Ligandenfeldern low-spin-Zustände.

Regel die größtmögliche Zahl ungepaarter d-Elektronen besitzt, als *high-spin-Zustand.* Der Zustand, bei dem entgegen der Hundschen Regel das Zentralion die ge-

ringstmögliche Zahl ungepaarter d-Elektronen besitzt, wird *low-spin-Zustand* genannt.

Wann liegt nun ein Übergangsmetallion mit d^4-, d^5-, d^6- bzw. d^7-Konfiguration im high-spin- oder im low-spin-Zustand vor? Betrachten wir ein d^4-Ion. Beim Wechsel vom high-spin-Zustand zum low-spin-Zustand wird das 4. Elektron auf dem um Δ energetisch günstigeren d_ε-Niveau eingebaut, es wird also der Energiebetrag Δ gewonnen. Andererseits erfordert Spinpaarung Energie. *Ist Δ größer als die Spinpaarungsenergie, entsteht ein low-spin-Komplex,* ist Δ kleiner als die Spinpaarungsenergie, entsteht ein high-spin-Komplex.

Die Größe der *Ligandenfeldaufspaltung* Δ bestimmt also, ob der high-spin- oder der low-spin-Komplex energetisch günstiger ist. Δ ist abhängig von der Ladung und Ordnungszahl des Metallions und von der Natur der Liganden (vgl. Tabelle 5.5). Ordnet man die Liganden nach ihrer Fähigkeit, d-Orbitale aufzuspalten, erhält man eine Reihe, die *spektrochemische Reihe* genannt wird. Die Reihenfolge ist für die häufiger vorkommenden Liganden

$$\underset{\text{starkes Feld}}{CO \approx CN^- > en} > \underset{\text{mittleres Feld}}{NH_3 > H_2O} > \underset{\text{schwaches Feld}}{OH^- > F^- > Cl^- > I^-}$$

CN^--Ionen erzeugen ein starkes Ligandenfeld mit starker Aufspaltung der d-Niveaus, sie bilden low-spin-Komplexe. In Komplexen mit F^- entsteht ein schwaches Ligandenfeld, und es wird die high-spin-Konfiguration bevorzugt. Beispielsweise sind die Fe^{3+}-Komplexe $[FeF_6]^{3-}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ high-spin-Komplexe, während $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ein low-spin-Komplex ist. Bei gleichen Liganden wächst Δ mit der Hauptquantenzahl der d-Orbitale der Metallionen: 5d > 4d > 3d. Eine Zunahme von Δ erfolgt auch, wenn die Ladung des Zentralions erhöht wird. Zum Beispiel ist $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ein high-spin-Komplex, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ein low-spin-Komplex. Für die Metallionen erhält man die Reihe

$$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < V^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Re^{4+} < Pt^{4+}$$

Tabelle 5.5 enthält die Δ-Werte von einigen oktaedrischen Komplexen.

Die Ligandenfeldaufspaltung erklärt einige Eigenschaften, die für die Verbindungen der Übergangsmetalle – natürlich besonders für die Komplexe – typisch sind.

Ligandenfeldstabilisierungsenergie. *Aufgrund der Aufspaltung der d-Orbitale tritt für die d-Elektronen bei den meisten Elektronenkonfigurationen ein Energiegewinn auf.* Er beträgt für die d^1-Konfiguration 4 Dq, für die d^2-Konfiguration 8 Dq, für die d^3-Konfiguration 12 Dq usw. (Tabelle 5.6). Dieser Energiegewinn wird Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) genannt. Die Ligandenfeldstabilisierungsenergie ist groß für die d^3-Konfiguration und für die d^6-Konfiguration mit low-spin-Anordnung, da bei diesen Konfigurationen nur das energetisch günstige d_ε-Niveau mit 3 bzw. 6 Elektronen besetzt ist. Dies erklärt die bevorzugte oktaedrische Koordination von Cr^{3+}, Co^{3+} und Pt^{4+} und auch die große Beständigkeit der Oxidationsstufe +3 von Cr und Co in Komplexverbindungen.

Tabelle 5.5 Δ-Werte in kJ/mol von einigen oktaedrischen Komplexen (hs = high-spin, ls = low-spin)

Zentralion / Ligand		Cl^-	F^-	H_2O	NH_3	CN^-
Konfiguration	Ion					
$3d^1$	Ti^{3+}	–	203	243	–	–
$3d^2$	V^{3+}	–	–	214	–	–
$3d^3$	Cr^{3+}	163	–	208	258	318
$3d^5$	Fe^{3+}	–	–	164 hs	–	419 ls
$3d^6$	Fe^{2+}	–	–	124 hs	–	404 ls
	Co^{3+}	–	156 hs	218 ls	274 ls	416 ls
$4d^6$	Rh^{3+}	243 ls	–	323 ls	408 ls	—
$5d^6$	Ir^{3+}	299 ls	—	—	479 ls	—
$3d^7$	Co^{2+}	–	–	111 hs	122 hs	–
$3d^8$	Ni^{2+}	87	–	102	129	–

Die LFSE liefert einen zusätzlichen Beitrag zur Gitterenergie (Abschn. 2.1.4). In der Abb. 5.25 ist als Beispiel der Verlauf der Gitterenergien der Halogenide MeX_2 für die 3d-Metalle dargestellt.

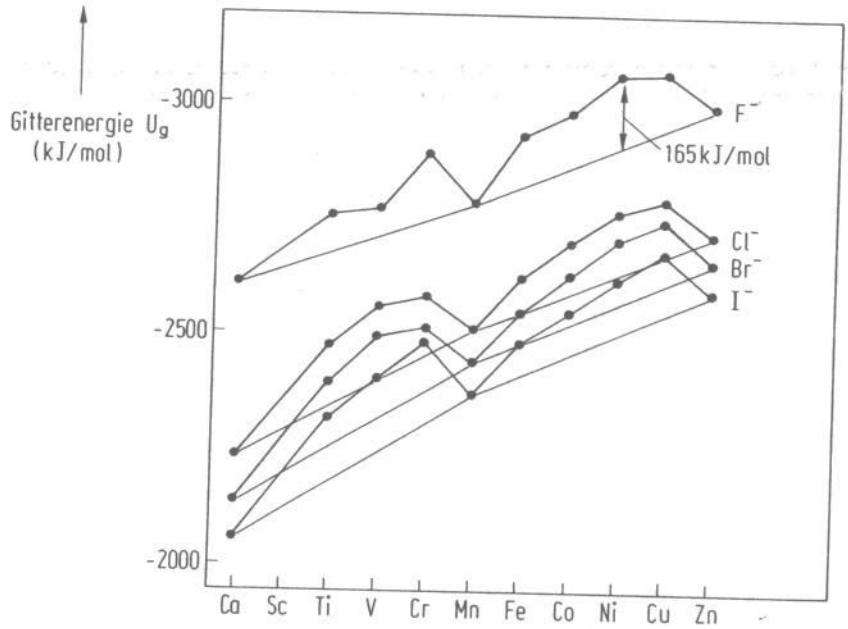


Abbildung 5.25 Gitterenergie der Halogenide MeX_2 der 3d-Metalle.
Die Ligandenfeldstabilisierungsenergie liefert einen Beitrag zur Gitterenergie (Differenz zwischen roter und schwarzer Kurve). Entsprechend der theoretischen Erwartung für oktaedrische Koordination ist er meist bei dem d^3-Ion V^{2+} und dem d^8-Ion Ni^{2+} am größten.

Auch für die Verteilung von Ionen auf unterschiedliche Plätze in Ionenkristallen spielt die Ligandenfeldstabilisierungsenergie als Beitrag zur Gitterenergie eine wichtige Rolle.

Beispiel Spinelle:

In Spinellen besetzen die Metallionen oktaedrisch oder tetraedrisch koordinierte Plätze (vgl. S. 84). Man kann für die 3d-Ionen die Ligandenfeldstabilisierungsenergien für die Tetraeder- und die Oktaederplätze berechnen. Aus der Differenz erhält man die *„site preference"-Energie* für den Oktaederplatz (Tabelle 5.6). Sie gibt den Energiegewinn an, wenn ein Ion von Tetraeder- zum Oktaederplatz wechselt. Die Werte der Tabelle 5.6 erklären, warum alle Cr(III)-Spinelle normale Spinelle $\overset{2+}{Me}(\overset{3+}{Cr}_2)O_4$ sind, die Cr^{3+}-Ionen also immer die Oktaederplätze besetzen, und warum andererseits $NiFe_2O_4$ und $NiGa_2O_4$ die inverse Verteilung $Fe^{3+}(Ni^{2+}Fe^{3+})O_4$ und $Ga^{3+}(Ni^{2+}Ga^{3+})O_4$ besitzen, bei der die Oktaederplätze statistisch mit Ni^{2+}- und Me^{3+}-Ionen besetzt sind.

Tabelle 5.6 Ligandenfeldstabilisierungsenergien LFSE für die oktaedrische und die tetraedrische Koordination und „site preference"-Energie für den Oktaederplatz

Anzahl der Elektronen	Oktaederplatz Konfiguration	LFSE in Dq	Tetraederplatz Konfiguration*	LFSE in Dq_{Okt}**	„site preference"-Energie in Dq $LFSE_{Okt} - LFSE_{Tetr.}$
1	t_{2g}^1	− 4	e^1	−2,7	−1,3
2	t_{2g}^2	− 8	e^2	−5,3	−2,7
3	t_{2g}^3	−12	$e^2t_2^1$	−3,6	−8,4
4	$t_{2g}^3e_g^1$	− 6	$e^2t_2^2$	−1,8	−4,2
5	$t_{2g}^3e_g^2$	0	$e^2t_2^3$	0	0
6	$t_{2g}^4e_g^2$	− 4	$e^3t_2^3$	−2,7	−1,3
7	$t_{2g}^5e_g^2$	− 8	$e^4t_2^3$	−5,3	−2,7
8	$t_{2g}^6e_g^2$	−12	$e^4t_2^4$	−3,6	−8,4
9	$t_{2g}^6e_g^3$	− 6	$e^4t_2^5$	−1,8	−4,2

* Die Aufspaltung im tetraedrischen Ligandenfeld ist in der Abb. 5.30 dargestellt. Die Orbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ werden als e-Orbitale, die Orbitale d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} als t_2-Orbitale bezeichnet. Die Konfigurationen im oktaedrischen Feld werden zusätzlich durch den Index g (gerade) gekennzeichnet, da das Oktaeder ein Symmetriezentrum besitzt, das beim Tetraeder fehlt.

