



LIGANDENFELDTHEORIE (= KRISTALLFELDTHEORIE)

WAS ist das?

- beschreibt Wechselwirkung der Liganden mit den d - Elektronen des Zentralatoms

WOZU dient sie?

- Um Aussagen über physikalische / chemische Eigenschaften von Komplexen machen zu können

WIE geht man vor?

- Konvention: die Achsen des Koordinatensystems werden so gewählt, dass die z-Achse senkrecht zur x-y-Ebene orientiert ist

- Grundlage: aufgrund der Wechselwirkungen mit den Liganden erfolgt eine energetische Aufspaltung der entarteten d- Zustände

OKTAEDRISCHES FELD:

- d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ werden infolge größerer Wechselwirkungen auf höheres Energieniveau angehoben (e_g -Orbitale)

- d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} werden aufgrund geringerer Wechselwirkungen in ihrer Energie abgesenkt (t_{2g} -Orbitale)

- die d-Elektronen werden unter Berücksichtigung der Hund'schen Regel auf die Orbitale verteilt

- bei 1-3, bzw. 8-10 Elektronen ergibt sich jeweils nur **eine** Möglichkeit der Besetzung

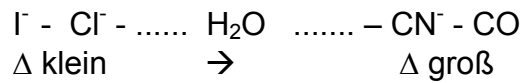
- bei 4-7 d-Elektronen ergeben sich **zwei** Möglichkeiten;

es konkurrieren die **Spinpaarungsenergie** (Abstoßung der Elektronen trotz antiparallelem Spin) und die **Kristallfeldaufspaltung** (= $10Dq$ oder Δ)

GRÖSSE DER KRISTALLFELDAUFSPALTUNG

- Abschätzung von Δ anhand

a) **Spektrochemische Reihe**



b) Δ nimmt mit steigender **Oxidationszahl des Zentralatoms** zu ($\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$)

MAGNETISMUS

- bei der Beurteilung des Magnetismus ist die Anzahl der ungepaarten Elektronen wichtig

- ein oder mehrere ungepaarte Elektronen: paramagnetisch
- *nur* gepaarte Elektronen: diamagnetisch

FARBIGKEIT

- Elektron können durch Zufuhr von Energie in Form von Licht energetisch angehoben werden

- es erfolgt die Absorption einer bestimmten Wellenlängen

- der untersuchte Stoff erscheint dann in der komplementären Farbe

- der Betrag der zugeführten Energie entspricht der Kristallfeldaufspaltung, d.h. der Energie, die aufgebracht werden muss, um das d-Elektron vom t_{2g} auf e_g anzuheben

FRAGEN

- 1) a) Beschreiben Sie die Elektronenkonfiguration folgender Komplexe:
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
b) Welche Art von Magnetismus erwarten Sie für diese Komplexe
- 2) Welche Anionen bewirken prinzipiell eine eher größere, welche eine eher kleinere Kristallfeldaufspaltung? (wichtige Vertreter)
- 3) Für welche Elektronenkonfigurationen von Übergangsmetallionen gibt es nur eine mögliche Anordnung der Elektronen im oktaedrischen Ligandenfeld?