** Für die Berechnung wird angenommen, daß die tetraedrische Aufspaltung 4/9 der oktaedrischen Aufspaltung beträgt.

Magnetische Eigenschaften. Ionen können diamagnetisch oder paramagnetisch sein. Ein diamagnetischer Stoff wird durch ein Magnetfeld abgestoßen, ein paramagnetischer Stoff wird in das Feld hineingezogen. Teilchen, die keine ungepaarten Elektronen besitzen, sind diamagnetisch. *Alle Ionen mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration sind* also *diamagnetisch.* Dazu gehören die Metallionen der Hauptgruppenmetalle, wie Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, aber auch die Ionen der Nebengruppenmetalle mit vollständig aufgefüllten d-Orbitalen, wie Ag^+, Zn^{2+}, Hg^{2+}. *Teilchen mit ungepaarten Elektronen sind paramagnetisch.* Alle Ionen mit ungepaarten Elektronen besitzen ein

permanentes magnetisches Moment, das um so größer ist, je größer die Zahl ungepaarter Elektronen ist (vgl. Abschn. 5.1).

Durch magnetische Messungen kann daher entschieden werden, ob in einem Komplex eine high-spin- oder eine low-spin-Anordnung vorliegt. Für $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ und $[CoF_6]^{3-}$ mißt man ein magnetisches Moment, das 4 ungepaarten Elektronen entspricht, es liegen high-spin-Komplexe vor. Die Ionen $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ sind diamagnetisch, es existieren also in diesen Komplexionen keine ungepaarten Elektronen, es liegen d^6-low-spin-Anordnungen vor. *Die Zentralionen in low-spin-Komplexen haben im Vergleich zu den high-spin-Komplexen* immer *ein vermindertes magnetisches Moment,* da die Zahl ungepaarter Elektronen vermindert ist (Tabelle 5.7).

Tabelle 5.7 Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) und magnetische Momente in μ_B möglicher d^n-Konfigurationen im oktaedrischen Ligandenfeld.
Die magnetischen Momente der Tabelle sind Spinmomente: $\mu_{mag} = \sqrt{n(n+2)}\,\mu_B$ (n = Anzahl ungepaarter Elektronen) (vgl. Abschn. 5.1.5).

Anzahl der d-Elektronen	Konfiguration	LFSE in Dq	Magnetisches Moment in μ_B
1	t_{2g}^1	− 4	1,73
2	t_{2g}^2	− 8	2,83
3	t_{2g}^3	−12	3,88
4	$t_{2g}^3 e_g^1$ hs	− 6	4,90
4	t_{2g}^4 ls	−16	2,83
5	$t_{2g}^3 e_g^2$ hs	0	5,92
5	t_{2g}^5 ls	−20	1,73
6	$t_{2g}^4 e_g^2$ hs	− 4	4,90
6	t_{2g}^6 ls	−24	0
7	$t_{2g}^5 e_g^2$ hs	− 8	3,88
7	$t_{2g}^6 e_g^1$ ls	−18	1,73
8	$t_{2g}^6 e_g^2$	−12	2,83
9	$t_{2g}^6 e_g^3$	− 6	1,73
10	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0

(hs = high spin, ls = low spin)

Farbe der Ionen von Übergangsmetallen. Die Metallionen der Hauptgruppen wie Na^+, K^+, Mg^{2+}, Al^{3+} sind in wäßriger Lösung farblos. Diese Ionen besitzen Edelgaskonfiguration. Auch die Ionen mit abgeschlossener d^{10}-Konfiguration wie Zn^{2+}, Cd^{2+} und Ag^+ sind farblos. Im Gegensatz dazu sind die Ionen der Übergangsmetalle mit nicht aufgefüllten d-Niveaus farbig. Das Zustandekommen der Ionenfarbe ist besonders einfach beim Ti^{3+}-Ion zu verstehen, das in wäßriger Lösung rötlich-violett gefärbt ist (Abb. 5.26). In wäßriger Lösung bildet Ti^{3+} den Komplex $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Die Größe der Ligandenfeldaufspaltung 10 Dq beträgt 243 kJ/mol. Ti^{3+} besitzt ein

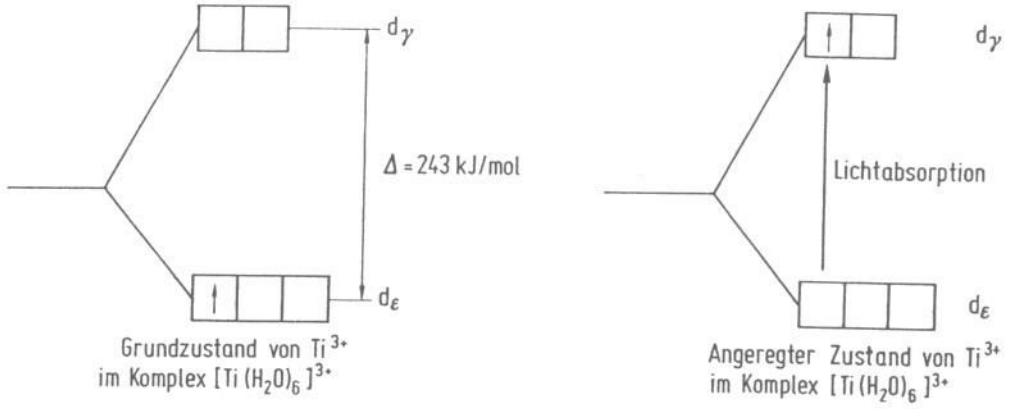


Abbildung 5.26 Entstehung der Farbe des Komplexions $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

d-Elektron, das sich im Grundzustand auf dem d_ε-Niveau befindet. Durch Lichtabsorption kann dieses Elektron angeregt werden, es geht dabei in den d_γ-Zustand über. Die dazu erforderliche Energie beträgt gerade 243 kJ/mol, das entspricht einer Wellenlänge von 500 nm. Die Absorptionsbande liegt also im sichtbaren Bereich (blaugrün) und verursacht die rötlich-violette Färbung (komplementäre Farbe zu blaugrün).

Die Farben vieler anderer *Übergangsmetallkomplexe entstehen* ebenfalls *durch Anregung von d-Elektronen.* Aus den Absorptionsspektren lassen sich daher die 10 Dq-Werte experimentell bestimmen (vgl. Abschn. 5.4.6.4). *Die Farbe eines Ions in einem Komplex hängt* natürlich *vom jeweiligen Liganden ab.* So entsteht z. B. aus dem grünen $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$-Komplex beim Versetzen mit NH_3 der blaue $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$-Komplex. Die Absorptionsbanden verschieben sich zu kürzeren Wellenlängen, also höherer Energie, da im Amminkomplex das Ligandenfeld und damit die Ligandenfeldaufspaltung stärker ist (vgl. Tabelle 5.5).

Ionenradien. Die Aufspaltung der d-Orbitale beeinflußt auch die Ionenradien. Abb. 5.27 zeigt den Verlauf der Radien der Me^{2+}-Ionen der 3d-Metalle für die oktaedrische Koordination (KZ = 6). Bei einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung der d-Elektronen wäre auf Grund der kontinuierlichen Zunahme der Kernladungszahl (vgl. Abschn. 2.1.2) eine kontinuierliche Abnahme der Radien zu erwarten (gestrichelte Kurve der Abb. 5.27). *Auf Grund der Aufspaltung der d-Orbitale* werden bevorzugt die energetisch günstigeren t_{2g}-Orbitale mit den d-Elektronen besetzt. Die Liganden können sich dadurch dem Zentralion stärker nähern, denn die auf die Liganden gerichteten e_g-Orbitale wirken weniger abstoßend als bei kugelsymmetrischer Ladungsverteilung. Es *resultieren kleinere Radien*, als für die kugelsymmetrische Ladungsverteilung zu erwarten wäre. *Ionen mit low-spin-Konfiguration sind* daher *kleiner als die mit high-spin-Konfiguration* (vgl. Abb. 5.27).

Jahn-Teller-Effekt. *Bei einigen Ionen treten aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Liganden und den d-Elektronen des Zentralteilchens verzerrte Koordinationspolyeder auf.* Man bezeichnet diesen Effekt als Jahn-Teller-Effekt. Tetragonal deformierte oktaedrische Strukturen werden bei Verbindungen von Ionen mit d^4- (Cr^{2+}, Mn^{3+})

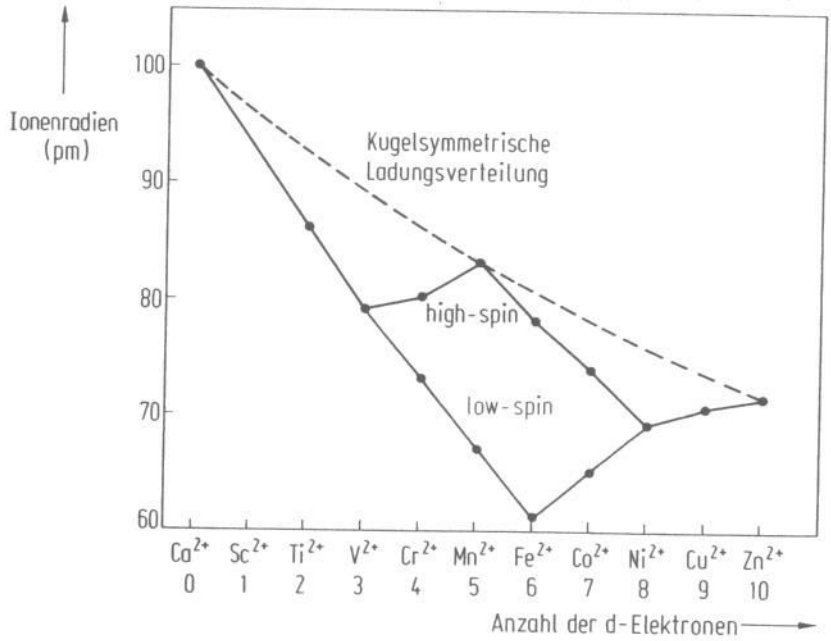


Abbildung 5.27 Me^{2+}-Ionenradien der 3d-Elemente (KZ = 6).
Die gestrichelte Kurve ist eine theoretische Kurve für kugelsymmetrische Ladungsverteilungen. Auf ihr liegt der Radius von Mn^{2+} mit der kugelsymmetrischen high-spin-Anordnung $t_{2g}^3e_g^2$. Die Kurve der high-spin-Radien hat Minima bei den Konfigurationen t_{2g}^3 und $t_{2g}^6e_g^2$, die low-spin-Kurve hat ihr Minimum bei der Konfiguration t_{2g}^6. Die Kurven spiegeln also die asymmetrische Ladungsverteilung der d-Elektronen wider.

und d^9-high-spin-Konfigurationen (Cu^{2+}, Ag^{2+}) sowie von Ionen mit d^7-low-spin-Konfiguration (Co^{2+}, Ni^{3+}) beobachtet. Beispiele sind die Komplexe $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$, der tetragonal verzerrte Spinell $Mn^{2+}(Mn_2^{3+})O_4$ und K_3NiF_6. Die mit dem Jahn-Teller-Effekt erklärbaren Koordinationsverhältnisse von Cu^{2+} und Ag^{2+} werden in den Abschn. 5.8.5.2 und 5.8.6.2 behandelt.

Die Ursache des Jahn-Teller-Effekts ist eine mit der Verzerrung verbundene Energieerniedrigung. Das Energieniveaudiagramm der Abb. 5.28 zeigt, wie diese Energieerniedrigung zustandekommt. Bei der Verzerrung zu einem gestreckten Oktaeder werden alle Orbitale mit einer *z*-Komponente energetisch günstiger. Bei der d^4- und der d^9-high-spin-Konfiguration sowie bei der d^7-low-spin-Konfiguration führt die Besetzung des d_{z^2}-Orbitals zu einem Energiegewinn, wenn das Oktaeder verzerrt ist.

5.4.6.2 Tetraedrische Komplexe

Auch im tetraedrischen Ligandenfeld erfolgt eine Aufspaltung der d-Orbitale. Aus der Abb. 5.29 geht hervor, daß sich die tetraedrisch angeordneten Liganden den d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitalen des Zentralions stärker nähern als den d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitalen. Im Gegensatz zu oktaedrischen Komplexen sind die d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitale also energetisch günstiger (Abb. 5.30). Bei gleichem Zentralion, gleichen

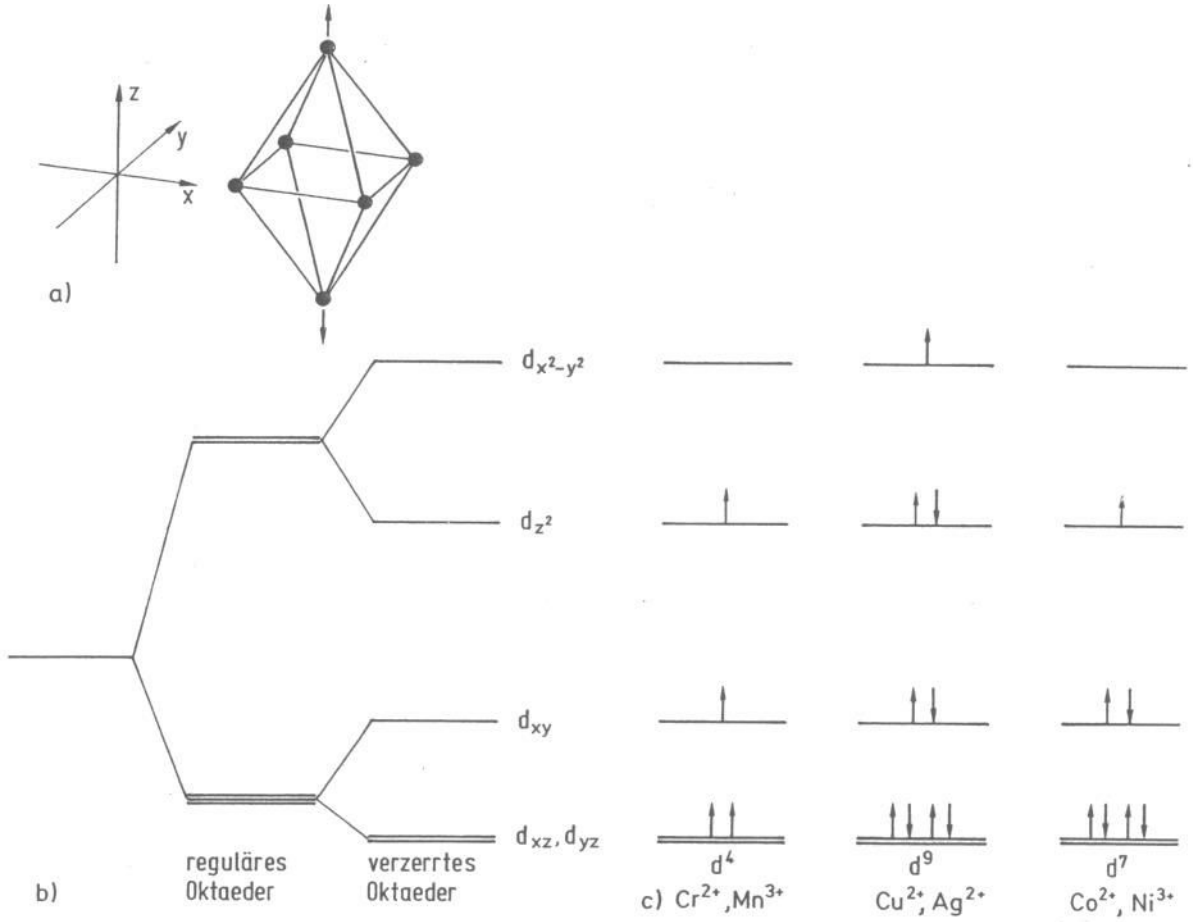


Abbildung 5.28 Jahn-Teller-Effekt. a) Tetragonale Verzerrung eines Oktaeders. b) Das Energieniveaudiagramm gilt für ein gestrecktes Oktaeder. Diese Verzerrung wird überwiegend beobachtet. Für ein gestauchtes Oktaeder erhält man ein analoges Diagramm. Die Reihenfolge der Orbitale ist dafür d_{xy}; d_{xz}, d_{yz}; $d_{x^2-y^2}$; d_{z^2}. Die Aufspaltungen sind nicht maßstäblich dargestellt. Die durch die Verzerrung verursachte Aufspaltung ist sehr viel kleiner als 10 Dq. Die Aufspaltungen gehorchen dem Schwerpunktsatz. c) Die Verzerrung führt zu einem Energiegewinn bei der d^4- und der d^9-high-spin- sowie der d^7-low-spin-Konfiguration. (Das durch einen roten Pfeil dargestellte Elektron bringt den Energiegewinn).

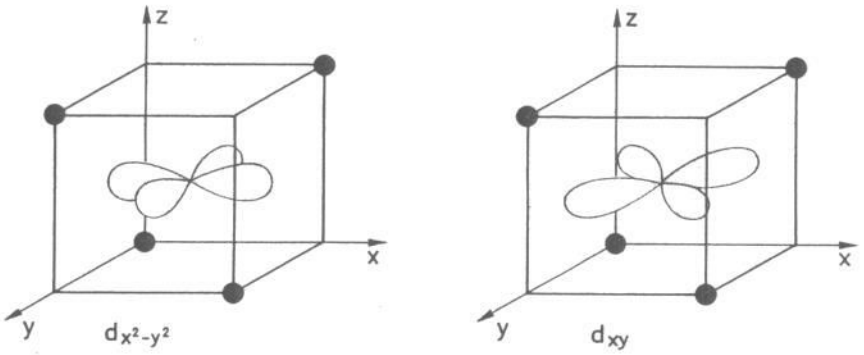


Abbildung 5.29 Tetraedrisch angeordnete Liganden nähern sich dem d_{xy}-Orbital des Zentralatoms stärker als dem $d_{x^2-y^2}$-Orbital.

Liganden und gleichem Abstand Ligand-Zentralion beträgt die tetraedrische Aufspaltung nur $^4/_9$ von der im oktaedrischen Feld: $\Delta_{tetr} = {}^4/_9\,\Delta_{okt}$. Die Δ-Werte der tetraedrischen Komplexe VCl_4, $[CoI_4]^{2-}$ und $[CoCl_4]^{2-}$ z. B. betragen 108, 32 und 39 kJ/mol. Prinzipiell sollte es für die Konfigurationen d^3, d^4, d^5 und d^6 high-spin- und low-spin-Anordnungen geben. *Wegen der kleinen Ligandenfeldaufspaltung sind* aber *nur high-spin-Komplexe bekannt.*

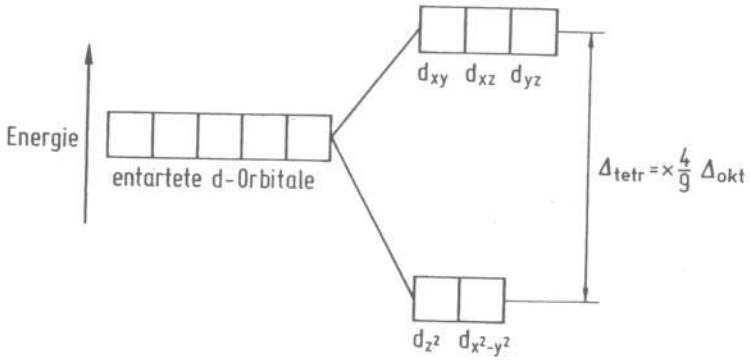


Abbildung 5.30 Aufspaltung der d-Orbitale im tetraedrischen Ligandenfeld.

Co^{2+} bildet mehr tetraedrische Komplexe als jedes andere Übergangsmetallion. Dies stimmt damit überein, daß für Co^{2+} ($3d^7$) die Ligandenfeldstabilisierungsenergie in tetraedrischen Komplexen größer ist als bei anderen Übergangsmetallionen (Abb. 5.31).

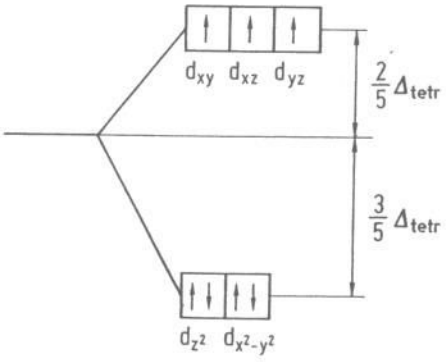


Abbildung 5.31 Besetzung der d-Orbitale von Co^{2+} im tetraedrischen Ligandenfeld.

5.4.6.3 Quadratisch-planare Komplexe

Für die Ionen Pd^{2+}, Pt^{2+} und Au^{3+} *mit* d^8*-Konfigurationen ist die quadratische Koordination typisch.* Alle quadratischen Komplexe dieser Ionen sind diamagnetische low-spin-Komplexe. In Abb. 5.32 ist das Energieniveaudiagramm der d-Orbitale des Komplexes $[PtCl_4]^{2-}$ dargestellt. In quadratischen Komplexen fehlen die Liganden in *z*-Richtung, daher sind die d-Orbitale mit einer *z*-Komponente energetisch günsti-

ger als die anderen d-Orbitale. Die d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale werden von den Liganden in gleichem Maße beeinflußt, sie sind daher entartet. Da die Ladungsdichte des $d_{x^2-y^2}$-Orbitals direkt auf die Liganden gerichtet ist, ist es das bei weitem energiereichste Orbital. Δ_1, die Energiedifferenz zwischen dem $d_{x^2-y^2}$- und dem d_{xy}-Orbital, ist bei gleicher Ligandenfeldstärke gleich der Aufspaltung im oktaedrischen Feld Δ_{okt}. Wenn Δ_1 größer als die Spinpaarungsenergie ist, entsteht ein low-spin-Komplex, der bei d^8-Konfigurationen die größtmögliche Ligandenfeldstabilisierungsenergie besitzt. *Quadratische Komplexe sind* daher *bei d^8-Konfigurationen mit großen Ligandenfeldaufspaltungen zu erwarten.* Dies stimmt mit den Beobachtungen überein. Bei dem 4d-Ion Pd^{2+} und den 5d-Ionen Pt^{2+} und Au^{3+} ist die Aufspaltung bei allen Liganden groß, es entstehen quadratisch-planare Komplexe. Ni^{2+} ($3d^8$) bildet nur mit starken Liganden wie CN^- einen quadratischen Komplex, während mit den weniger starken Liganden H_2O und NH_3 oktaedrische Komplexe gebildet werden. Das d_{z^2}-Orbital muß nicht wie in den Komplexen $[PtCl_4]^{2-}$ und $[PdCl_4]^{2-}$ das energetisch stabilste Orbital sein (siehe Abb. 5.32). Wahrscheinlich liegt es bei den quadratischen Komplexen von Ni^{2+} zwischen dem d_{xy}-Orbital und den entarteten Orbitalen d_{yz}, d_{xz}.

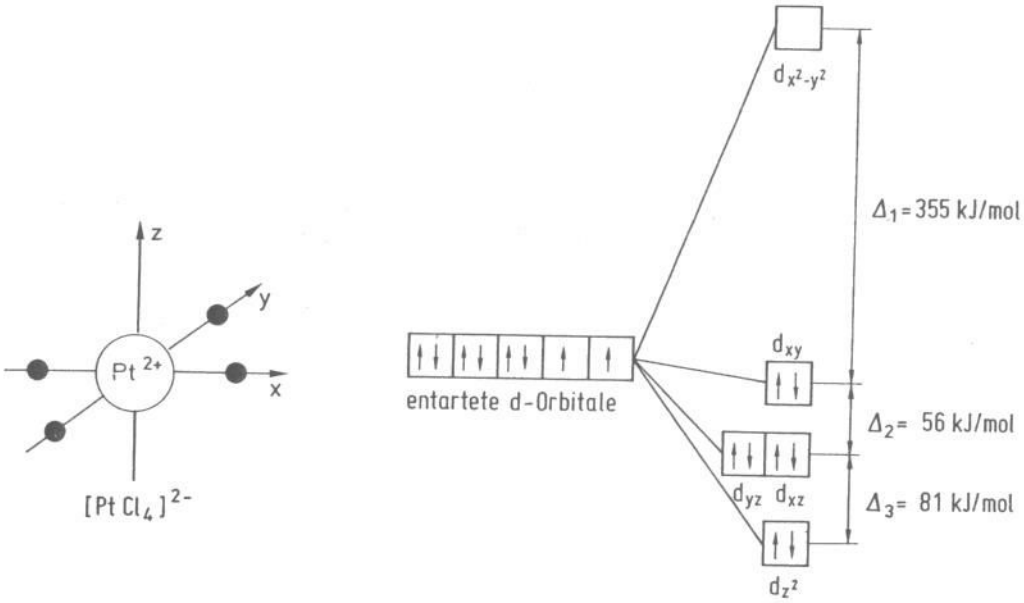


Abbildung 5.32 Aufspaltung und Besetzung der d-Orbitale im quadratischen Komplex $[PtCl_4]^{2-}$. Da Δ_1 größer ist als die aufzuwendende Spinpaarungsenergie, entsteht ein low-spin-Komplex mit großer LFSE.

5.4.6.4 Termdiagramme, Elektronenspektren

Bei der bisherigen Darstellung der Ligandenfeldtheorie wurde angenommen, daß das Ligandenfeld stark gegenüber der Elektronenwechselwirkung zwischen den einzelnen d-Elektronen ist. Dadurch wird die Russel-Saunders-Kopplung (zum Verständnis dieses Abschnitts ist die Kenntnis von Abschn. 5.1.3 erforderlich), die in isolierten

Atomen oder Ionen auftritt, zerstört. Man betrachtet daher die Aufspaltung eines d-Einelektronenzustandes – der im freien Ion fünffach entartet ist – im Feld der Liganden. Die Besetzung der Einelektronenzustände erfolgt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips. Diese Darstellung wird als *Methode des starken Feldes* bezeichnet.

Bei der *Methode des schwachen Feldes* wird angenommen, daß das Ligandenfeld so schwach ist, daß es die Kopplung der Elektronen nicht verhindert. *Die* durch die Kopplung entstandenen *Russel-Saunders-Terme werden* aber *durch das Ligandenfeld „gestört". Die Störung verursacht* eine energetische Anhebung und *eine Aufspaltung der RS-Terme.* Die Anzahl der Spaltterme und ihre Bezeichnung folgt aus der Gruppentheorie. Hier kann nur kurz ihr Gebrauch besprochen werden. Außerdem soll nur ein oktaedrisches Ligandenfeld berücksichtigt werden. Die Aufspaltung der RS-Terme im oktaedrischen Feld ist in der Tabelle 5.8 angegeben.

Tabelle 5.8 Aufspaltung der Russel-Saunders-Terme im oktaedrischen Ligandenfeld

Russel-Saunders-Terme	Spaltterme im oktaedrischen Ligandenfeld Anzahl	Bezeichnung	Bahnentartungsgrad
S	1	A_{1g}	1
P	1	T_{1g}	3
D	2	E_g T_{2g}	2 3
F	3	A_{2g} T_{1g} T_{2g}	1 3 3
G	4	A_{1g} E_g T_{1g} T_{2g}	1 2 3 3

(Für Einelektronenzustände werden kleine Buchstaben verwendet, z. B. e, t_{2g}, für Mehrelektronenzustände große Buchstaben E, T_{2g}; g (gerade) kennzeichnet Zustände, die wie bei oktaedrischen Komplexen ein Symmetriezentrum besitzen).

Die Aufspaltung der RS-Grundterme im oktaedrischen Feld führt für die Elektronenkonfigurationen d^1 bis d^9 zu den in der Abb. 5.33a dargestellten Termdiagrammen.

Bei einem vollständigen Termdiagramm ist nicht nur die Aufspaltung des Grundterms, sondern auch die der angeregten Terme zu berücksichtigen. Als Beispiel ist in der Abb. 5.34 das Termschema der d^2-Konfiguration dargestellt.

Für alle Diagramme gilt:

Die Spaltdiagramme besitzen die gleiche Spinmultiplizität wie die Terme des freien Ions, aus denen sie hervorgehen.

Die Summe der Bahnentartungsgrade der Spaltterme ist gleich dem Bahnentartungsgrad des Terms des freien Ions, aus dem sie hervorgehen.

Terme mit identischen Bezeichnungen überschneiden sich nicht.

Bei Termen, die allein vorkommen, ändert sich die Energie linear mit der Ligandenfeldstärke.

Für Terme mit identischer Bezeichnung ist eine Termwechselwirkung zu berücksichtigen. Sie führt zu einer Abstoßung der Terme, daher zeigen diese Terme gekrümmte Kurven.

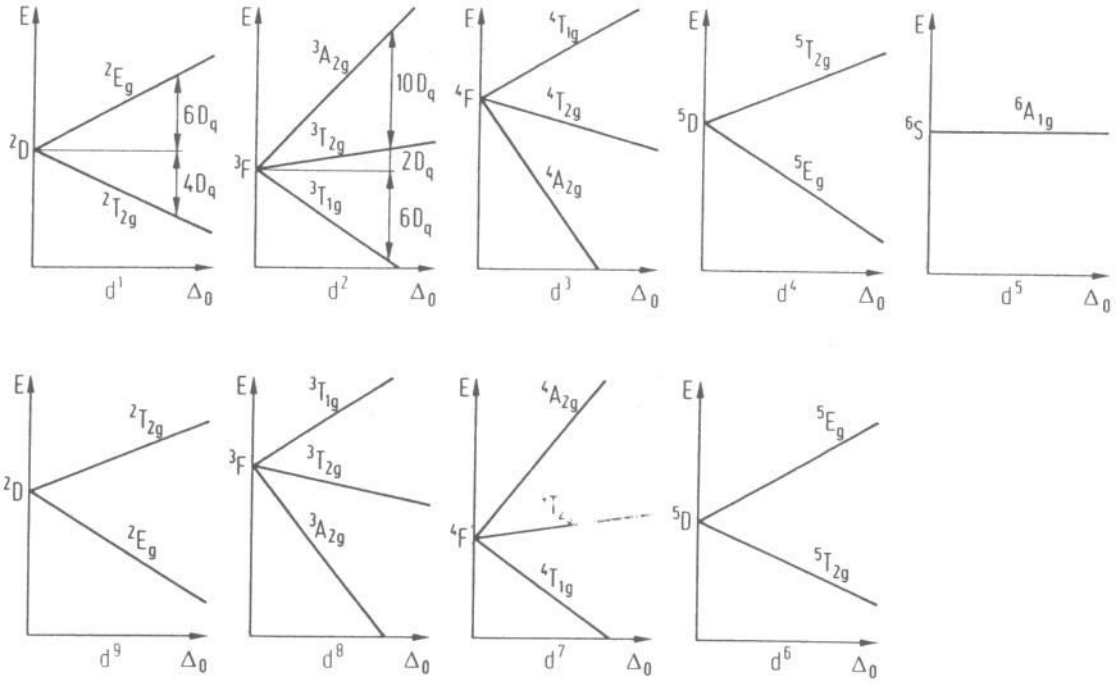


Abbildung 5.33a Termdiagramme der RS-Terme für die Elektronenkonfigurationen von d^1 bis d^9 im oktaedrischen Ligandenfeld. Für die Spaltterme gilt der Schwerpunktsatz. Das Termschema eines Systems mit (10-*n*)-Elektronen ist gleich einem System mit *n* Löchern in der d-Schale (Loch-Formalismus). Die Löcher besitzen das magnetische Moment und die Ladung von Positronen. Das Termschema des Systems mit *n* Elektronen erhält man durch Umkehrung der Energie des Termschemas für *n* Löcher. Das Termschema eines d^9-Ions entspricht also dem eines d^1-Ions mit vertauschter Reihenfolge der Terme. Entsprechend ist d^2 invers zu d^8, d^3 zu d^7 und d^4 zu d^6.

In der Abb. 5.33b ist die Korrelation der Spaltterme mit den Elektronenkonfigurationen der Einelektronenzustände für das oktaedrische Ligandenfeld dargestellt. Aus den vollständigen Korrelationsdiagrammen geht hervor, daß unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkungen aus den Einelektronenzuständen (Methode des starken Feldes) dasselbe Termschema entsteht wie aus den Spalttermen der RS-Terme bei Berücksichtigung der Termwechselwirkung (Methode des schwachen Feldes).

Termdiagramme eignen sich zur Voraussage oder Deutung von Elektronenspektren. Auf Grund der Auswahlregeln sind nur Übergänge zwischen Termen gleicher Spinmultiplizität erlaubt. Treten spinverbotene Übergänge zwischen Termen verschiedener Spinmultiplizität auf, so sind ihre Intensitäten um mehrere Größenordnungen schwächer als die spinerlaubten.

Es sollen die Konfigurationen d^2 und d^6 besprochen werden.

Für das d^2-Ion sind drei Übergänge zu erwarten (vgl. Abb. 5.34). Aus dem Termschema können die Bandenlagen berechnet werden.

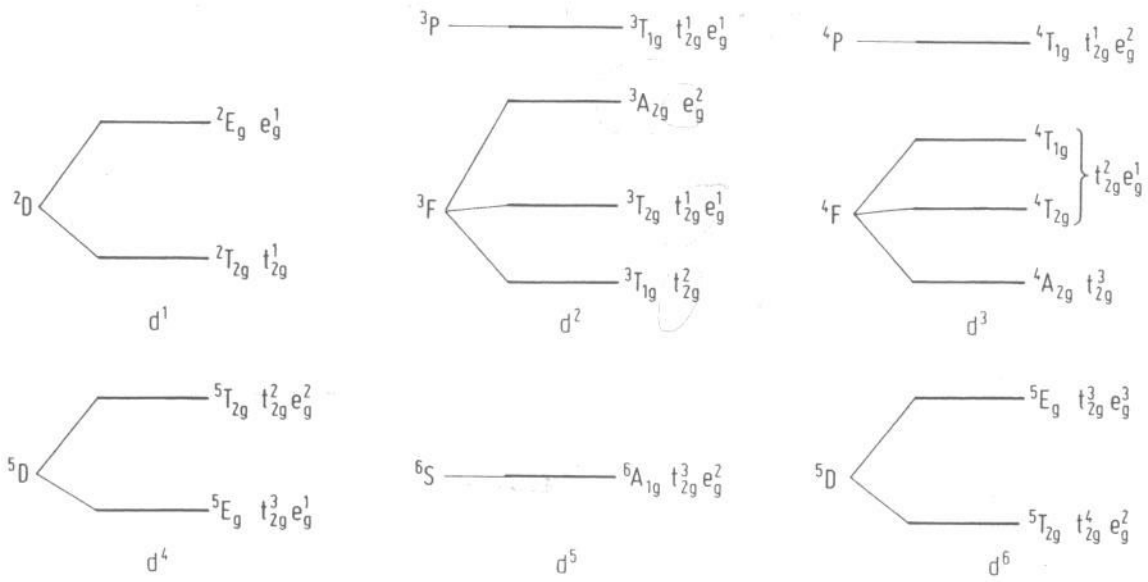


Abbildung 5.33b Korrelation der RS-Spaltterme und der Elektronenkonfigurationen der Einelektronenzustände im oktaedrischen Ligandenfeld. Berücksichtigt sind nur high-spin-Zustände, also Terme mit gleicher Spinmultiplizität.

Beispiel d^1: Bei der Konfiguration t_{2g}^1 kann sich das Elektron in 3 Orbitalen aufhalten (Entartung 3), bei der Konfiguration e_g^1 nur in 2 Orbitalen (Entartung 2). Dies entspricht den Spalttermen $^2T_{2g}$ und ^2E_g.

Beispiel d^5: Bei der Konfiguration $t_{2g}^3 e_g^2$ sind 5 Elektronen in 5 Orbitalen (Entartung 1), dies entspricht dem Term $^6A_{1g}$.

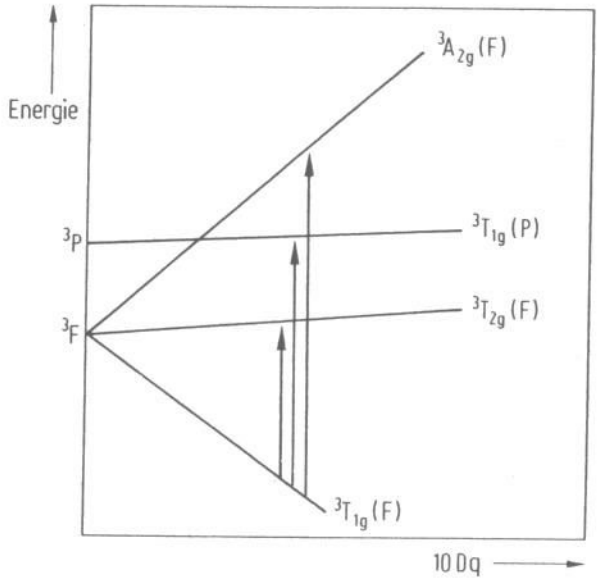


Abbildung 5.34 a) Termdiagramm der d^2-Konfiguration im oktaedrischen Ligandenfeld.

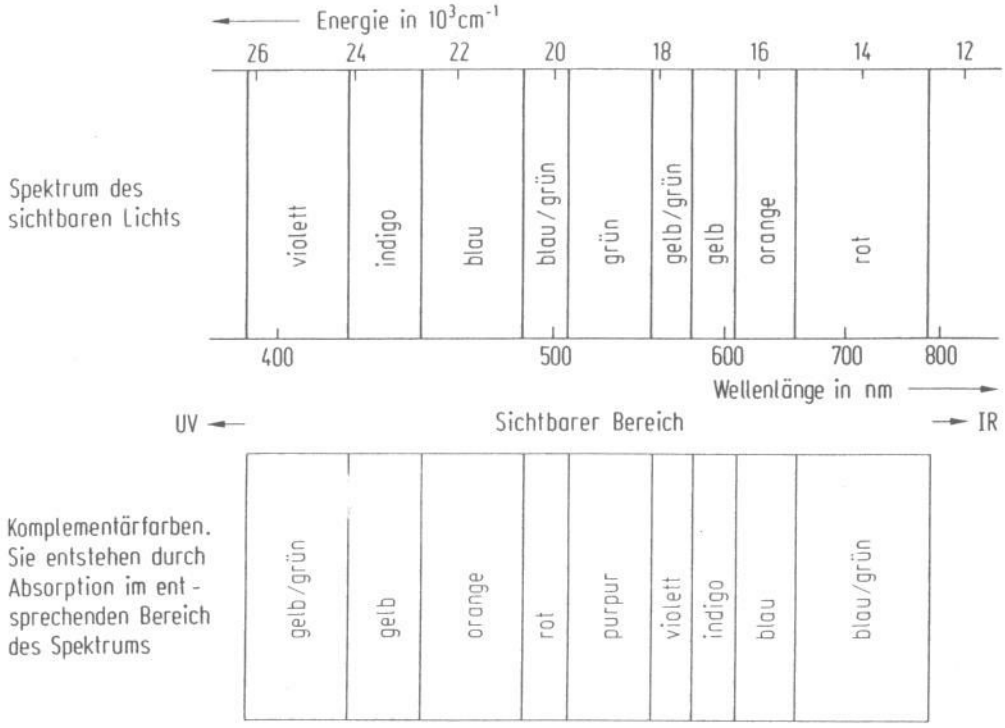


Abbildung 5.34 b) Wellenlänge in nm und Energie in cm^{-1} des sichtbaren Spektrums. $10^3\ cm^{-1}$ entsprechen 11,96 kJ/mol.

Beispiel $[V(H_2O)_6]^{3+}$:

Übergang		Energiewerte der $[V(H_2O)_6]^{3+}$-Banden in cm^{-1}	
		beobachtet	berechnet mit $10\ Dq = 21\,500\ cm^{-1}$
$^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)$	8 Dq	17000	17300
$^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$		25000	25500
$^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3A_{2g}(F)$	18 Dq	38000	38600

Das Termdiagramm der d^6-Konfiguration ist in der Abb. 5.35 wiedergegeben. Bei schwachen Ligandenfeldern ist der $^5T_{2g}$-Term der Grundterm. Die Spinmultiplizität $2S + 1 = 5$ entspricht einer high-spin-Konfiguration mit 4 ungepaarten Elektronen ($S = 2$). Mit wachsender Ligandenfeldstärke nimmt die Energie des $^1A_{1g}$-Terms stärker ab als die Energie des $^5T_{2g}$-Terms. Bei einer bestimmten Ligandenfeldstärke schneiden sich beide Terme. Bei starken Ligandenfeldern ist dann der $^1A_{1g}$-Term der Grundterm. Die Spinmultiplizität $2S + 1 = 1$ bedeutet eine low-spin-Konfiguration ($S = 0$). Wir erwarten für beide Konfigurationen verschiedene Spektren. (Abb. 5.35): für die high-spin-Konfiguration den Übergang $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, also eine Bande, für die low-spin-Konfiguration zwei Banden mit den Übergängen $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ und $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$.

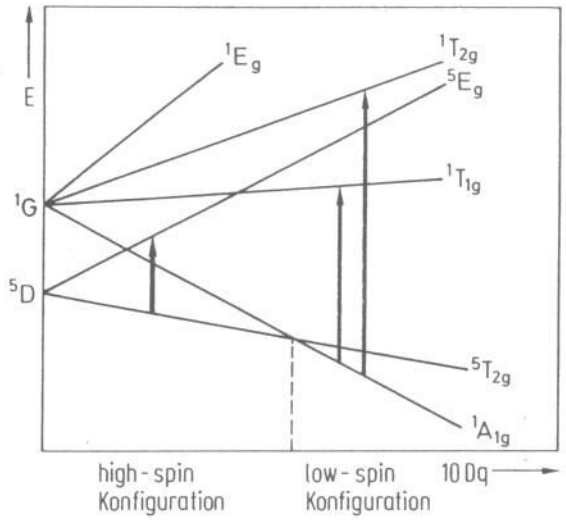


Abbildung 5.35 Schematischer Ausschnitt aus dem Termdiagramm der d^6-Konfiguration im oktaedrischen Ligandenfeld.

Für die high-spin-Komplexe $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ und $[CoF_6]^{3-}$ beobachtet man tatsächlich eine Bande, für die low-spin-Komplexe $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ und $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ werden zwei Banden gefunden.

Im Termdiagramm des d^2-Ions ist bei allen Ligandenfeldstärken der $^3T_{1g}$-Term der energetisch stabilste, also immer eine high-spin-Konfiguration vorhanden (vgl. Abschn. 5.4.6.1).

5.4.7 Molekülorbitaltheorie von Komplexen

Im Abschn. 2.2.12 sahen wir, daß man Molekülorbitale durch Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO-Näherung) erhält. *Bei Komplexen müssen die Atomorbitale des Zentralatoms mit denen der Liganden kombiniert werden.* Welche Orbitale auf Grund ihrer Symmetrieeigenschaften kombiniert werden können, läßt sich mit Hilfe der Gruppentheorie ableiten. Wir wollen hier die möglichen Linearkombinationen bildlich darstellen und uns auf oktaedrische Komplexe beschränken.

Zunächst sollen nur *Komplexe mit σ-Bindungen zwischen dem Zentralion und den Liganden* berücksichtigt werden. Zur σ-Bindung geeignet sind diejenigen Orbitale des Metallions, deren größte Elektronendichte in der Bindungsrichtung Metall-Ligand liegt. Dies sind: s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$. Jeder Ligand besitzt ein σ-Orbital. Es gibt sechs Linearkombinationen zwischen den Liganden- und den Metallorbitalen, die zu sechs bindenden und zu sechs antibindenden Molekülorbitalen führen. Sie sind in der Abb. 5.36 dargestellt, das zugehörige Energieniveaudiagramm in der Abb. 5.37.

Betrachten wir als Beispiele die beiden Komplexe $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ und $[FeF_6]^{3-}$. Wir müssen alle Elektronen der Valenzorbitale abzählen. Jeder Ligand steuert zwei Elektronen bei, also stammen von den Liganden insgesamt 12 Elektronen. Ti^{3+} hat

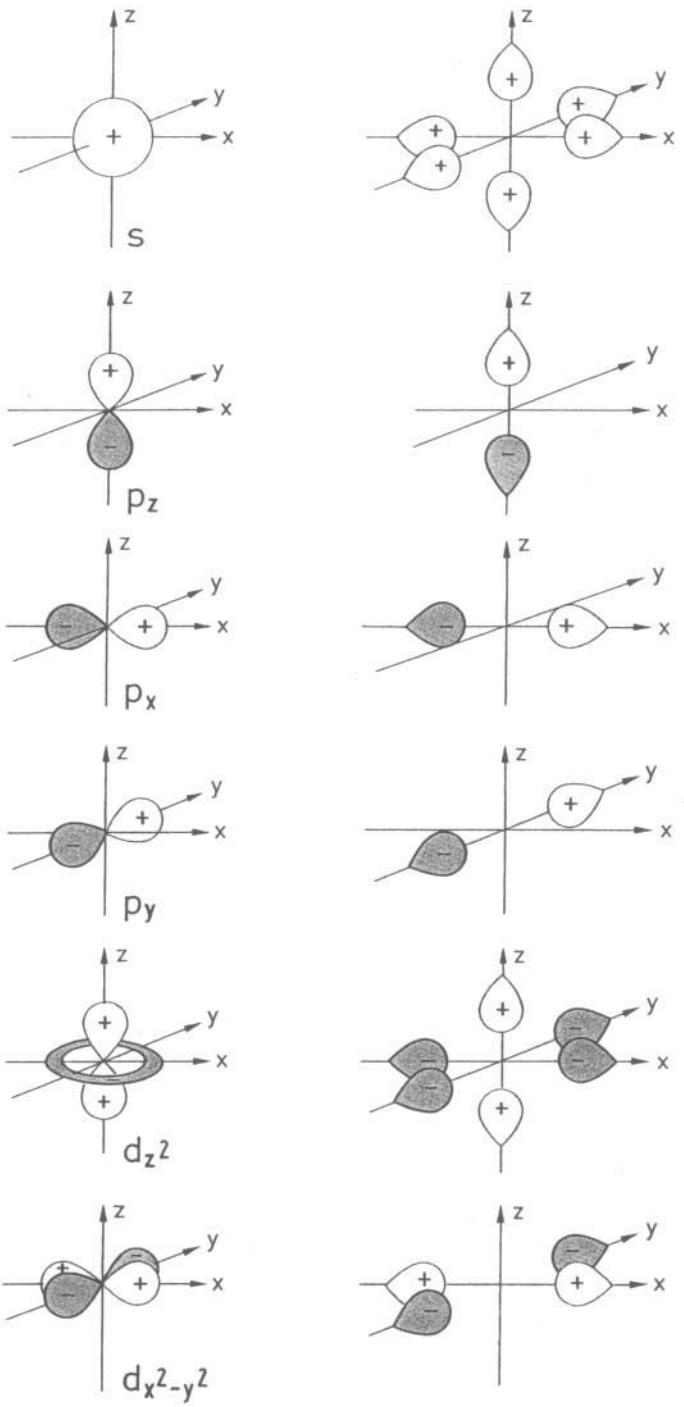


Abbildung 5.36 Kombinationen von Ligandenorbitalen mit den σ-Orbitalen des Zentralions. Dargestellt ist die Addition, die zur Bildung der bindenden MOs führt. Bei der Subtraktion, die zur Bildung der antibindenden MOs führt, müssen die Vorzeichen der Liganden umgekehrt werden.

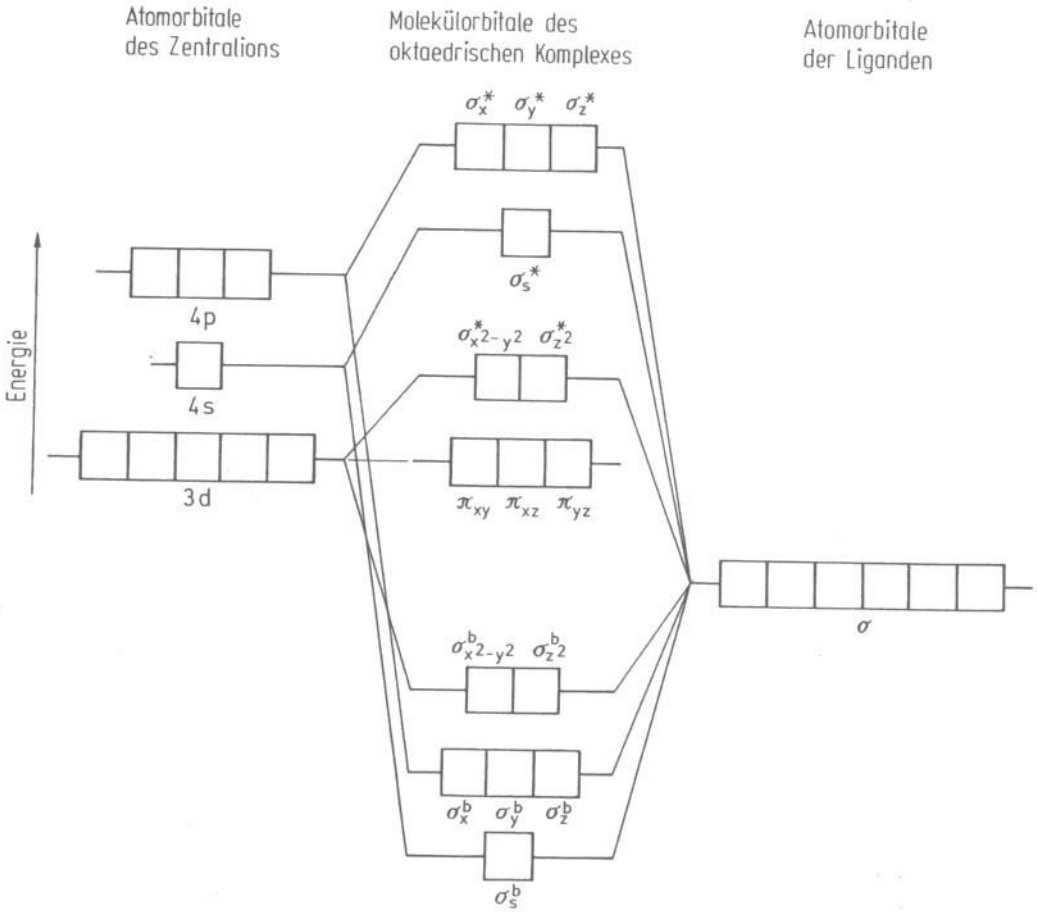


Abbildung 5.37 Energieniveaudiagramm eines oktaedrischen Komplexes. Es sind nur σ-Bindungen berücksichtigt. Die Orbitale d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} sind nur für π-Bindungen geeignet. Ihre energetische Lage ist daher unverändert. Die Orbitale p_x, p_y, p_z und $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} bilden jeweils einen Satz äquivalenter MOs, die energetisch entartet sind.

die Konfiguration $3d^1$. Der Grundzustand von $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ist also

$$(\sigma_s^b)^2(\sigma_{x,y,z}^b)^6(\sigma_{x^2-y^2,z^2}^b)^4(\pi_{xy,yz,xz})^1$$

Fe^{3+} hat die Konfiguration d^5 und $[FeF_6]^{3-}$ den Grundzustand

$$(\sigma_s^b)^2(\sigma_{x,y,z}^b)^6(\sigma_{x^2-y^2,z^2}^b)^4(\pi_{xy,xz,yz})^3(\sigma_{x^2-y^2,z^2}^*)^2$$

Diese Ergebnisse entsprechen denen der Ligandenfeldtheorie.

Die antibindenden Orbitale haben Metallcharakter und Elektronen in diesen Orbitalen sind vorwiegend „Metallelektronen". In den nichtbindenden Orbitalen sind die Elektronen reine Metallelektronen (solange diese Orbitale nicht an π-Bindungen beteiligt sind). Die MOs π_{xy}, π_{xz}, π_{yz} entsprechen den t_{2g}-Orbitalen, die MOs $\sigma_{x^2-y^2}^*$, $\sigma_{z^2}^*$ den e_g-Orbitalen im oktaedrischen Ligandenfeld (vgl. Abb. 5.22). Ihr Abstand entspricht der Ligandenfeldaufspaltung Δ und ist auch hier maßgebend dafür, ob ein high-spin- oder ein low-spin-Komplex entsteht.

Die d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale sind zu π-Bindungen befähigt (Abb. 5.38). Die Li-

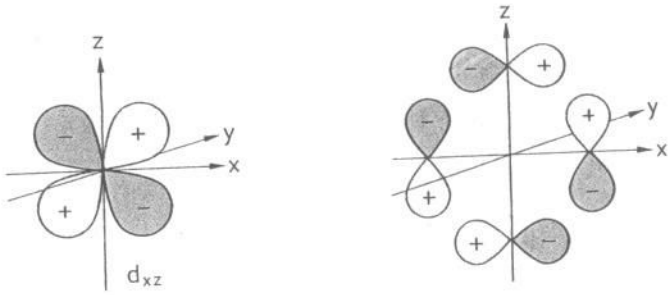


Abbildung 5.38 Durch Linearkombination des d_{xz}-Orbitals mit vier p-Orbitalen der Liganden erhält man ein π-Molekülorbital. Äquivalente Kombinationen gibt es für das d_{xy}- und das d_{yz}-Orbital.

ganden-π-Orbitale können wi[illegible] bei Cl^- p-Orbitale sein oder wie bei mehratom[illegible]gen Liganden, z. B. CO oder $C[illegible]$, bindende π-Orbitale π^b oder antibindende π-Orbitale π* (vgl. Abb. 2.69). Bei *Komplexen mit π-Bindung* können zwei Grenzfälle unterschieden werden.

In einem Grenzfall sind die Liganden-π-Orbitale besetzt und besitzen eine niedrigere Energie als die dπ-Orbitale der Metallionen. Ein Ausschnitt aus dem Energieniveaudiagramm ist in der Abb. 5.39 dargestellt. Im bindenden π-Molekülorbital wird Ladung vom Liganden zum Metall übertragen. Wir nennen diese Bindung daher *dative π-Bindung Ligand → Metall*. Die π-Orbitale des Metalls werden destabilisiert und gehen in schwach antibindende MOs über. Diese Art der π-Bindung *verkleinert* Δ.

Beim anderen Grenzfall sind die Liganden-π-Orbitale unbesetzt, ihre Energie liegt oberhalb der der π-Metallorbitale. Ein Ausschnitt aus dem Energieniveaudiagramm ist in der Abb. 5.40 dargestellt. Die dπ-Elektronen der Metallionen werden durch die

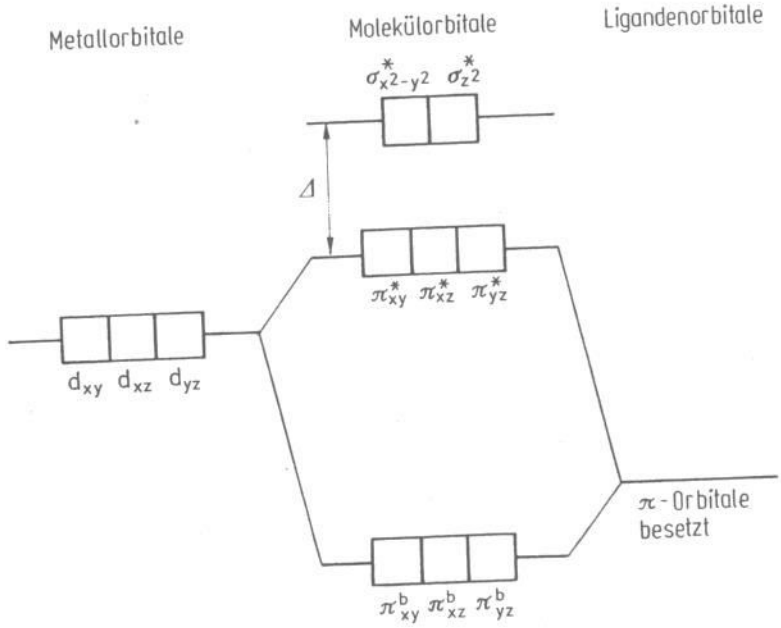


Abbildung 5.39 Dative π-Bindung L → Me

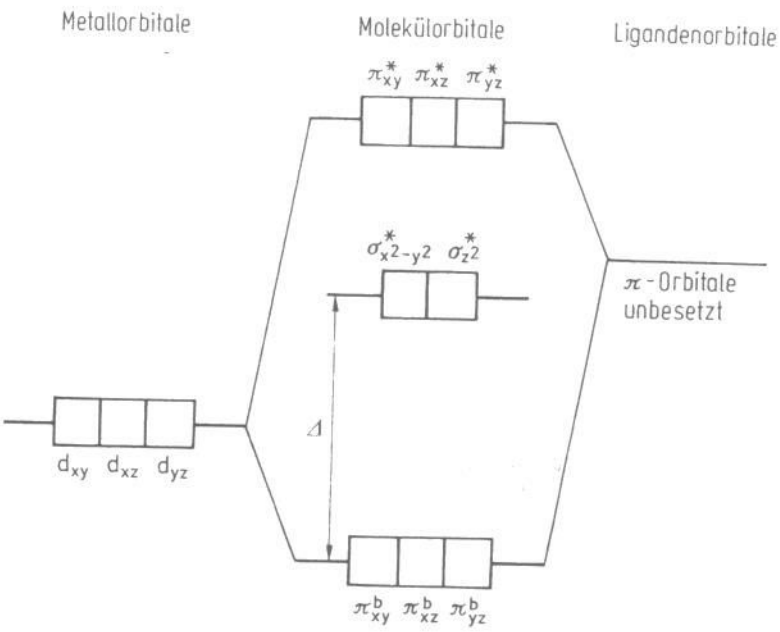


Abbildung 5.40 Dative π-Bindung Me → L

π-Bindung stabilisiert, sie erhalten etwas Ligandencharakter. Es wird also Elektronendichte vom Metall entfernt. Wir nennen diese Bindung daher *dative π-Bindung Metall → Ligand*, sie *vergrößert* Δ.

Die spektrochemische Reihe der Liganden (vgl. Abschn. 5.4.6) ist mit der Fähigkeit der Liganden korreliert, π-Bindungen zu bilden. Reine σ-Donatoren sind NH_3 und NR_3. Schwache π-Donatoren sind OH^- und F^-. Gute π-Donatoren wie Cl^-, Br^-, I^- sind zu starken π-Bindungen L → Me befähigt und verursachen kleine Aufspaltungen. *Gute Akzeptorliganden wie CO und CN^- sind zu starken π-Bindungen Me → L befähigt und verursachen große Aufspaltungen.*

Die zweiatomigen Liganden CO und CN^- besitzen besetzte π^b- und leere π^*-Orbitale (vgl. S. 150). Sie können daher sowohl π-Bindungen L → Me als auch Me → L ausbilden. Letztere wird auch als *Rückbindung* bezeichnet. σ-Bindung und π-Rückbindung sind synergetisch (zusammenwirkend). Je stärker die σ-Bindung ist, um so mehr Elektronendichte wird am Metallion konzentriert, dies verstärkt die Tendenz zur Rückbindung. Eine starke Rückbindung zieht Elektronen vom Metall ab und verstärkt wiederum die σ-Bindung. Die Rückbindung stabilisiert die dπ-Molekülorbitale, die σ-Bindung destabilisiert die $\sigma^*_{x^2-y^2}$- und die $\sigma^*_{z^2}$-Orbitale. Je stärker beide Bindungen sind, um so größer ist Δ. Die Rückbindung ist für die Stabilität der Cyanokomplexe und der Carbonyle (vgl. Abschn. 5.5) wichtig.

5.4.8 Charge-Transfer-Spektren

Bei vielen Komplexen ist die Ursache der Farbigkeit eine Charge-Transfer-Absorption. *Durch Absorption eines Lichtquants wird Elektronenladung innerhalb eines Kom-*

plexes übertragen. Die Charge-Transfer(CT)-Absorptionen können innerhalb oder außerhalb des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums liegen. Die CT-Banden *sind meist intensiv und breit.* Man kann Elektronenübertragung vom Ligand zum Metall, vom Metall zum Ligand und zwischen Metallatomen unterscheiden.

Übergang $L \rightarrow M$. Ein Elektron wird aus einem besetzten Molekülorbital des Liganden in ein niedrig liegendes, unbesetztes oder teilweise besetztes Molekülorbital des Metallatoms angeregt. Bei den intensiv rot gefärbten Thiocyanatoeisen(III)-Komplexen (vgl. Abschn. 5.16.5.1) erfolgt eine Elektronenübertragung vom SCN-Liganden zum Fe(III). Diese Übertragung läßt sich so beschreiben als wäre Fe(III)(d^5) zu Fe(II)(d^6) reduziert und ein SCN-Ligand zu einem SCN-Radikal oxidiert worden. Die große Intensität der Banden beruht auf der gleichen Symmetrie des Elektronendonator- und des Elektronenakzeptor-Orbitals. Symmetrieerlaubte Übergänge überwiegen bei CT-Absorptionen.

Die intensive violette Farbe des MnO_4^--Ions beruht auf dem Elektronenübergang von den Sauerstoffliganden zum Mn(VII). ReO_4^- ist farblos, da die Bande im UV liegt. Auch die Farben der tetraedrischen Ionen CrO_4^{2-}(gelb), MnO_4^{2-}(grün), MnO_4^{3-}(blau) und FeO_4^{2-}(rot) kommen durch CT-Absorptionen zustande.

Übergang $M \rightarrow M$. Intensive Farben treten bei Verbindungen auf, die Metallatome in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthalten. Ein bekanntes Beispiel ist Berlinerblau $\overset{+3}{Fe}_4[\overset{+2}{Fe}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ (vgl. Abschn. 5.16.5.1), bei dem durch gelbes Licht der Übergang eines d-Elektrons vom low-spin-Fe(II) zum high-spin-Fe(III) erfolgt.

Übergang $M \rightarrow L$. Aus einem am Metall lokalisierten, besetzten MO (z. B. aus einem besetzten d-Orbital) erfolgt eine Elektronenanregung in ein energetisch höher gelegenes leeres MO mit Ligandencharakter (z. B. in ein π^*-Orbital gleicher Symmetrie). Dies ist bei Komplexen mit CO-, CN^-- und aromatischen Amin-Liganden (Phenantrolin, Bipyridil) der Fall. Die intensiv rote Farbe des Komplexes $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ entsteht durch Elektronenübergang vom low-spin-Fe(II) in ein leeres Ligandenorbital. Ebenfalls rot gefärbt ist der Komplex $[Fe(phen)_3]^{2+}$ (Ferroin).

5.5 Metallcarbonyle

Die Übergangsmetalle besitzen die charakteristische Fähigkeit, mit vielen neutralen Molekülen Komplexe zu bilden. Dazu gehören Kohlenstoffmonooxid, Isocyanide, substituierte Phosphane und Arsane, Stickstoffmonooxid, Pyridin, 1,10-Phenantrolin. Diese Liganden besitzen unbesetzte Orbitale, die zu einer π-Bindung Metall $\rightarrow$ Ligand befähigt sind (vgl. S. 690). Es sind π-Akzeptorliganden. *Der wichtigste π-Akzeptorligand ist Kohlenstoffmonooxid CO.*

Verbindungen von Metallen mit CO heißen Carbonyle. Das erste Carbonyl, das Tetracarbonylnickel $Ni(CO)_4$, wurde bereits 1890 entdeckt. Heute sind von den mei-

5.11 Die Lanthanoide

5.11.1 Gruppeneigenschaften

Als Lanthanoide (Ln) bezeichnet man die Elemente Lanthan bis Lutetium, also Lanthan und die folgenden 14 Elemente (Tabelle 5.9). Alle Lanthanoide sind Metalle. Für Scandium, Yttrium und die Lanthanoide ist der Begriff Seltenerdmetalle gebräuchlich.

Bei den Lanthanoiden werden die 4f-Niveaus besetzt, die N-Schale wird auf die Maximalzahl von 32 Elektronen aufgefüllt. Da die 6s-, 5d- und 4f-Niveaus sehr ähnliche Energien haben, ist die Auffüllung unregelmäßig. Die Elektronenkonfigurationen sind in der Tabelle 5.9 angegeben. Sie zeigen die Bevorzugung der halbgefüllten ($4f^7$) und der vollständig aufgefüllten ($4f^{14}$) 4f-Unterschale.

Tabelle 5.9 Elektronenkonfigurationen der Lanthanoide (Ln)

Ordnungszahl Z	Name	Symbol	Elektronenkonfiguration Atom	Ion Ln^{3+}	Grundterm der Ln^{3+}-Ionen[1]
57	Lanthan	La	$5d^1 6s^2$	[Xe]	$^1S_0$
58	Cer	Ce	$4f^2 6s^2$	$4f^1$	$^2F_{5/2}$
59	Praseodym	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^2$	$^3H_4$
60	Neodym	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^3$	$^4I_{9/2}$
61	Promethium	Pm	$4f^5 6s^2$	$4f^4$	$^5I_4$
62	Samarium	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^5$	$^6H_{5/2}$
63	Europium	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^6$	$^7F_0$
64	Gadolinium	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	$^8S_{7/2}$
65	Terbium	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^8$	$^7F_6$
66	Dysprosium	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9$	$^6H_{15/2}$
67	Holmium	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$	$^5I_8$
68	Erbium	Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
69	Thulium	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$	$^3H_6$
70	Ytterbium	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
71	Lutetium	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	$^1S_0$

[1] Die Grundterme der Atome sind in der Tabelle 2, Anhang 2 angegeben.

Da bei den Lanthanoiden die drittäußerste Schale aufgefüllt wird, ändert ein neu hinzukommendes Elektron die Eigenschaften wenig, und die Lanthanoide sind daher untereinander sehr ähnlich. Alle Lanthanoide kommen in der Oxidationsstufe +3 vor. Die Elektronenkonfigurationen der Ln^{3+}-Ionen enthält die Tabelle 5.9. Da die Ln^{3+}-Ionen ähnliche Radien wie Sc^{3+} und insbesondere Y^{3+} haben, besteht weitgehende chemische Verwandschaft zwischen den Elementen der 3. Nebengruppe und den Lanthanoiden. Die kristallchemische Verwandtschaft führt zu einer mineralogischen Vergesellschaftung (vgl. S. 752). Promethium ist radioaktiv und kommt in der Natur nur in Spuren vor. Es wird künstlich hergestellt.